

**N° d'ordre 3139**

# **THESE**

**présentée à**

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

**pour obtenir le titre de**

**DOCTEUR**

**Mention : STRUCTURE ET DYNAMIQUE DES SYSTEMES REACTIFS**

**présentée par**

**Yann BATONNEAU**

**Ingénieur ENSCPB**

**APPROCHE PHYSICO-CHIMIQUE DES POLLUTIONS  
ATMOSPHERIQUES ENGENDREES PAR LA PRODUCTION  
PYROMETALLURGIQUE DE PLOMB ET DE ZINC**

**Soutenue le 10 juillet 2002 devant la commission d'examen :**

|                          |                   |
|--------------------------|-------------------|
| <b>M. M. DELHAYE</b>     | <b>Président</b>  |
| <b>M. J. J. EHRHARDT</b> | <b>Rapporteur</b> |
| <b>M. C. SOURISSEAU</b>  | <b>Rapporteur</b> |
| <b>Mme. F. HAHN</b>      | <b>Examineur</b>  |
| <b>M. J. P. HUVENNE</b>  | <b>Examineur</b>  |
| <b>M. C. BREMARD</b>     | <b>Examineur</b>  |
| <b>M. J. C. MERLIN</b>   | <b>Examineur</b>  |

**A mes chers parents, à mes sœurs,**

**A mes maîtres,**

***Pour Isabelle,***

*La simple observation d'une, deux ou trois images,  
Vaut parfois bien autant qu'un discours de cent pages...*

## Remerciements

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, CNRS, UMR 8516). Je tiens à exprimer mes remerciements à monsieur D. BOUGEARD, Directeur de Recherches au CNRS, pour m'avoir accueilli au sein du LASIR. Je le remercie également pour les critiques constructives ainsi que pour les réflexions qu'il a suscitées lors de discussions.*

*Cette étude a été menée sous la codirection de messieurs C. BREMARD, Directeur de Recherches au CNRS et J. C. MERLIN, Professeur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir accordé leur confiance, pour leur disponibilité, leurs encouragements, pour m'avoir fait profiter de leur culture scientifique et pour m'avoir fait bénéficier de leurs connaissances.*

*Je tiens à remercier chaleureusement monsieur M. DELHAYE, Professeur émérite de l'USTL au LASIR, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Je tiens également à lui témoigner ma reconnaissance pour les discussions enrichissantes sur la spectroscopie Raman ainsi que pour le prêt de quelques documents personnels à la lecture desquels j'ai pu suivre l'évolution de cette technique depuis plusieurs décennies.*

*Que monsieur C. SOURISSEAU, Directeur de Recherche au CNRS au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de Talence, et monsieur J. J. EHRHARDT, Directeur de Recherche au CNRS au Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement de Villers les Nancy, trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour avoir manifesté de l'intérêt pour ce travail en me faisant l'honneur de le juger.*

*J'exprime ma profonde gratitude à madame F. HAHN, Chargée de recherches au CNRS au Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique de Poitiers, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter l'examen de ce manuscrit.*

*Je suis très reconnaissant à monsieur J. P. HUVENNE, Professeur à l'USTL, pour avoir accepté l'examen de ce manuscrit. Je tiens à le remercier pour m'avoir permis d'accéder au programme d'analyses multivariées au début de ce travail. Je tiens enfin à le remercier tout particulièrement de m'avoir présenté au Dr. W. WINDIG car cette entrevue aura été des plus enrichissantes et aura marqué le commencement d'une collaboration fructueuse.*

*Je suis des plus reconnaissants à monsieur J. LAUREYNS, Ingénieur de Recherches au CNRS pour m'avoir tout appris sur l'utilisation et les réglages des microsondes Raman, transmis sa culture Ramanistique et instrumentale sans réserve avec une patience et un calme invariables.*

*Je remercie très sincèrement madame E. PERDRIX, du laboratoire Chimie de l'Environnement de l'Ecole des Mines de Douai pour la mise à disposition de l'armoire de prélèvement et de l'impacteur. Sa disponibilité et sa gentillesse ont facilité les échanges de résultats et auront contribué à l'avancée rapide et efficace du travail. Je tiens à remercier ici A. MINGUY et F. SUCHAUD pour les différents résultats et échanges que nous eûmes lors de leurs stages de formation à l'Ecole des Mines de Douai.*



*Je remercie monsieur DEROUET de Métaleurop pour sa coopération et pour avoir accepté de nous fournir les échantillons sans lesquels l'accomplissement de ce travail n'aurait pas pu être possible.*

*Je remercie madame S. SOBANSKA, Chargée de Recherches au CNRS, pour m'avoir « passé le témoin » avec tant de sollicitude à la fin de sa thèse.*

*Je suis reconnaissant à A. et D. LE MAGUER, respectivement Maître de conférences à l'USTL et Ingénieur de Recherches à l'ENSCL, pour les mesures en Castaing qui furent riches d'enseignements ainsi que pour les efforts considérables auxquels ils durent consentir pour multiplier des manipulations en peu de temps.*

*J'adresse un remerciement très amical à L. GENGEMBRE, Ingénieur de Recherches au CNRS, avec qui je passai plusieurs après-midi devant l'Escalab (et plusieurs dimanches sur les routes à vélo) à découvrir la puissance de cette méthode d'analyse qu'est l'XPS.*

*Je ne saurais oublier de remercier très amicalement A. MOISSETTE, Maître de conférences à l'USTL, notamment pour la fructueuse collaboration qu'aura été la nôtre.*

*Je remercie J. P. CORNARD, Maître de conférences à l'USTL, pour avoir toujours accepté de répondre à mes questions en instrumentation notamment.*

*Je remercie également L. BURYLO du LCPS pour l'accès au D-5000 et pour les mesures de DRX, sans oublier N. DJELAL pour l'accès au MEB.*

*Je remercie le Dr. A. DELAHAYE et le Professeur J. M. TARASCON de l'université Jules Verne d'Amiens pour les échantillons d'oxosulfates de plomb qu'ils m'ont fourni.*

*Je ne pourrais oublier tout le personnel du LASIR, notamment Cyrille et Christian, sans oublier Chantal ni les chercheurs, enseignants-chercheurs, ingénieurs, techniciens ainsi que mes collègues thésards et DEA, puissent-ils trouver ici l'expression de toute mon amitié.*

*Enfin, j'attribue ici une mention spéciale à Isabelle qui m'a côtoyé tout au long de ce travail, traversant à mes côtés les vicissitudes de la destinée de cette tâche.*

# SOMMAIRE

# SOMMAIRE

|                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| INTRODUCTION GENERALE                                                           | 1  |
| <br>CHAPITRE I: MATERIELS ET METHODES D'ANALYSES, DE PRELEVEMENTS               |    |
| <hr/>                                                                           |    |
| I. DESCRIPTION DE LA SOURCE EMETTRICE DES POLLUANTS                             | 5  |
| I.1. L'unité de production de plomb                                             | 7  |
| I.1.1. Les matières premières                                                   | 7  |
| I.1.2. Le procédé                                                               | 8  |
| I.2. L'unité de production de zinc et de plomb                                  | 10 |
| I.2.1. Les matières premières                                                   | 10 |
| I.2.2. Le procédé                                                               | 10 |
| II. DESCRIPTION ET ECHANTILLONNAGE DES PRELEVEMENTS                             | 14 |
| II.1. Prélèvements de stocks situés en extérieur dans l'enceinte du site        | 14 |
| II.1.1. Minerais et matières premières                                          | 14 |
| II.1.2. Déchets                                                                 | 14 |
| II.2. Poussières issues de la production du plomb et du zinc                    | 15 |
| II.3. Prélèvements des particules atmosphériques                                | 15 |
| II.3.1. Localisation du site de prélèvement                                     | 15 |
| II.3.2. Le dispositif de prélèvement                                            | 16 |
| II.3.2.1. L'armoire ventilée, sa tête de prélèvement et le système d'aspiration | 16 |
| II.3.2.2. Modes de collection des particules                                    | 17 |
| a. Filtration en ligne                                                          | 17 |
| b. Impaction en cascade                                                         | 18 |
| III. NATURE ET ORIGINE DES COMPOSES DE REFERENCE                                | 20 |
| III.1. Composés de référence contenant du plomb                                 | 20 |
| III.2. Composés de référence contenant du zinc                                  | 21 |
| III.3. Composés de référence contenant du fer                                   | 21 |
| III.4. Composés de référence contenant du calcium                               | 22 |
| III.5. Autres composés de référence                                             | 22 |

|                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| IV. APPAREILLAGES ET TECHNIQUES D'ANALYSE                                                                             | 23 |
| IV.1. Analyses élémentaires massiques des poussières prélevées sur le site industriel                                 | 23 |
| IV.2. Analyse des phases cristallisées par diffraction des rayons X (DRX)                                             | 23 |
| IV.3. Analyse de surface des particules par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (SPX)               | 24 |
| IV.3.1. Principe de la méthode                                                                                        | 24 |
| IV.3.2. Appareillage utilisé et traitement des données                                                                | 26 |
| IV.4. Microanalyse élémentaire par microsonde électronique en dispersion en longueurs d'onde (microsonde de Castaing) | 27 |
| IV.4.1. Principe de la méthode                                                                                        | 28 |
| IV.4.2. Appareillage utilisé                                                                                          | 30 |
| IV.5. La microspectrométrie Raman confocale                                                                           | 31 |
| IV.5.1. Apports de la technique                                                                                       | 31 |
| IV.5.2. Description de l'appareil                                                                                     | 32 |
| IV.5.2.1. Source excitatrice de la diffusion Raman                                                                    | 33 |
| IV.5.2.2. Le filtre Notch                                                                                             | 36 |
| IV.5.2.3. Le trou confocal                                                                                            | 38 |
| IV.5.2.4. Le spectromètre                                                                                             | 42 |
| IV.5.2.5. Le détecteur                                                                                                | 44 |
| IV.5.2.6. Le microscope et sa platine à déplacement micrométrique                                                     | 46 |
| IV.5.2.7. Acquisition et traitement des données                                                                       | 47 |
| IV.5.2.8. Dispositif automatisé de focalisation du faisceau.                                                          | 48 |
| IV.5.3. Traitement des images à partir du logiciel fourni par le constructeur.                                        | 51 |
| IV.5.3.1. Obtention d'images Raman par intégration de l'intensité sur un intervalle spectral                          | 52 |
| IV.5.3.2. Obtention d'images Raman par décomposition de spectres modèles                                              | 52 |
| IV.5.3.3. Limites de ces méthodes                                                                                     | 53 |
| BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I                                                                                           | 54 |

## CHAPITRE II : ADAPTATION DE LA METHODE SIMPLISMA A L'IMAGERIE RAMAN

---

|                                                  |    |
|--------------------------------------------------|----|
| I. PRESENTATION GENERALE DE LA METHODE SIMPLISMA | 57 |
|--------------------------------------------------|----|

|                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.1. Utilité de la méthode SIMPLISMA                                                           | 58 |
| I.2. SIMPLISMA, Etude bibliographique                                                          | 59 |
| I.2.1. Origines de la méthode SIMPLISMA                                                        | 59 |
| I.2.2. Fondements de la méthode SIMPLISMA                                                      | 60 |
| I.2.3. Domaines d'applications de la méthode SIMPLISMA.                                        | 61 |
| II. APPLICATION DE METHODES D'ANALYSES MULTIVARIEES A L'IMAGERIE.                              | 64 |
| III. PRESENTATION DE LA METHODE SIMPLISMA                                                      | 66 |
| III.1. But de la méthode                                                                       | 66 |
| III.1.1. Formulation mathématique                                                              | 66 |
| III.1.2. Les différentes étapes de la résolution mathématique                                  | 67 |
| III.2. Concept de variable pure                                                                | 71 |
| III.3. Quantification de la pureté et sélection des variables pures                            | 72 |
| III.3.1. Etablissement du premier spectre de pureté                                            | 72 |
| III.3.2. Méthode de calcul pour la détermination des variables pures suivantes                 | 78 |
| III.3.3. Remarque concernant la variable pure                                                  | 81 |
| III.4. Outils de diagnostic fournis par SIMPLISMA                                              | 81 |
| III.4.1. Le spectre de déviation standard corrigé                                              | 81 |
| III.4.2. Le signal d'intensité totale (SIT)                                                    | 82 |
| III.4.3. Le résidu                                                                             | 82 |
| III.5. Utilisation de la dérivation seconde                                                    | 83 |
| IV. DEVELOPPEMENT ET ADAPTATION DE SIMPLISMA AUX EXPERIENCES D'IMAGERIE                        | 88 |
| IV.1. Formulation du besoin - Etablissement de l'objectif                                      | 88 |
| IV.2. Mise en œuvre de la synthèse d'images à partir de données fournies par SIMPLISMA         | 89 |
| IV.2.1. Mise en forme des données spectroscopiques pour l'analyse SIMPLISMA                    | 90 |
| IV.2.2. Génération de l'image Raman de la répartition spatiale des composés purs identifiés    | 91 |
| IV.2.3. Superposition des cartographies ?                                                      | 94 |
| IV.2.4. Traitement des images reconstituées à partir des contributions calculées par SIMPLISMA | 96 |

|                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| IV.2.5. Exemple de mise en image des contributions calculées par SIMPLISMA                                | 98  |
| IV.2.6. Limites de la méthode SIMPLISMA                                                                   | 101 |
| V. MODIFICATIONS DE L'APPROCHE SIMPLISMA                                                                  | 106 |
| V.1. Présentation de la modification                                                                      | 106 |
| V.1.1. Analyse de données simulées de mélanges d'un spectre de raie et d'un fond par la méthode SIMPLISMA | 106 |
| V.1.1.1. Résolution à partir des données conventionnelles                                                 | 107 |
| V.1.1.2. Résolution à partir des données deux fois dérivées                                               | 109 |
| V.1.2. Mise au point de la modification de l'algorithme                                                   | 110 |
| V.2. Application de la modification à des données expérimentales                                          | 114 |
| BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II                                                                              | 118 |

## CHAPITRE III : ETUDES PRELIMINAIRES PAR MICROSCOPTEOMETRIE RAMAN

---

|                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. EFFETS DE POLARISATION                                                                  | 127 |
| I.1. Introduction                                                                          | 127 |
| I.2. Analyse de spectres Raman de cristallites d'un même composé par la méthode SIMPLISMA. | 129 |
| I.2.1. Structure cristalline et dénombrement des modes de vibration actifs en Raman        | 131 |
| I.2.1.1. Anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ )                                                     | 131 |
| I.2.1.2. Calcite ( $\text{CaCO}_3$ )                                                       | 133 |
| I.2.1.3. Gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )                               | 133 |
| I.2.1.4. Sulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )                               | 134 |
| I.2.2. Microspectrométrie Raman polarisée des cristaux                                     | 134 |
| I.2.3. Le signal de fond                                                                   | 140 |
| I.3. Présentation des résultats                                                            | 141 |
| I.3.1. Anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ )                                                       | 141 |
| I.3.2. $\text{CaCO}_3$ (Calcite)                                                           | 147 |
| I.3.2.1. Poudres fines                                                                     | 147 |
| I.3.2.2. Cristallites de dimensions plus grandes                                           | 148 |
| I.3.2.3. Gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )                               | 153 |
| I.3.2.4. Sulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )                               | 156 |

|                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------|-----|
| I.4. Discussion des résultats                                      | 158 |
| I.5. Conclusion                                                    | 160 |
| II. ANALYSE DU SULFURE DE PLOMB PAR MICROSPÉCTROMÉTRIE RAMAN       | 162 |
| II.1. Introduction                                                 | 162 |
| II.2. Etude par spectroscopie Raman de la galène                   | 163 |
| II.2.1. Structure cristalline et propriétés vibrationnelles de PbS | 163 |
| II.2.2. Spectre Raman de la galène                                 | 164 |
| II.3. Photodégradation de la galène                                | 167 |
| II.3.1. Microspectrométrie Raman                                   | 167 |
| II.3.2. Imagerie Raman                                             | 171 |
| II.3.3. Processus chimiques                                        | 174 |
| II.4. Conclusion                                                   | 178 |
| BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III                                      | 179 |

## CHAPITRE IV : CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA SOURCE D'ÉMISSION

---

|                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. INTRODUCTION                                                                | 185 |
| II. ANALYSES ÉLÉMENTAIRES GLOBALES DES EFFLUENTS DE L'USINE                    | 186 |
| II.1. Unité de production de plomb                                             | 186 |
| II.1.1. Poussières de l'atelier de grillage                                    | 186 |
| II.1.2. Poussières du haut-fourneau (atelier four)                             | 187 |
| II.2. Unité de production de plomb et de zinc                                  | 190 |
| II.2.1. Poussières de l'atelier de grillage (évacuation)                       | 191 |
| II.2.2. Poussières de l'atelier de grillage (recyclage)                        | 191 |
| II.2.3. Poussières de l'atelier four                                           | 192 |
| III. CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE DES PHOTOÉLECTRONS INDUITS PAR RAYONS X | 195 |
| III.1. Unité de production de plomb                                            | 195 |
| III.1.1. Poussières de l'atelier de grillage                                   | 195 |
| III.1.2. Poussières de l'atelier four                                          | 196 |

|                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| III.2. Unité de production de plomb et de zinc                                             | 199 |
| III.2.1. Poussières de l'atelier de grillage (évacuation)                                  | 199 |
| III.2.2. Poussières du filtre de l'atelier de grillage (recyclage)                         | 200 |
| III.2.3. Poussières du haut-fourneau (atelier four)                                        | 202 |
| III.3. Comparaison de la répartition des éléments en masse et en surface                   | 204 |
| III.3.1. Unité de production de plomb                                                      | 205 |
| III.3.1.1. Poussières du filtre de l'atelier de grillage                                   | 205 |
| III.3.1.2. Poussières de l'atelier four                                                    | 206 |
| III.3.2. Unité de production de plomb et de zinc                                           | 207 |
| III.3.2.1. Poussières de l'atelier de grillage (évacuation)                                | 207 |
| III.3.2.2. Poussières du filtre de l'atelier de grillage (recyclage)                       | 209 |
| III.3.2.3. Poussières de l'atelier four                                                    | 210 |
| IV. ANALYSES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DES POUSSIÈRES DE L'UNITÉ DE FABRICATION DE ZINC | 211 |
| V. MICROANALYSES ET IMAGERIES DES ÉLÉMENTS                                                 | 212 |
| V.1. Poussières de l'atelier grillage (évacuation)                                         | 212 |
| V.2. Poussières de l'atelier de grillage (recyclage)                                       | 214 |
| VI. MICROANALYSES MOLECULAIRES PAR MICROSCOPÉTRIE RAMAN                                    | 217 |
| VI.1. Les minerais                                                                         | 217 |
| VI.1.1. Minerai mixte bolivien                                                             | 217 |
| VI.1.2. Minerai mixte BMS                                                                  | 221 |
| VI.2. Les déchets et agents fondants                                                       | 225 |
| VI.2.1. Battitures                                                                         | 225 |
| VI.2.2. Pyrite verte                                                                       | 229 |
| VI.3. Effluents des procédés                                                               | 233 |
| VI.3.1. Unité de production de plomb                                                       | 233 |
| VI.3.1.1. Poussières de l'atelier de grillage                                              | 233 |
| VI.3.1.2. Poussières de l'atelier four                                                     | 237 |
| VI.3.2. Unité de production de plomb et de zinc                                            | 241 |
| VI.3.2.1. Poussières de l'atelier de grillage (évacuation)                                 | 241 |
| VI.3.2.2. Poussières de l'atelier de grillage (récupération)                               | 245 |
| VI.3.2.3. Poussières de l'atelier four                                                     | 248 |
| VII. CONCLUSION                                                                            | 250 |
| BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV                                                               | 253 |



## CHAPITRE V : CARACTERISATION DES PARTICULES ATMOSPHERIQUES

---

|                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. INTRODUCTION                                                                                                      | 257 |
| II. ANALYSE DES PRELEVEMENTS PAR FILTRATION EN LIGNE                                                                 | 257 |
| II.1. Analyse par Spectroscopie des Photoélectrons induites par rayons X                                             | 257 |
| II.1.1. Contexte bibliographique                                                                                     | 257 |
| II.1.2. Analyse semi-quantitative des filtres prélevés                                                               | 258 |
| II.2. Microanalyse élémentaire par microsonde électronique                                                           | 261 |
| II.3. Microanalyse moléculaire par microspectrométrie Raman                                                          | 264 |
| III. ANALYSE DES PRELEVEMENTS PAR IMPACTION                                                                          | 266 |
| III.1. Microanalyse moléculaire par microspectrométrie Raman                                                         | 266 |
| III.1.1. Analyse de particules prélevées à l'étage 5                                                                 | 266 |
| III.1.1.1. Description et analyses des résultats d'une expérience d'imagerie Raman réalisée sur plusieurs particules | 266 |
| III.1.1.2. Les cristaux obtenus à partir de $\text{CaCO}_3$ solide dans $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1M.             | 270 |
| III.2. Analyses élémentaire et moléculaire combinées                                                                 | 272 |
| III.2.1. Analyse de particules prélevées à l'étage 4                                                                 | 272 |
| III.3. Microanalyse élémentaire par microsonde électronique                                                          | 277 |
| IV. CONCLUSIONS                                                                                                      | 280 |
| BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V                                                                                          | 282 |
| CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES                                                                                  | 285 |

# INTRODUCTION GENERALE

Le conseil régional Nord-Pas de Calais, en concertation avec le Ministère Français de la Recherche et l'Union Européenne, a mis en place un Programme de Recherches Concertées (PRC) « Environnement et activités humaines » comprenant trois volets (volet 1 : Etude d'un secteur pollué par les métaux ; volet 2 : Hydrogéologie ; volet 3 : socio-économie) afin d'étudier l'impact des activités humaines du secteur sur l'environnement.

Dans le cadre du volet 1 du PRC, des recherches ont été entreprises pour évaluer l'état de la contamination d'un secteur pollué par les métaux (plomb, zinc et cadmium). Le Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, en collaboration avec le département chimie et environnement de l'Ecole des Mines de Douai, a été chargé d'étudier les caractéristiques physico-chimiques des aérosols industriels encore émis aujourd'hui afin de mieux connaître la source principale par voie aérienne de la pollution par les métaux du secteur concerné. La source de pollution étudiée est le site de l'usine Métaleurop (ME) situé à Noyelles-Godault dans le Pas de Calais qui produit du plomb et du zinc par un procédé pyrométallurgique. La quantification et la spéciation des émissions de métaux par l'usine ainsi que les retombées dans le voisinage immédiat ont été l'objet d'un rapport à la région Nord-Pas de Calais et à l'Union Européenne en janvier 2002.<sup>1</sup> Ce rapport contient une partie importante du travail effectué dans cette thèse qui a été soutenue par le Centre National de la Recherche Scientifique et la région Nord-Pas de Calais.

Une étude bibliographique met en évidence une prise de conscience au niveau mondial de l'impact des activités de fonderies de plomb et de zinc sur les sols, la flore, la faune et sur la santé humaine. Des travaux récents en relation avec les activités métallurgiques passées et actuelles de métaux non ferreux en France, Belgique, Allemagne, Etats-Unis, Canada, Australie et Chine sont publiés dans le domaine de la chimie,<sup>2, 3, 4</sup> de la géochimie,<sup>5</sup> la biologie<sup>6</sup> et la santé.<sup>7</sup>

Un des objectifs majeurs dans les disciplines chimique et géochimique est la quantification et la spéciation des métaux dans les sols et sédiments des secteurs pollués. Ces pollutions des sols sont pour la plupart issues de retombées locales voire régionales des poussières émises par les fonderies et transmises par voie aérienne. Les améliorations des procédés et la pose de filtres ont considérablement réduit les émissions actuelles dans l'atmosphère qui restent toutefois la source principale de pollution des sols par le plomb, le zinc et le cadmium au voisinage des fonderies depuis l'abandon des additifs au plomb dans les carburants automobiles. Aujourd'hui, il existe peu de travaux sur la chimie

## Introduction générale

---

atmosphérique d'aérosols de pollution par les métaux, surtout à l'échelle de l'aérosol individuel.

Les particules émises par les activités pyrométallurgiques ont des tailles inférieures à 10  $\mu\text{m}$  qui peuvent permettre leur inhalation directe dans le système respiratoire humain. La toxicité potentielle des espèces métalliques (Pb, Zn, Cd, ...) contenues dans les particules dépend beaucoup de leur spéciation. De même, la chimie atmosphérique subie par les particules dans leur parcours aérien va conditionner leur toxicité à la retombée à la surface du sol. Il est ainsi indéniable que la connaissance de la spéciation des métaux devrait permettre une bonne prévision de l'adsorption dans les sols et leur biodisponibilité par les feuilles des végétaux présents.

Le parcours aérien dépend, entre autres paramètres, de la taille des aérosols de pollution. Ces aérosols sont les vecteurs des pollutions par les métaux aux niveaux local, régional voire mondial. Ils constituent un maillon important du parcours des métaux dans l'environnement qu'il importe de connaître.

Le travail confié consiste à identifier et à caractériser des espèces chimiques contenues dans les poussières issues des divers procédés d'une fonderie primaire de plomb et de zinc utilisant des procédés pyrométallurgiques. Un état aussi complet que possible de la nature, taille, etc. des poussières susceptibles de contribuer à la pollution par des aérosols devrait permettre d'évaluer les processus de chimie atmosphérique avant leurs retombées. Les échantillons sont issus de différents ateliers de l'usine Métaleurop de Noyelles-Godault dans le Pas de Calais. Ils ont été prélevés avec le concours des services de l'usine et en concertation avec l'Ecole des Mines de Douai. Ces échantillons sont représentatifs des effluents susceptibles d'être rejetés dans l'atmosphère et soumis aux conditions atmosphériques. Dans leur parcours aérien, ils sont susceptibles de subir des transformations physico-chimiques qui ne seront pas sans conséquences sur leur immobilisation potentielle dans les sols ou sur leur transfert vers d'autres compartiments de l'environnement jusqu'à l'homme.

Le premier chapitre expose un bref résumé des procédés industriels de pyrométallurgie du plomb et du zinc conduisant aux effluents atmosphériques. Après la description des méthodes de prélèvements des échantillons, les techniques expérimentales pour les études globale et individuelle des poussières à l'émission et des aérosols à la retombée sont présentées.

L'adaptation d'une méthode d'analyse multivariée des informations expérimentales obtenues par microspectrométrie Raman à l'identification et à la répartition des espèces métalliques dans les aérosols est présentée dans le chapitre II. Une modification de cette méthode y est en outre présentée puis testée.

Le chapitre III présente les possibilités qu'offre le traitement multivarié introduit dans le chapitre précédent de discriminer les spectres Raman de poudres et de microcristaux ainsi que les implications physico-chimiques fondamentales dans l'étude des poussières et des aérosols.

Dans le chapitre IV sont exposés les principaux résultats des études par analyses élémentaires et moléculaires des particules issues de différents ateliers de l'usine.

Enfin, quelques résultats majeurs des études des aérosols prélevés à 1 kilomètre de l'usine sous les vents dominants sont présentés dans le chapitre V. Les études à l'échelle de l'aérosol individuel sont privilégiées par combinaison de microanalyses et d'imagerie moléculaires avec des études de microanalyses et d'imageries élémentaires.

Les principales conclusions quant à la taille des aérosols et de leur chimie pendant leur parcours dans l'atmosphère sont comparées avec des résultats d'études sur les sols pollués du secteur, mais aussi avec des résultats publiés sur des sites équivalents en Europe, Amérique et Australie.

---

1 E. Perdrix, C. Brémard, Caractérisation des métaux polluants dans les poussières atmosphériques, Rapport de fin de contrat, Programme de Recherches Concertées, Environnement et Activités humaines, Etude d'un secteur pollué par les métaux, Janvier 2002.

2 J. Yang, D. E. Mosby, S. W. Casteel, R. W. Blanchar, Lead immobilization using phosphoric acid in a smelter-contaminated urban soil, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35 (17), 3553-9.

3 U. G. Gasser, W. J. Walker, R. A. Dahlgren, R. S. Borch, R. G. Burau, Lead release from smelter and mine waste impacted materials under simulated gastric conditions and relation to speciation, *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30 (3), 761-9.

4 W. P. Eckel, M. B. Rabinowitz, G. D. Foster, Investigation of unrecognized former secondary lead smelting sites: confirmation by historical sources and elemental ratios in soil, *Environ. Pollut.*, 2002, 117 (2), 273 –9.

5 J. E. Sonke, J. A. Hoogewerff, S. R. van der Laan, J. Vangronsveld, A chemical and mineralogical reconstruction of Zn-smelter emissions in the Kempen region (Belgium), based on organic pool sediment cores, *Sci. Total Environ.*, 2002, sous presse.

6 D. R. Roberts, A. C. Scheinost, D. L. Sparks, Zinc speciation in a smelter-contaminated soil profile using bulk and microspectroscopic techniques, *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36 (8), 1742-50.

7 A. Leroyer, D. Hemon, C. Nisse, G. Auque, M. Mazzuca, J. M. Haguenoer, Determinants of cadmium burden levels in a population of children living in the vicinity of nonferrous smelters, *Environ. Res.*, 2001, 87 (3), 147-59.

## CHAPITRE I

# MATERIELS ET METHODES D'ANALYSES, DE PRELEVEMENTS

## I. DESCRIPTION DE LA SOURCE EMETTRICE DES POLLUANTS

Cette première partie est issue d'un rapport de fin de contrat entre la région Nord-Pas de Calais, l'usine impliquée, l'Ecole des Mines de Douai et le LASIR dans le cadre du Programme de Recherches Concertées « Etude d'un secteur pollué par les métaux ». <sup>1</sup> Ce rapport est relatif à un travail mené en commun avec le Laboratoire de Chimie de l'Environnement de l'Ecole des Mines de Douai avec le concours de Métaleurop sur les zones de retombées, la quantité et la spéciation des poussières issues de l'usine Métaleurop.

Le site industriel sur lequel porte cette étude est une usine produisant du plomb et du zinc par voie pyrométallurgique. Elle est située à Noyelles-Godault (Pas-de-Calais) au nord-ouest de Douai. Une autre usine, située à 3,5 km de la précédente, à Auby, dans le département du Nord, produit du zinc par voie hydrométallurgique.

Ces deux sites sont à l'origine d'une pollution dite « historique » des sols causée par la retombée de poussières industrielles chargées en composés métalliques. Les teneurs en plomb et en zinc dans les sols de surface alentour peuvent atteindre quelques centaines à quelques milliers de ppm (mg d'élément par kg de sol sec). D'autres éléments potentiellement toxiques sont présents dans ces sols à des teneurs supérieures aux teneurs normales parmi lesquels Ag, As, Bi, Cd, Cu, Hg, In, Ni, Sb, Se, Sn et Tl. La corrélation de ces éléments au plomb et au zinc a été mise en évidence. <sup>2</sup>

Seules les sources d'émission du site de Noyelles-Godault furent étudiées car considérées comme contribuant majoritairement à la pollution actuelle par voie aérienne. En effet, comme l'indique la Figure 1, le site d'Auby émet environ 10 000 fois moins de plomb (Figure 1. a) et 70 fois moins de zinc (Figure 1. b) depuis le début des années 1990. Cette différence est due au choix, par cette usine, de l'option pour un procédé hydrométallurgique.

## Chapitre I : Matériels et méthodes d'analyses, de prélèvements

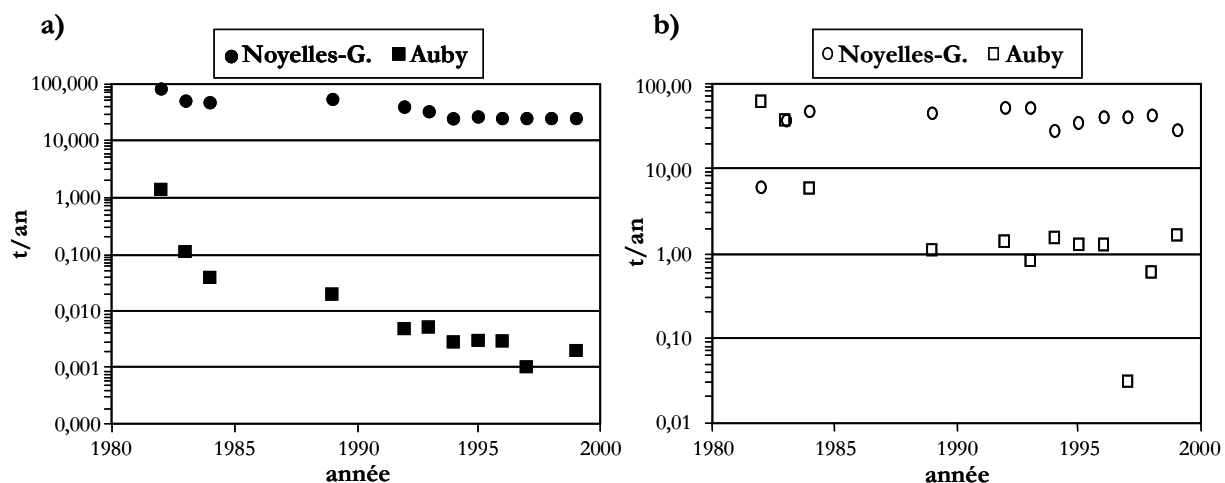


Figure 1. Emissions totales de plomb (a) et de zinc (b) des usines d'Auby et Noyelles-Godault entre 1980 et 2000. <sup>1</sup>

Le site de l'usine de Noyelles-Godault renferme pour l'essentiel deux procédés de production. Sur ce site sont en outre produits de l'acide sulfurique, du germanium et de l'indium. Le schéma synoptique de la Figure 2 donne un aperçu des procédés.

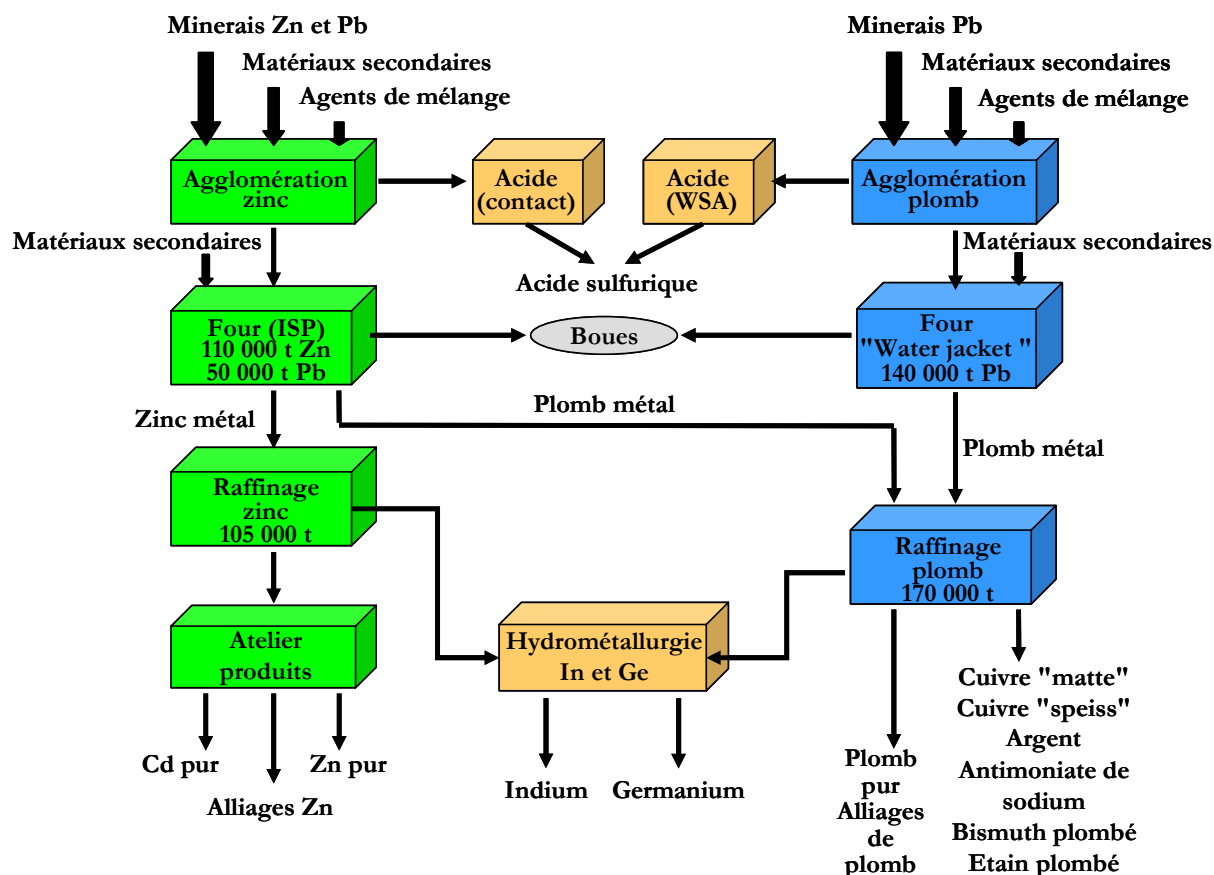


Figure 2. Schéma synoptique des procédés de production du site de Noyelles-Godault.

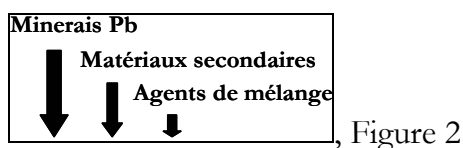


Dans les deux procédés, les matières premières sont agglomérées et subissent une oxydation. Une deuxième étape consiste à les réduire pour obtenir les métaux qui sont ensuite raffinés.

## I.1. L'unité de production de plomb

Comme indiqué sur la Figure 2, le plomb est fabriqué dans les deux principales unités, à savoir l'unité de production de plomb suivant un procédé classique utilisant un haut-fourneau et une autre unité de production de plomb et de zinc utilisant un procédé nommé « International Smelting Process » (ISP).

### I.1.1. Les matières premières



Les minerais de plomb utilisés proviennent de gisements divers : leur composition peut donc varier. Plusieurs minerais provenant de sources distinctes sont utilisés simultanément. Typiquement un minerai de plomb contient :

- 60 à 75 % de plomb (PbS essentiellement) ;
- 3 à 10 % de zinc (ZnS essentiellement) ;
- 0,5 à 1 % de cuivre (CuS essentiellement) ;
- 0,1 à 0,3 % de Bi, Cd, Sb, As, Sn, et divers autres éléments.

En plus des minerais, la charge contient :

- des fondants composés de silice, de calcaire et de fer ;
- des matières secondaires parmi lesquels les résidus d'électrolyse du zinc de l'usine d'Auby, des batteries au plomb broyées ;

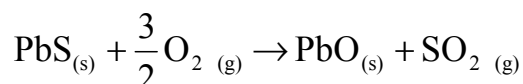
- des déchets recyclés : poussières provenant du grillage et boues de station d'épuration).

### I.1.2. Le procédé

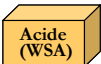
Le procédé comprend trois étapes principales :

a) , Figure 2.

Le grillage-agglomérant, au cours duquel le minerai est grillé à 800°C dans une machine de type Dwight Lloyd (grille à travers laquelle est soufflé de l'air enrichi en oxygène), selon la réaction :

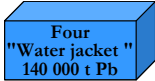


Le grillage produit l'aggloméré de plomb et des gaz de grillage contenant du dioxyde de soufre. Il convient alors de distinguer :

- les gaz riches, contenant 3% de SO<sub>2</sub>, qui sont filtrés par des électro-filtres puis envoyés vers l'unité de fabrication d'acide sulfurique (procédé WSA, utilisant une catalyse sur gaz humide suivie d'une condensation , Figure 2) ;

- les gaz de queue qui sont mélangés aux gaz riches ou envoyés sur un grand filtre Vibrair recevant les gaz de fusion.

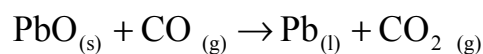
Les poussières récupérées sont recyclées au niveau de la préparation des charges.

b) , Figure 2.

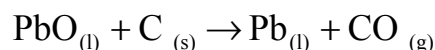
La réduction-fusion, qui a lieu dans un four à cuve « Water-jacket », sorte de haut-fourneau où l'aggloméré de plomb, obtenu lors du grillage, est mélangé à du coke pour être réduit. L'aggloméré de plomb et le coke sont alimentés à la partie supérieure du

## Chapitre I : Matériels et méthodes d'analyses, de prélèvements

four (150°C) et rencontrent les gaz chauds venant de la base du four. A 500°C se produit la réaction de réduction de l'oxyde de plomb :

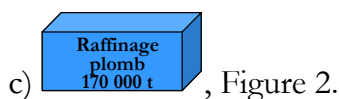


Les gaz sortent du gueulard à 380°C en moyenne tandis que le plomb s'écoule le long du four. Lorsque la température atteint 1000°C (en bas du four), la réduction est directe selon la réaction :



Plomb et scories coulent de façon continue dans un creuset situé à la base du four. Le plomb se sépare de la scorie par décantation (plomb en bas, scorie en haut) dans un avant-creuset. La scorie est grenillée à l'eau donnant un verre noir puis mise en décharge interne.

Les gaz et les poussières sont aspirés de la charge puis envoyés dans une tour de lavage. Ils passent par un électro-filtre avant d'être évacués par une haute cheminée.



Le raffinage, au cours duquel le plomb d'œuvre est débarrassé de ses impuretés dans l'ordre suivant : cuivre, étain, antimoine, arsenic, argent allié à l'or, zinc, bismuth.

Une première étape de raffinage du plomb d'œuvre se déroule en trois phases :

- le décuivrage primaire ;
- le désétamage visant à extraire la plus grande partie de l'étain ;
- le décuivrage secondaire à l'issue duquel le plomb d'œuvre ne contient plus que 100g de cuivre par tonne de plomb.

La deuxième étape (épuration ou harrissage) permet d'éliminer l'arsenic, l'antimoine (teneur résiduelle <100g/t) et le reste d'étain.

La troisième étape de désargentation par zincage permet de séparer l'argent doré (argent contenant de l'or).

## Chapitre I : Matériels et méthodes d'analyses, de prélèvements

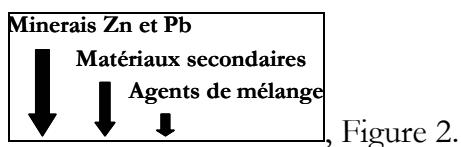
Une quatrième étape dite de dulcification consiste à extraire le zinc. Sa teneur résiduelle est alors de 150g/t.

Une dernière étape non systématique de débismuthage débarrasse le plomb du bismuth à hauteur de 50-150g/t.

### I.2. L'unité de production de zinc et de plomb

Comme indiqué sur la Figure 2, le zinc est fabriqué dans l'unité mixte de production de plomb et de zinc suivant un procédé nommé International Smelting Process (ISP).

#### I.2.1. Les matières premières

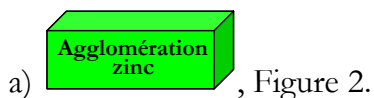


En plus des minerais, la charge contient :

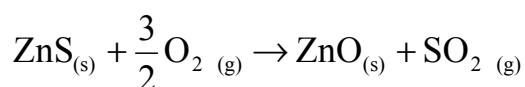
- des fondants composés de silice, de carbonate de calcium et d'oxyde de fer ;
- des matières secondaires constituées des résidus de galvanisation.

#### I.2.2. Le procédé

Similaire à celui de l'unité de production de plomb, trois étapes caractérisent ce procédé.



Le grillage produit l'aggloméré de zinc et des gaz de grillage selon la réaction :



La réaction est fortement exothermique mais nécessite une température de démarrage assez élevée d'environ 700°C. En effet, des réactions parasites conduisant au sulfate de zinc se produisent à température relativement basse (500 à 600°C). Ce sulfate

## Chapitre I : Matériels et méthodes d'analyses, de prélèvements

peut néanmoins se décomposer à partir de 900°C. Pratiquement, la température de grillage se situe entre 910 et 980°C.

Les gaz riches passent dans un laveur et un cyclone, puis sont envoyés vers l'unité de fabrication d'acide sulfurique (procédé classique par contact et absorption, Figure 3). Les gaz pauvres sont recyclés sous la grille. Les gaz de queue traversent un filtre à manches, avant d'être rejetés à l'atmosphère.

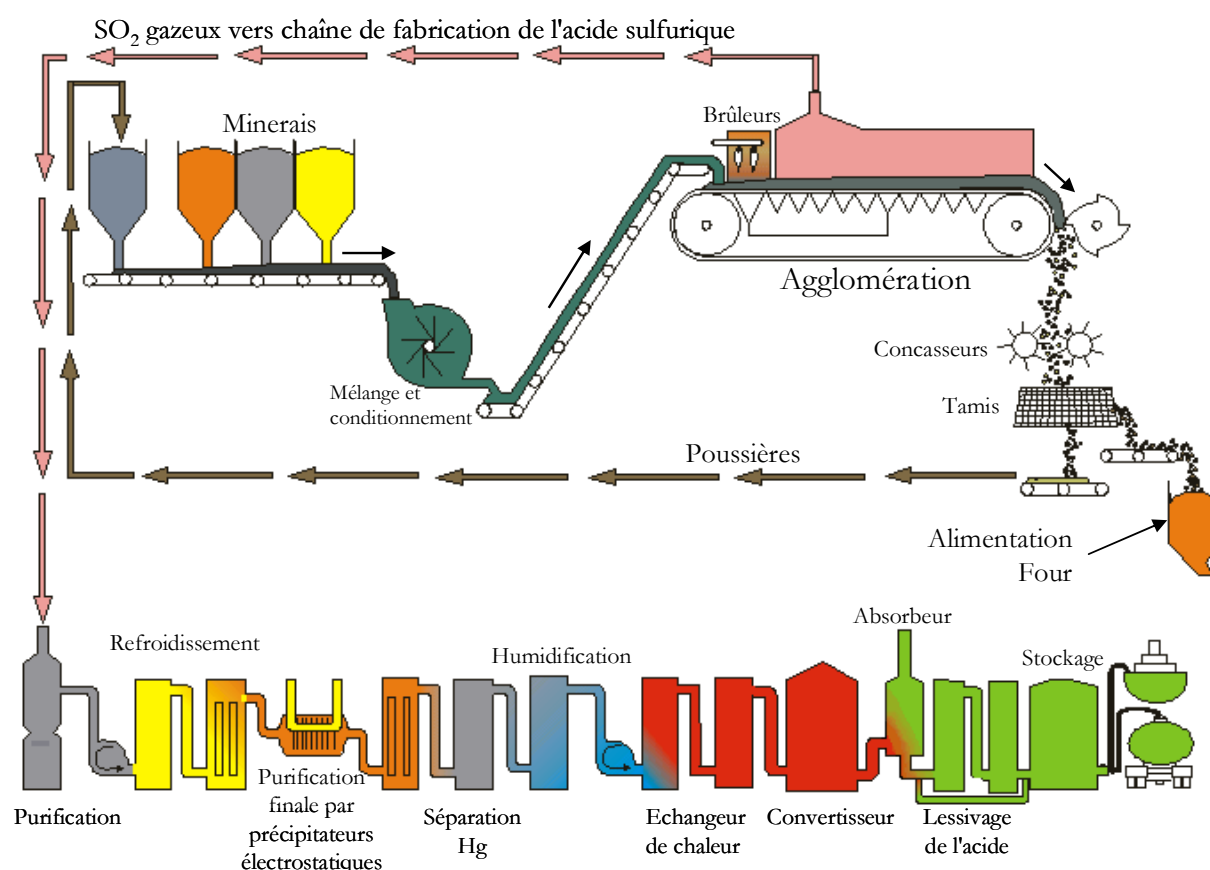
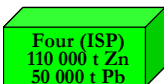


Figure 3. Etape de grillage-agglomérant du procédé zinc et procédé de fabrication de l'acide sulfurique.<sup>3</sup>

b)  , Figure 2.

La réduction des matériaux agglomérés a lieu dans un haut-fourneau ISF (Imperial Smelting Furnace) schématisée Figure 4. L'aggloméré de zinc et de plomb obtenu lors du grillage est mélangé à du coke pour produire du zinc (au sommet du four, à 1020°C) et du plomb (à la base du four, à 1250°C). Le gaz réducteur, produit par combustion de coke préchauffé, circule à contre-courant de la charge.

## Chapitre I : Matériels et méthodes d'analyses, de prélèvements

Le zinc est produit sous forme de vapeur qui s'échappe avec les gaz du haut-fourneau (8% Zn, 11% CO<sub>2</sub>, 25% CO). Ceux-ci traversent des condenseurs dans lesquels du plomb liquide est pulvérisé en fines gouttelettes (400 t de plomb pour condenser 1 t de zinc). Le zinc se condense et se dissout sur celles-ci puis est séparé du plomb par liquation après refroidissement à 450°C. On obtient ainsi le zinc d'œuvre liquide (contenant 0,9% de plomb), le plomb liquide (contenant environ 2% de zinc, renvoyé au condenseur) et des cristaux de FeZn<sub>13</sub> (la matte de zinc).

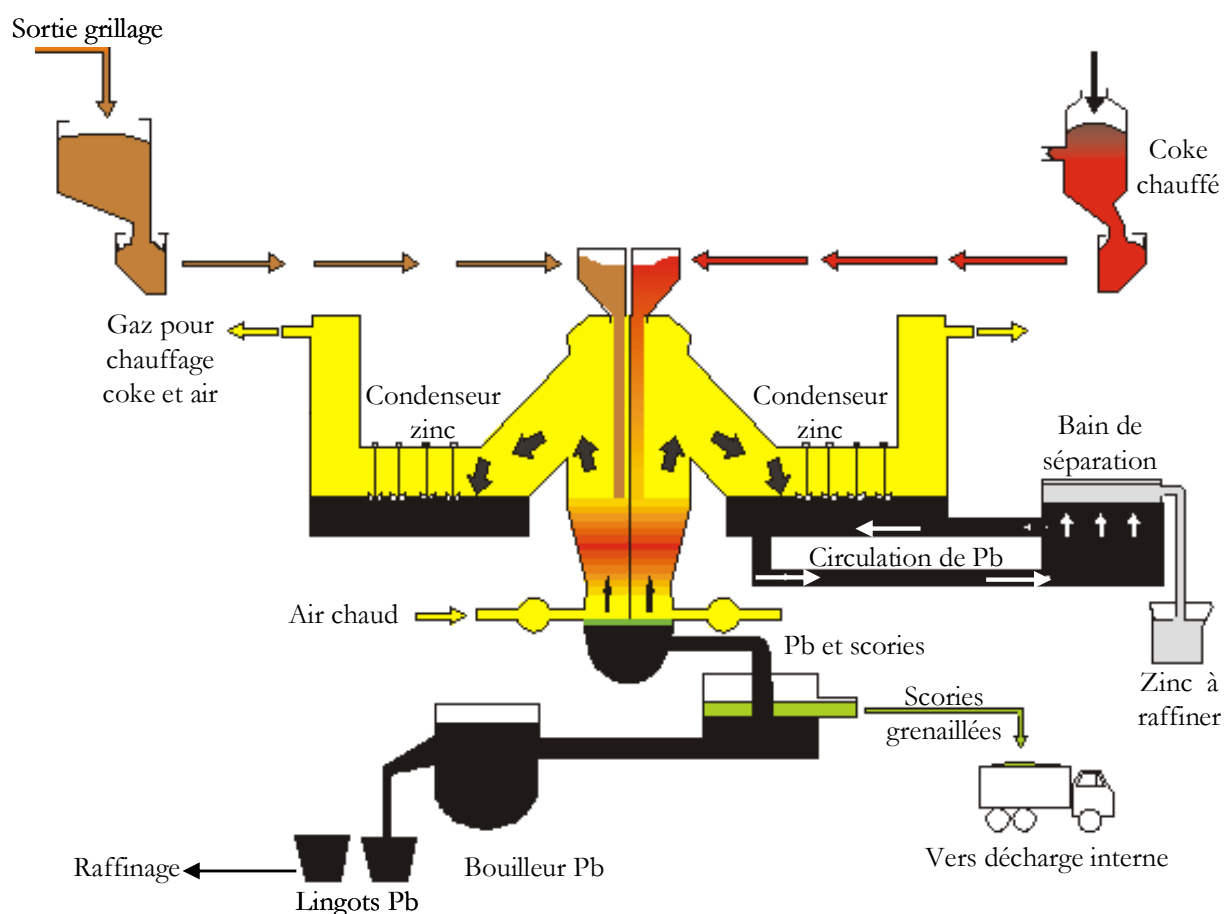
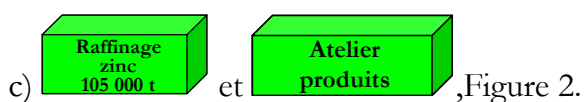


Figure 4. Etape de réduction du procédé zinc.<sup>3</sup>

Le plomb est récupéré à la base du four, séparé des scories, et envoyé au raffinage. La coulée est discontinue (toutes les deux heures). Les scories de zinc sont grenillées et mises en décharge interne.



,Figure 2.

## Chapitre I : Matériels et méthodes d'analyses, de prélèvements

Le raffinage est schématisé sur la Figure 5. Le zinc d'œuvre est débarrassé de ses impuretés dont principalement le plomb, cadmium, étain, fer et cuivre. Cela est effectué par distillation fractionnée à 900°C dans 11 colonnes. Les colonnes sont constituées par un empilement de plateaux percés en carbure de silicium, entourées d'un mur de matériaux réfractaires. Au pied, les colonnes sont chauffées au gaz. Le zinc brut est introduit à mi-hauteur de la « colonne à plomb » à 580°C.

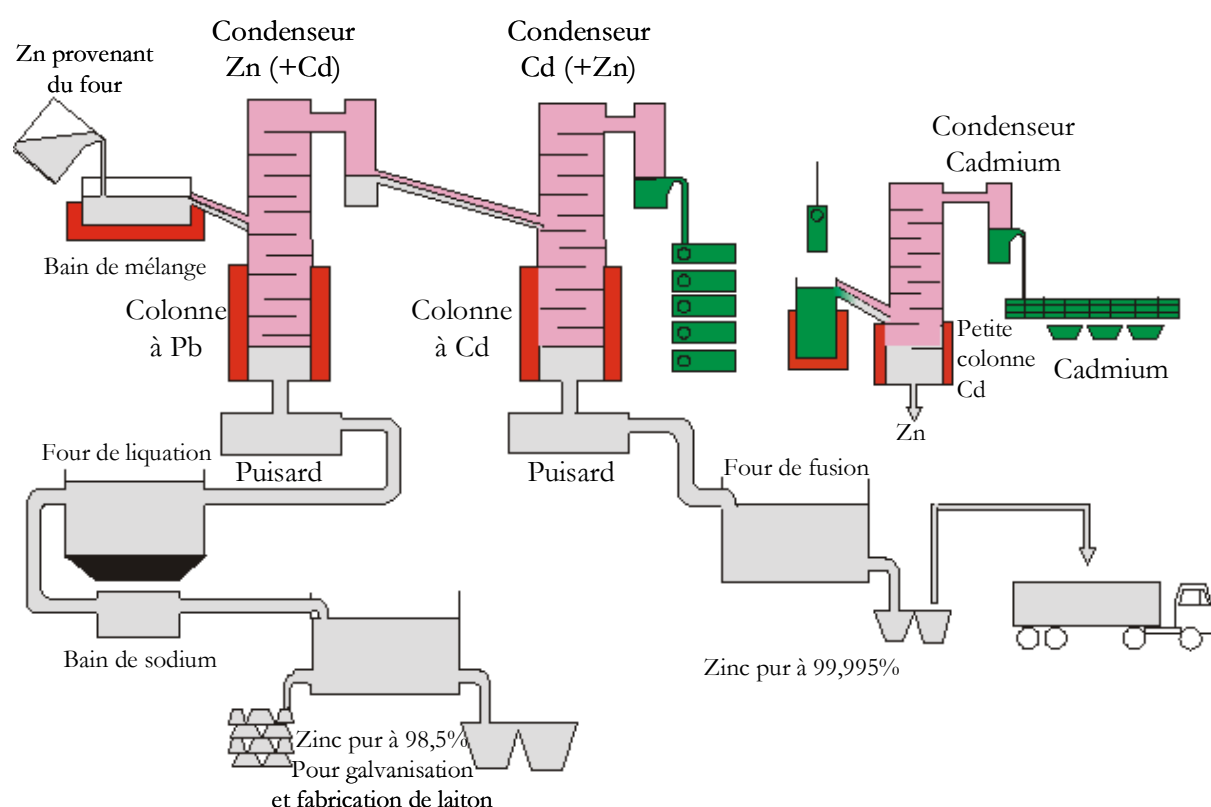


Figure 5. Etape de raffinage du procédé zinc.<sup>3</sup>

Des zinc enrichis en plomb et autres éléments peu volatils sont recueillis en bas de colonne vers 1100°C. Le zinc brut est canalisé vers un four de liquation où est assurée la séparation Pb-Zn. Le zinc séparé est réchauffé vers 600°C et renvoyé vers une « colonne rebouilleuse » au sommet de laquelle sont récupérées les vapeurs de zinc pur. La phase liquide, recueillie en bas de colonne est de nouveau traitée par liquation.

Des vapeurs enrichies en cadmium sont recueillies en haut de la « colonne à Pb » vers 450°C. Elles alimentent une « colonne à Cd » au bas de laquelle sort du zinc pur. En tête de colonne sort un mélange de cadmium (85%) et de zinc (15%) qui est envoyé dans

une « petite colonne Cd ». Cette dernière permet de séparer le zinc pur (en bas) du cadmium brut (en haut). Le cadmium brut est purifié par lavage à la soude et au nitrate de sodium.

## **II. DESCRIPTION ET ECHANTILLONNAGE DES PRELEVEMENTS**

Divers prélèvements ont été effectués : à la source, c'est-à-dire sur des stockages de matières premières et de déchets ; à divers niveaux des deux procédés. Par ailleurs, des particules atmosphériques furent prélevées non loin du site émetteur.

### **II.1. Prélèvements de stocks situés en extérieur dans l'enceinte du site**

#### **II.1.1. Minerais et matières premières**

Ces échantillons ont été fournis par l'usine après prélèvement directement sur les tas de minerais stockés en plein air ou sous hangar dans l'enceinte. Ils sont issus de divers arrivages de matières premières livrées par la route, par voie ferrée ou par voie fluviale (péniches acheminant les minerais depuis Dunkerque ou Anvers).

Les minerais et matières premières fournis ont été tamisés à 50  $\mu\text{m}$  et portent les noms suivants :

- Minerai mixte bolivien, Minerai mixte BMS, Minerai Aggemeys ;
- Minerai Pb Red dog ; Minerai Tara ;
- Pyrite verte ; Battitures.

#### **II.1.2. Déchets**

Ces échantillons ont été fournis par l'usine après prélèvement et tamisage à 50  $\mu\text{m}$ . Les déchets sont pulvérulents et issus de boues ou de cendres selon les cas. Les noms



## Chapitre I : Matériels et méthodes d'analyses, de prélèvements

de ces différents échantillons, tout aussi explicites que ceux donnés dans la partie précédente, sont les suivants :

- Boues vertes, Boues station ;
- Sulfate Nordenham ;
- Cendres Zn SNM , Cendres Zn Cotram, Cendres Zn Midax.

### II.2. Poussières issues de la production du plomb et du zinc

Cinq échantillons de poussières industrielles ont été étudiés. L'étude de ceux provenant du procédé plomb ont fait l'objet d'études préliminaires.<sup>4,5</sup> Ils correspondent à des émissions importantes du site industriel. Ces émissions sont canalisées et filtrées. Les échantillons, fournis par l'usine, sont constitués des poussières retenues sur des filtres à manchons. Le Tableau 1 inventorie et désigne ces échantillons.

| Nom de l'échantillon | Procédé       | Situation                  |
|----------------------|---------------|----------------------------|
| Lab Vim Vibrair      | Plomb         | Agglomération (grillage)   |
| Vibrair Nord         | Plomb         | Haut-fourneau Water-Jacket |
| Intensiv Agglo Zinc  | Zinc et plomb | Agglomération (grillage)   |
| Trainer F1           | Zinc et plomb | Recyclage agglomération    |
| Vim HF/Zn            | Zinc et plomb | Haut-fourneau ISP          |

Tableau 1. Désignation et provenance des échantillons de poussières industrielles étudiés.

### II.3. Prélèvements des particules atmosphériques

#### II.3.1. Localisation du site de prélèvement

Le site de prélèvement se trouve à un kilomètre au nord-est du site industriel, dans le stade municipal d'Evin-Malmaison présentant l'avantage d'être dégagé car dépourvu d'obstacles à la circulation d'air. De plus, le site se trouve fréquemment dans la

direction des vents dominants sous les panaches de l'usine. Il a été établi plus haut que les particules contenant du plomb sont plus susceptibles de provenir de l'usine étudiée plutôt que de celle d'Auby. Suite à l'interdiction des additifs plombés dans les carburants depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2000 dans la plupart des pays membres de l'Union Européenne, la part relative prise par les émissions de l'usine dans la pollution atmosphérique par le plomb a dû encore augmenter.

### **II.3.2. Le dispositif de prélèvement**

#### **II.3.2.1. L'armoire ventilée, sa tête de prélèvement et le système d'aspiration**

Le dispositif est représenté schématiquement sur la Figure 6. Les prélèvements de poussières en suspension sont effectués par aspiration, à 2,3 m du sol, dans un endroit dégagé afin de permettre une bonne collection des particules. L'air aspiré pénètre dans une tête de prélèvement qui permet de collecter 50% en masse des particules de diamètre aérodynamique inférieur ou égal à 13  $\mu\text{m}$ , à un débit de 16,67 L/min. Cette dernière valeur correspond au débit d'air moyen inspiré par un être humain.

Le diamètre aérodynamique est le diamètre de la sphère de masse volumique 1 g/cm<sup>3</sup>, de même vitesse limite de chute que l'aérosol considéré en l'absence de vent et de turbulence. Les particules de diamètre aérodynamique inférieur ou égal à 13  $\mu\text{m}$  mentionnées ci-dessus sont appelées PM<sub>13</sub> (PM = « Particulate Matter »). De tels aérosols sont susceptibles de pénétrer dans les voies respiratoires humaines. Par aérosol sera désignée toute particule en suspension dont les dimensions s'étendent de 0,01  $\mu\text{m}$  à environ 100  $\mu\text{m}$ .

La tête de prélèvement est reliée à un tube en acier inoxydable. Tête et tube sont chauffés à environ 25°C afin d'éviter la condensation d'humidité. L'air traverse ensuite un dispositif de collection des particules qui est, selon le type de prélèvement exigé, un porte-filtre ou un impacteur.

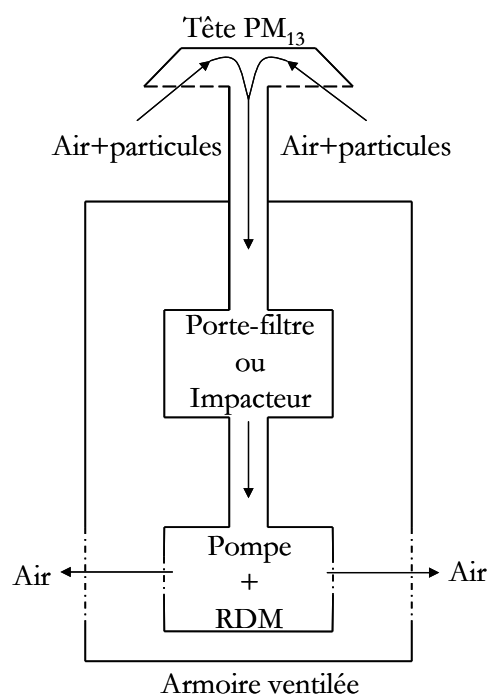


Figure 6. Représentation schématique du dispositif de prélèvement.

Le dispositif choisi est raccordé à une pompe à membranes dont le débit d'aspiration est de 16,67 L/min, soit 1 m<sup>3</sup>/h. Un régulateur de débit massique (RDM) et son module de contrôle sont adjoints à la pompe afin de compenser les pertes de charges pouvant survenir lors du colmatage des filtres par les particules. Le tout est abrité dans une armoire ventilée de type PPA 60 ; seule la tête de prélèvement dépasse du dispositif.

### II.3.2.2. Modes de collection des particules

#### *a. Filtration en ligne*

Le prélèvement sur filtre permet de collecter toutes les particules entrant dans la tête PM13. Il permet des temps de prélèvement relativement longs afin de collecter suffisamment de particules pour recouvrir les filtres. Ces derniers sont disposés sur un support de filtration en ligne Nalgène® en polycarbonate (ou deux, disposés en parallèle pour permettre de recueillir les particules sur deux filtres de nature différente). Les filtres utilisés font 47 mm de diamètre et sont en microfibre de verre (Durieux, fibre de verre n°28) pour les analyses par microsonde électronique et par diffraction des rayons

X (DRX), ou en polypropylène (Gelman, 10 $\mu$ m d'épaisseur) pour les analyses par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (SPX).

### ***b. Impaction en cascade***

Cette méthode permet de collecter les particules en les séparant en fractions granulométriques. Cette ségrégation est opérée selon des plages de valeurs de diamètres aérodynamiques associées à des niveaux de pénétrabilité du système respiratoire humain (cf. Figure 7). Une coupe transversale de l'accessoire utilisé permettant donc de simuler le système respiratoire humain, appelé impacteur Andersen, est représentée Figure 8. Il est constitué de huit étages en aluminium (numérotés de 0 à 7, Figure 7) maintenus par trois attaches à ressort. L'étanchéité entre les étages est assurée par des joints toriques en néoprène afin d'éviter les pertes de charge.

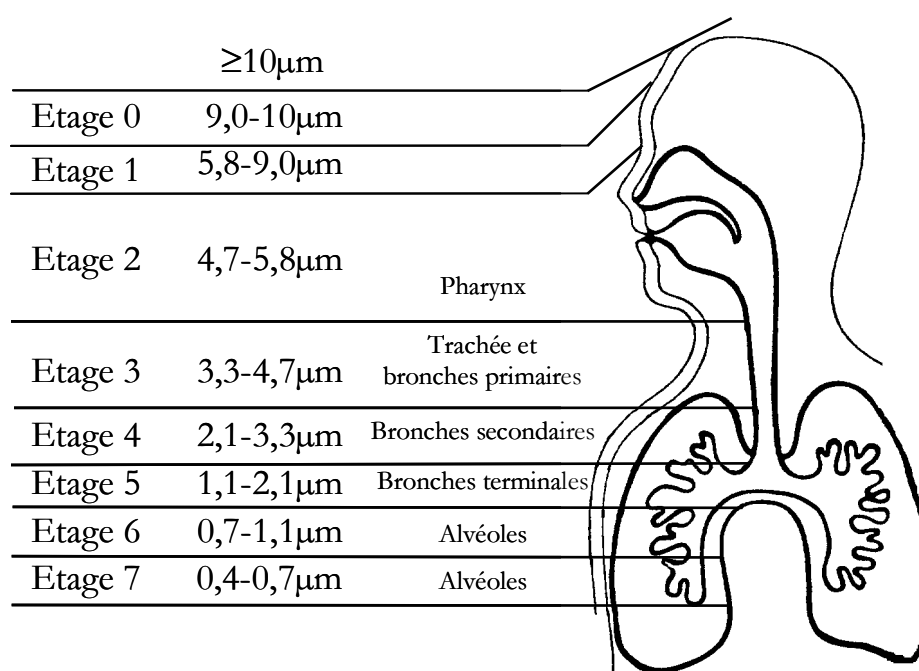


Figure 7. Schéma du système respiratoire humain.

Chaque étage d'impaction est percé de multiples trous calibrés disposés circulairement. Les étages 0 à 6 sont percés de 400 orifices tandis que l'étage 7 n'en contient que 201. Les orifices sont de diamètres d'autant plus petits que le numéro de

l'étage est grand. Ils varient entre 0,0625" (1,588 mm) pour l'étage 0 et 0,0100" (254  $\mu\text{m}$ ) pour l'étage 7. Lorsque l'air est aspiré à travers cet échantillonneur, des jets d'air multiples acheminent les particules à la surface des supports de collection. La taille de ces jets est constante pour un étage donné mais diminue successivement à chaque étage.

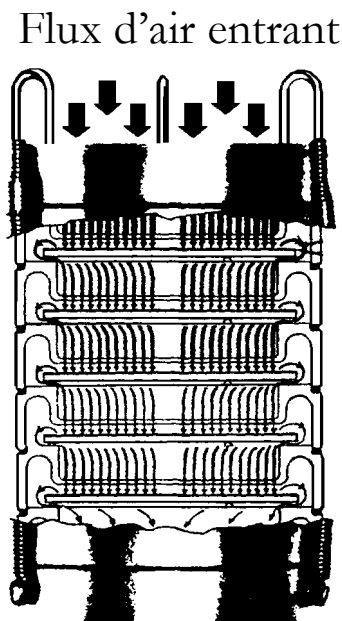


Figure 8. Coupe transversale schématique de l'impacteur Andersen. N. B. Seuls cinq étages d'impaction sont représentés. L'impacteur utilisé en contient sept.

L'impaction d'une particule de diamètre aérodynamique donné sera effective à un étage donné si la vitesse du jet d'air est suffisamment faible pour le permettre. Une particule qui n'aura pas été impactée à l'étage donné est entraînée par le flux d'air contournant le plateau vers l'étage inférieur où elle pourra être impactée ou passer de nouveau vers l'étage inférieur et ce jusqu'à la vitesse du jet d'air soit suffisamment faible pour permettre son impaction.

Les supports de prélèvements utilisés sont des lamelles de microscope en verre utilisables pour la microspectrométrie Raman ou en silice ultra pure pour les analyses par microspectrométrie Raman et par microsonde électronique. Ces deux types de support présentent l'avantage d'être de faible épaisseur, caractéristique importante pour garantir une qualité optimum de ségrégation en diamètre aérodynamique et une coupure efficace des différents étages de l'impacteur.

### III. NATURE ET ORIGINE DES COMPOSES DE REFERENCE

Divers composés commerciaux, naturels ou synthétiques ont été utilisés afin de constituer une base de données de composés références pour la spectroscopie Raman. Dans tous les cas, avant l'enregistrement de leur spectre, aucune préparation ou transformation ne fut effectuée sur les poudres. Néanmoins, selon la grosseur de certains cristaux, un broyage au pilon et mortier fut parfois nécessaire.

#### III.1. Composés de référence contenant du plomb

Les renseignements nécessaires sont rassemblés dans le Tableau 2.

| Formule brute                            | Nom minéralogique  | Provenance / Fabricant                      | Caractéristiques physiques et chimiques        |
|------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------|
| PbS                                      | galène             | S. Sobanska, Mississippi valley, Etats-Unis | Cristaux naturels (plusieurs mm <sup>3</sup> ) |
| PbS                                      |                    | Alfa                                        | 99,9%, >75µm (200-mesh)                        |
| PbS                                      |                    | Strem                                       | en poudre ; 99,999%                            |
| α-PbO, β-PbO                             | massicot, litharge | Acros                                       | en poudre ; 99,7%                              |
| PbSO <sub>4</sub>                        | anglésite          | Alfa                                        | en poudre ; 99,999%                            |
| PbCO <sub>3</sub>                        | cérussite          | Chempur                                     | en poudre ; 99+%, 45µm                         |
| Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>           | -                  | Strem                                       | lead(II,III) oxide, 99+%                       |
| PbO·PbSO <sub>4</sub>                    | -                  | Université d'Amiens                         | de synthèse <sup>1</sup>                       |
| 3PbO·PbSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O | -                  | Université d'Amiens                         | de synthèse <sup>2</sup>                       |
| 4PbO·PbSO <sub>4</sub>                   | -                  | Université d'Amiens                         | de synthèse <sup>2</sup>                       |

Tableau 2. Composés de référence contenant du plomb.(1) synthèse d'après Strömholm<sup>6</sup> ; (2) synthèse d'après Delahaye-Vidal.<sup>7, 8, 9</sup>

## Chapitre I : Matériels et méthodes d'analyses, de prélèvements

Les oxosulfates de plomb nous ont été gracieusement offerts par le docteur Delahaye-Vidal et le professeur Tarascon du Laboratoire de Réactivité et de chimie des Solides de l'Université Jules Verne d'Amiens.

### III.2. Composés de référence contenant du zinc

Les renseignements nécessaires sont rassemblés dans le Tableau 3.

| Formule brute                                                          | Nom minéralogique | Provenance / Fabricant | Caractéristiques physiques et chimiques |
|------------------------------------------------------------------------|-------------------|------------------------|-----------------------------------------|
| ZnS                                                                    | Wurtzite          | Strem                  | en poudre ; 99,9%                       |
| ZnS                                                                    | Sphalérite        | Acros                  | en poudre ; 99,99%, <10µm               |
| ZnS                                                                    | Sphalérite        |                        | Cristaux naturels grossiers             |
| ZnO                                                                    | Zincite           | Fluka                  | en poudre ; <sup>3</sup> 99%            |
| (ZnCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·(Zn(OH) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | Hydrozincite      | Fluka                  | en poudre ; <sup>3</sup> 58% Zn         |
| ZnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O                                    | -                 | Fluka                  | en poudre ; <sup>3</sup> 99%            |
| ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O                                   | -                 | Fluka                  | en poudre ; 99,5%                       |

Tableau 3. Composés de référence contenant du zinc.

### III.3. Composés de référence contenant du fer

Les renseignements nécessaires sont rassemblés dans le Tableau 4.

| Formule brute                    | Nom minéralogique | Provenance / Fabricant | Caractéristiques physiques et chimiques |
|----------------------------------|-------------------|------------------------|-----------------------------------------|
| α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Hématite          |                        | Cristaux naturels                       |
| α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | "                 | S. Sobanska            | En poudre                               |
| α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | "                 |                        | de synthèse <sup>1</sup>                |
| α-FeOOH                          | Goethite          |                        | de synthèse <sup>1</sup>                |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   | Magnétite         |                        | de synthèse <sup>1</sup>                |

Tableau 4. Composés de référence contenant du fer : (1) Synthèse effectuée au laboratoire.

## Chapitre I : Matériels et méthodes d'analyses, de prélèvements

La synthèse des oxydes et oxyhydroxydes de fer a été effectuée au laboratoire dans le cadre de son stage de fin d'étude par Aurore Dubuisson selon les méthodes rassemblées par Schwertmann et Cornell.<sup>10, 11</sup>

### III.4. Composés de référence contenant du calcium

Les renseignements nécessaires sont rassemblés dans le Tableau 5.

| Formule brute                             | Nom minéralogique | Provenance / Fabricant | Caractéristiques physiques et chimiques      |
|-------------------------------------------|-------------------|------------------------|----------------------------------------------|
| $\text{CaCO}_3$                           | Calcite           | Prolabo                | 95 %, $<5\mu\text{m}$                        |
| $\text{CaCO}_3$                           | "                 | Sigma                  | en poudre, réactif ACS ; 99,3%               |
| $\text{CaSO}_4$                           | Anhydrite         | S. Sobanska            | Cristaux naturels (plusieurs $\text{mm}^3$ ) |
| $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Gypse             | Prolabo                | en poudre ; 99,99%                           |

Tableau 5. Composés de référence contenant du calcium.

### III.5. Autres composés de référence

Les renseignements nécessaires sont rassemblés dans le Tableau 6.

| Formule brute                | Nom minéralogique | Provenance / Fabricant | Caractéristiques physiques et chimiques |
|------------------------------|-------------------|------------------------|-----------------------------------------|
| Soufre $\text{S}_8$          | -                 | Prolabo                | en cristaux                             |
| $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | -                 | Merck                  | 99,5 %                                  |

Tableau 6. Autres composés de référence.



## **IV. APPAREILLAGES ET TECHNIQUES D'ANALYSE**

### **IV.1. Analyses élémentaires massiques des poussières prélevées sur le site industriel**

Une première étape de caractérisation des poussières prélevées passe par la détermination de leur composition élémentaire globale. Ces analyses ont été faites par le centre commun d'analyses du CNRS situé à Vernaison sur les échantillons sélectionnés pour l'étude. Les méthodes d'analyse sont la spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif et détection optique (ICP-AES) et la spectrométrie d'émission atomique avec four. Les résultats de ces analyses sont donnés en pourcentages massiques, c'est-à-dire en nano-, micro-, milligrammes ou grammes pour 100 grammes de matière.

### **IV.2. Analyse des phases cristallisées par diffraction des rayons X (DRX)**

Cette méthode d'analyse fut utilisée dans un but d'identification des phases cristallisées présentes dans les échantillons analysés. L'appareillage utilisé est un générateur Siemens D-5000 avec diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano (configuration  $\theta/2\theta$ , cf. Figure 9) du Laboratoire de Cristallochimie et de Physico-chimie du Solide de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL). La source de rayons X est un tube à anticathode de cuivre. Les rayons émis sont filtrés par un monochromateur constitué d'un cristal de graphite de façon à ne diffracter que les raies d'émission  $K_{\alpha}$  du cuivre. Le porte-échantillon est une plaque circulaire de polymère creusée en son centre pour recevoir la poudre à analyser. Ce porte-échantillon est disposé sur une plate-forme tournante de façon à éviter tout phénomène d'orientation cristalline préférentielle pouvant induire l'utilisateur en erreur lors de l'attribution des réflexions. L'ensemble est relié à la chaîne de programmes d'acquisition et d'analyse DIFFRAC/AT. Il permet en effet de retirer les contributions de la raie  $K_{\alpha 2}$  du cuivre des

diffractogrammes enregistrés et de filtrer ces derniers le cas échéant. Il prend en charge l'attribution des réflexions en les comparant à des bases de données abondamment fournies. Vu le type d'informations recherchées et obtenues, il ne fut pas utile de mener l'analyse des données plus avant par affinage de structures.

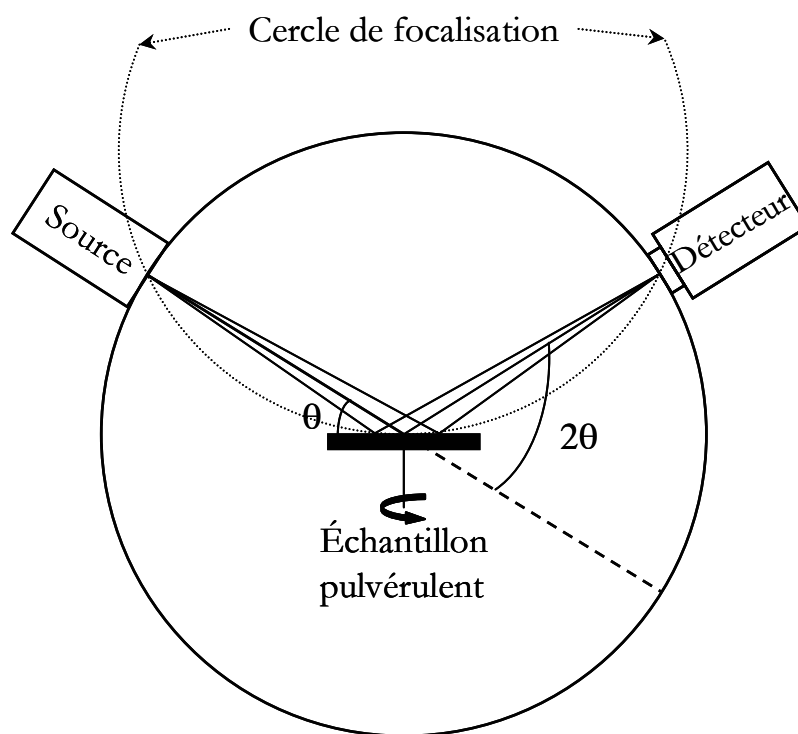


Figure 9. Géométrie Bragg-Brentano adoptée par le Siemens D-5000. Les diaphragmes et filtres de la raie d'émission  $K_{\beta}$  du cuivre ne sont pas représentés ici.

### IV.3. Analyse de surface des particules par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (SPX)

#### IV.3.1. Principe de la méthode

La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (SPX) est une technique d'étude de surface qui allie l'analyse semi quantitative élémentaire à la spéciation des composés. Cette méthode d'analyse permet de sonder presque tous les éléments atomiques de la classification périodique (sauf l'hydrogène) présents sur une épaisseur

variant globalement de 0,5 nm à 5 nm ce qui correspond au libre parcours moyen des photoélectrons émis dans un solide.<sup>12</sup> Cette méthode d'analyse est une application de l'effet photoélectrique.

Une source de rayons X émet des photons avec une énergie connue. Ces photons ionisent les atomes constituant l'échantillon en interagissant avec les électrons situés dans des orbitales moléculaires, de valence ou atomiques selon le cas. La mesure de l'énergie cinétique avec laquelle ces photoélectrons sont émis dans le vide permet, par différence avec l'énergie des photons incidents, de parvenir à la valeur des énergies de liaisons qui sont caractéristiques des orbitales sondées et donc des atomes dans leur environnement de proches voisins au sein de molécules, de réseaux cristallins, etc.

La mesure de l'énergie cinétique met à profit le mouvement d'une particule chargée (un électron ici) soumise à un champ électrique. Les photoélectrons, de masse  $m$  et de charge  $e$ , sont attirés vers un analyseur hémisphérique constitué de deux plaques soumises à une différence de potentiel  $U$  (cf. Figure 10).

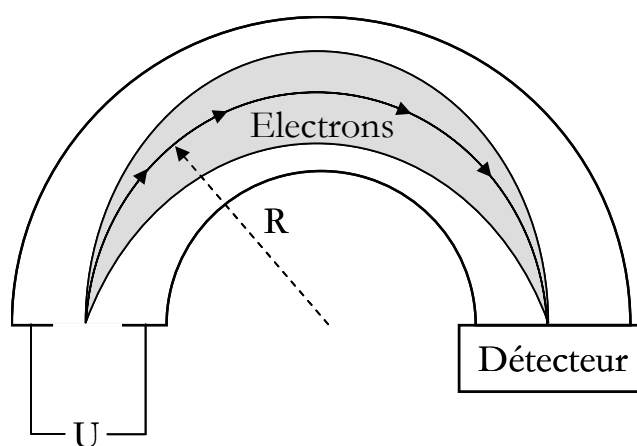


Figure 10. Schéma de principe de l'analyseur.

Les photoélectrons pénétrant l'analyseur sont soumis à un champ électrique  $E$  dont la force résultante de module  $F$  leur fait décrire une trajectoire circulaire de rayon  $R$  telle que

$$F = e \cdot E = \frac{2E_c}{R}$$

La valeur du rayon  $R$  est fixée par la géométrie de l'analyseur hémisphérique si bien qu'à un champ  $E$  et donc à une différence de potentiels  $U$  dont il dérive, correspond une énergie cinétique  $E_c$  : l'analyseur se comporte comme un filtre d'énergies cinétiques. Un

## Chapitre I : Matériels et méthodes d'analyses, de prélèvements

---

détecteur situé en sortie de l'analyseur permet de compter les photoélectrons ainsi déviés. Les énergies cinétiques sont alors balayées en faisant varier  $U$ .

Cette technique permet donc d'accéder à l'environnement atomique ainsi qu'à un dosage semi quantitatif des éléments constituant les échantillons. Ce dosage repose sur le fait que l'intensité (ou l'aire) d'un pic enregistré et attribué à un atome  $A$  est proportionnelle au nombre d'atomes  $A$  émetteurs par unité de volume d'échantillon. Cette intensité dépend en outre :<sup>12</sup>

- du flux de photons  $X$  incidents dépendant de la puissance de la source
- de la section efficace différentielle de photoémission
- de l'angle solide défini par l'atome émetteur et l'entrée de l'analyseur
- du facteur de transmission du spectromètre qui dépend de paramètres géométriques, de l'efficacité du détecteur, des caractéristiques de transmission de l'analyseur et de l'énergie cinétique des photoélectrons entrant dans l'analyseur
- du libre parcours moyen des photoélectrons émis de l'orbitale de l'atome considéré avec une certaine énergie cinétique.

Bien que nombreux, certains de ces facteurs a priori inconnus se simplifient lorsque les intensités de différents photopics sont rapportées deux à deux ce qui permet d'aboutir à un rapport d'intensités (ou d'aire des photopics) reliés à des rapports de quantités de matière par unité de volume pour accéder à des grandeurs exprimées en pourcentages atomiques. C'est de là que provient l'aspect semi quantitatif de ce type d'analyses.

### IV.3.2. Appareillage utilisé et traitement des données

L'appareillage utilisé est un spectromètre Vacuum Generator ESCALAB 220 XL du Laboratoire de Catalyse de Lille, USTL. Il est équipé d'une source monochromatique d'aluminium ( $Al\ K_{\alpha} = 1486,6\text{ eV}$  ; largeur spectrale,  $0,85\text{ eV}$ ) dont le faisceau a un diamètre de  $500\text{ }\mu\text{m}$ . La calibration en énergie a été effectuée à partir du photopic de référence dû au départ de l'électron issu de l'orbitale  $1s$  du carbone à  $285,0\text{ eV}$  (énergie de

liaison). Les corrections nécessitées par l'existence de charges de surface engendrées par une mauvaise conduction des électrons selon les propriétés de conduction des particules. Pour minimiser cela, les échantillons sont disposés sur une feuille d'indium présentant le double avantage d'être un bon conducteur d'électrons « transparent » en ce qu'il n'émet pas de photopic quand il est irradié par les photons émis par le tube de rayons X à anode d'aluminium. De plus, des électrons sont émis par un filament à une faible énergie (quelques eV) afin de compenser les effets de charge. La chambre d'analyse est soumise à un vide poussé compris entre  $10^{-10}$  et  $10^{-11}$  mbar. L'acheminement de l'échantillon dans cette enceinte passe par une introduction préalable dans une chambre d'entrée mise sous vide grâce à un pompage secondaire jusqu'à environ  $10^{-7}$  mbar.

Les spectres sont enregistrés dans un environnement multi-fenêtre sous OS/2. Ils présentent des intensités données en coups par seconde en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons émis. La zone balayée en énergie cinétique est comprise entre environ 50 eV et 1500 eV par pas de 0,5 eV avec un temps d'acquisition compris entre 2 et 20 ms. Le traitement des spectres passe par leur correction des effets de charges, leur lissage si nécessaire, la décomposition spectrale des pics de forme gaussienne, lorentzienne ou combinée dont les paramètres (position, hauteur, largeur à mi-hauteur, fonction d'asymétrie) sont autant d'informations utiles à l'interprétation des données. La décomposition spectrale, étape nécessaire pour la semi quantification des atomes, passe par une soustraction de la ligne de base dont le profil est déterminé par les méthodes de Tougaard, Shirley ou d'interpolation linéaire.<sup>13</sup> Les différents termes utiles au calcul des quantités de matière relatives (voir plus haut) sont entrés dans des bases de données du programme.

#### **IV.4. Microanalyse élémentaire par microsonde électronique en dispersion en longueurs d'onde (microsonde de Castaing)**

Cette méthode fut utilisée pour l'analyse des poussières prélevées dans l'atmosphère par impaction en cascades (impacteur Andersen). L'attrait de cette méthode est sa limite de détection relativement faible (quelques dizaines à quelques centaines de ppm) doublé

du fait qu'une répartition spatiale des éléments peut être établie. L'analyse spectrale des rayons X est faite par dispersion en longueurs d'onde (WDS) ce qui permet de mieux séparer les raies d'émission caractérisant les différents atomes à analyser. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle requiert une préparation consistant à recouvrir l'échantillon d'une couche de carbone conductrice épaisse de plusieurs dizaines d'angströms.

#### **IV.4.1. Principe de la méthode**

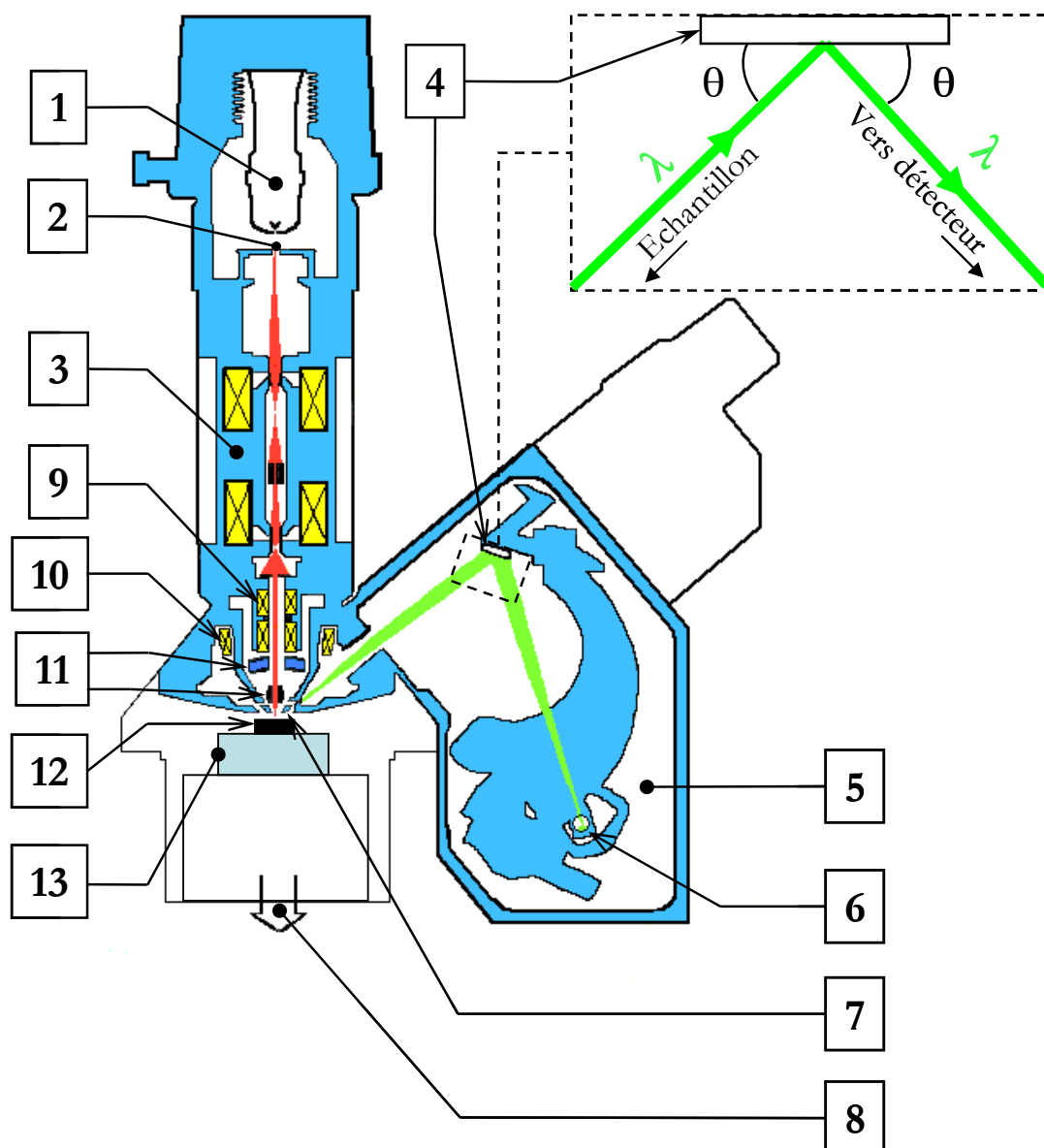
Un faisceau d'électrons fortement accélérés irradie une faible surface ( $1\ \mu\text{m}^2$ ) de l'échantillon. Le rayonnement émergent est analysé dans un spectromètre afin d'identifier les différentes raies d'émission qui le composent et de connaître ainsi les éléments présents dans le faible volume concerné. Lorsqu'un élément donné est à analyser, l'une de ses raies d'émission possède une longueur d'onde  $\lambda$  caractéristique. Les photons correspondants émis suite à l'excitation du faisceau d'électrons sont envoyés vers le détecteur par un cristal analyseur convenablement choisi (cf. Figure 11). Pour cela, la distance inter-réticulaire  $d$  du cristal analyseur étant connue, il suffit d'incliner ce dernier de telle sorte que les photons soient envoyés vers le détecteur conformément à la loi de Bragg exprimée pour le premier ordre de diffraction :

$$2d \cdot \sin \theta = \lambda$$

D'où l'angle  $\theta$  d'inclinaison du cristal (cf. vignette de la Figure 11).

Il est possible de quantifier les informations recueillies par le détecteur en comparant les intensités des rayons X caractéristiques de chaque élément présent dans l'échantillon, à l'intensité des mêmes radiations émises par un témoin de référence.

Cette quantification peut être opérée sur une zone d'échantillon préalablement définie en balayant le faisceau d'électrons pour établir des cartographies élémentaires.



- |                                        |                                           |
|----------------------------------------|-------------------------------------------|
| 1 Canon à électrons (wehnelt)          | 2 Anode réglable à la distance du wehnelt |
| 3 Colonne avec ses condenseurs         | 4 Cristal analyseur                       |
| 5 Spectromètre                         | 6 Détecteur                               |
| 7 Détecteur d'électrons rétrodiffusés  | 8 Système de pompage                      |
| 9 Bobines de balayage SEM              | 10 Lentille formée de mini-bobines        |
| 11 Microscope optique haute résolution | 12 Echantillon                            |
| 13 Platine à haute précision mécanique |                                           |

Figure 11. Vue en coupe longitudinale simplifiée d'une microscande électronique. En vignette : orientation du cristal analyseur pour envoyer le faisceau à la longueur d'onde  $\lambda$  correspondant à la raie d'émission d'un élément analysé.

#### IV.4.2. Appareillage utilisé

Les supports de prélèvement par impaction des particules atmosphériques sont des lamelles de silice ultra pure longue de 25 mm, larges de 15 mm et épaisses de 0,5 mm. Bien qu'onéreux, le choix de ce type de matériau est motivé par la volonté de disposer d'un substrat dont les éléments atomiques sont parfaitement connus (Si et O dans les proportions 1 : 2) et débarrassé de toute impureté pour éviter de commettre une erreur d'interprétation en confondant un élément provenant de ces impuretés avec un élément constituant les particules analysées. L'appareillage utilisé est un Electron Probe MicroAnalyser Microbeam version 1SI 2SV (CAMECA, France) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille. Il est équipé d'un ensemble de logiciels d'acquisition et de traitements XMAS, HIMAX, ... fournis par la société SAMX (France).  $E_0 = 15 \text{ keV}$  ;  $i_0 = 40 \text{ nA}$  (absorption mesurée sur carbone pur). Le processus d'analyse, son exploitation, les cartographies et la quantification des éléments caractérisés sont pilotés par ordinateur.

Les raies d'émission ainsi que les cristaux analyseurs utilisés pour la microanalyse ainsi que pour la répartition des différents éléments sont précisés dans le tableau ci-dessous.

| Elément | Pic d' émission | Cristal Analyseur |
|---------|-----------------|-------------------|
| C       | $K_{\alpha}$    | PC2 <sup>®</sup>  |
| N       | $K_{\alpha}$    | PC2 <sup>®</sup>  |
| O       | $K_{\alpha}$    | PC2 <sup>®</sup>  |
| Na      | $K_{\alpha}$    | TAP               |
| Mg      | $K_{\alpha}$    | TAP               |
| Al      | $K_{\alpha}$    | TAP               |
| Si      | $K_{\alpha}$    | TAP               |
| P       | $K_{\alpha}$    | TAP               |
| S       | $K_{\alpha}$    | PET               |
| Cl      | $K_{\alpha}$    | PET               |
| K       | $K_{\alpha}$    | PET               |
| Ca      | $K_{\alpha}$    | PET               |
| Ti      | $K_{\alpha}$    | PET               |
| Fe      | $K_{\alpha}$    | LIF               |
| Zn      | $K_{\alpha}$    | LIF               |
| Pb      | $M_{\alpha}$    | PET               |

Tableau 7. Pics d'émission et cristaux analyseurs utilisés lors de l'analyse des différents éléments caractérisés par microsonde électronique en dispersion en longueur d'onde.



## IV.5. La microspectrométrie Raman confocale

### IV.5.1. Apports de la technique

Le recours à la diffusion Raman constitue un choix motivé par la volonté d'accéder à une information moléculaire. Parmi les différentes techniques auxquelles il aura été fait recours durant ce travail, elle est la seule qui permet d'accéder directement à ce type d'information. La taille des particules de poussières prélevées dans l'unité de fabrication de plomb de l'usine a été mesurée dans le cadre de la thèse de Sophie Sobanska.<sup>4, 5</sup> La Figure 12 représente la répartition en tailles de ces particules pour des prélèvements correspondant à un fonctionnement analogue de l'usine.

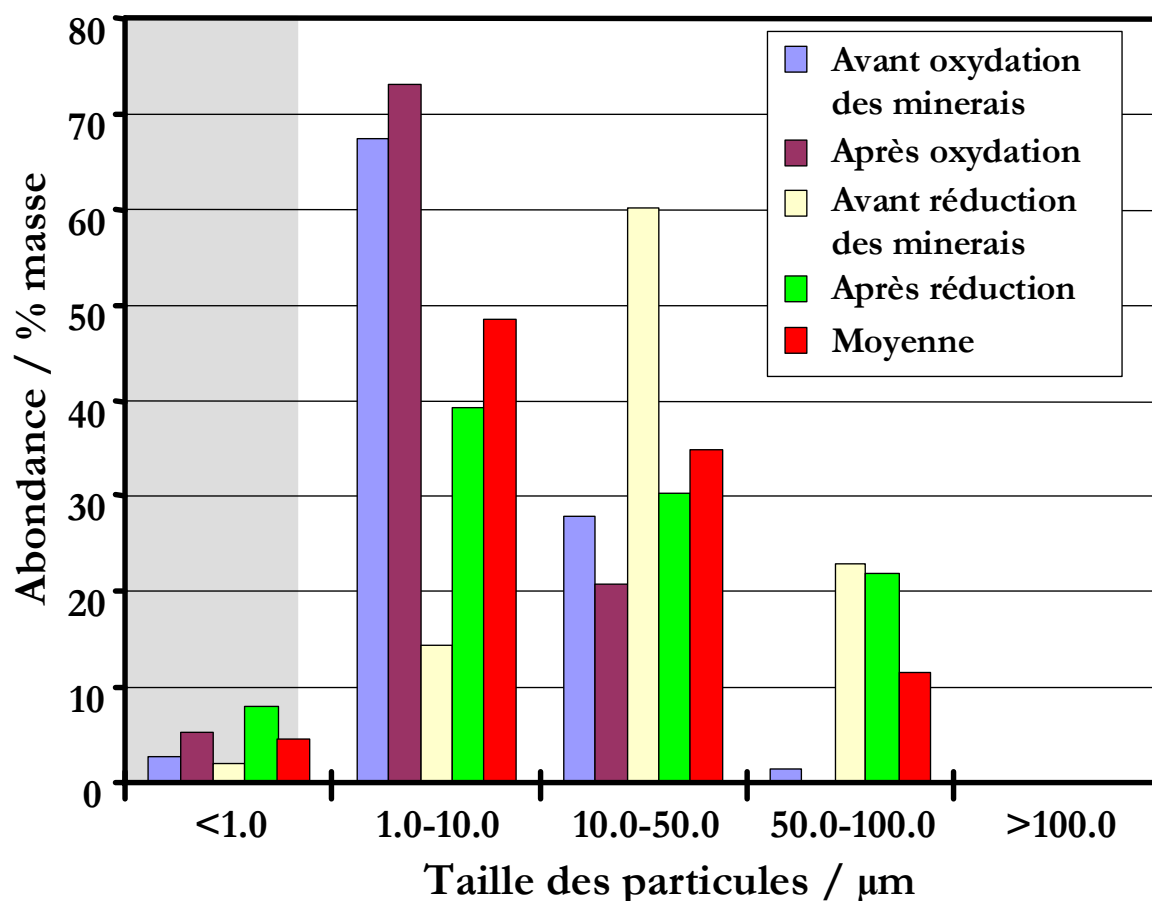


Figure 12. Granulométrie des poussières prélevées dans l'unité de fabrication de plomb.<sup>4</sup> La zone grisée représente la tranche granulométrique en-deçà de la résolution latérale du microspectromètre.

## Chapitre I : Matériels et méthodes d'analyses, de prélèvements

---

La résolution latérale de la microspectrométrie Raman permet de couvrir et de discriminer latéralement une très large majorité de ces particules ce qui rend cette méthode relativement attractive. Elle compte, parmi les autres atouts pour une pertinence dans l'étude, une absence de préparation puisqu'il s'agit de déposer simplement une « pointe de spatule » du composé à analyser sur une lame de microscope en verre. Une très faible quantité d'échantillon est donc suffisante pour pouvoir effectuer les mesures. Grâce à la source utilisée, les phénomènes de fluorescence et les dommages photochimiques et thermiques des particules sous l'irradiation sont fortement diminués (voir plus loin). Cette technique de microanalyse<sup>14</sup> utilisant l'effet Raman<sup>15, 16</sup> et un microscope fut mise au point vers 1975<sup>17, 18</sup> dès lors qu'il fut mis en évidence dès 1966 que l'intensité du signal diffusé ne diminuait pas avec la taille de l'échantillon.<sup>19, 20</sup> Les développements successifs de cette technique et les évolutions des détecteurs et informatiques rendent actuellement ce type d'appareillage particulièrement performant pour diverses applications et notamment pour l'analyse moléculaire d'échantillons environnementaux. Preuve en est qu'encore à l'heure actuelle des articles vantant les mérites de la microspectrométrie Raman confocale appliquée à divers domaines sont publiés au rythme d'un par mois.<sup>21, 22, 23, 24</sup>

L'intention prêtée à cette partie est donc de présenter l'appareil utilisé par une description des divers éléments optiques et électroniques, ainsi qu'au travers des accessoires dont il est doté, notamment pour les expériences d'imagerie. Il sera ensuite rendu compte de quelques modifications instrumentales effectuées au cours de ce travail avant de présenter les méthodes utilisées par le programme de traitement du constructeur pour établir les images Raman.

### IV.5.2. Description de l'appareil

L'appareil utilisé est le microspectromètre Raman confocal LabRAM du centre de microspectrométrie Raman laser de l'USTL et implanté au LASIR. Il est construit et commercialisé par la société Dilor, Instruments S. A, Groupe Horiba, France. La figure ci-dessous présente une vue de dessus schématique de l'appareil permettant l'observation

du cheminement de la lumière depuis sa source jusqu'à l'entrée du spectromètre qui sera présenté un peu plus loin.

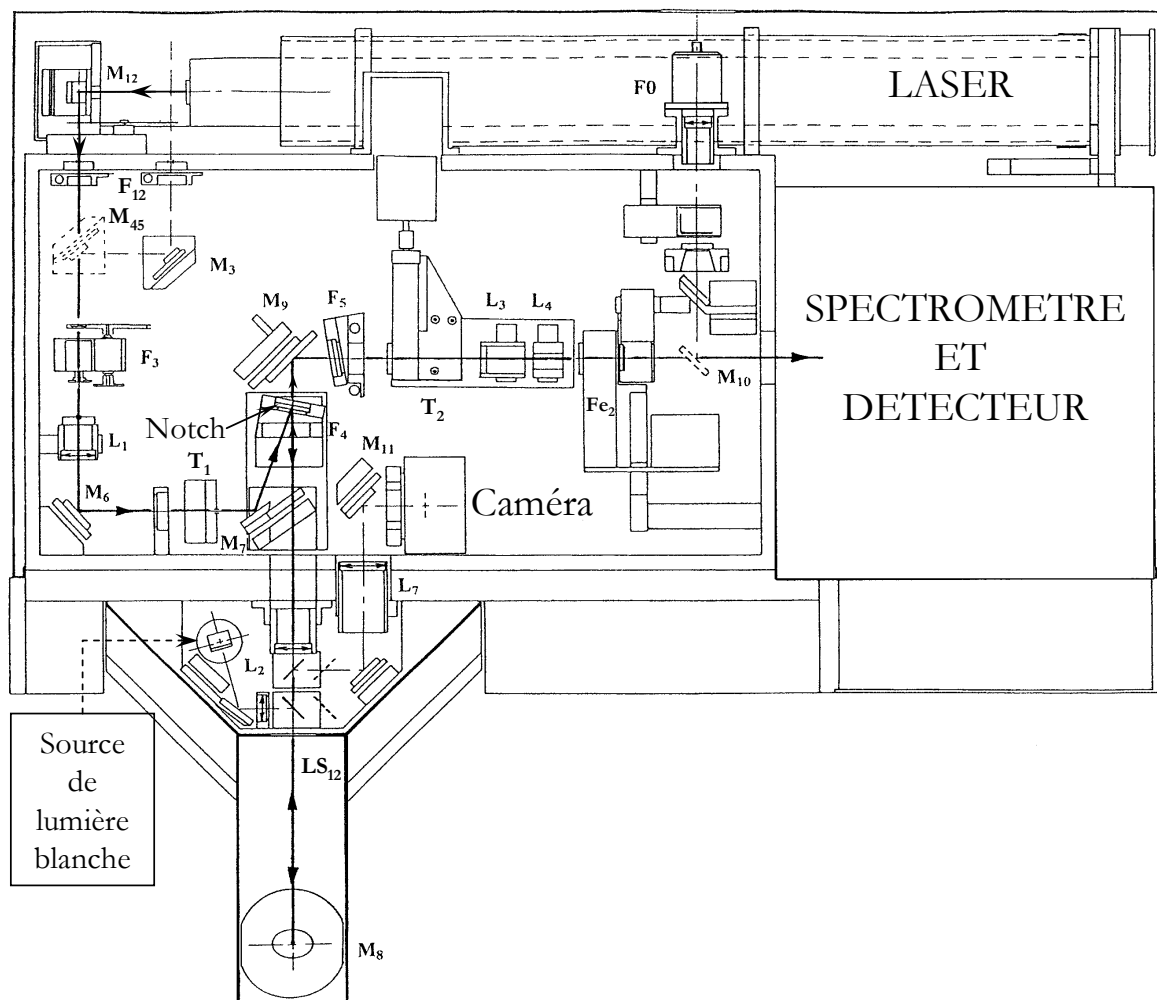


Figure 13. Vue de dessus schématique des éléments optiques situés entre la source laser et l'entrée du spectromètre du microspectromètre Raman confocal LabRAM.

#### IV.5.2.1. Source excitatrice de la diffusion Raman

Cet appareil fonctionne avec une source laser hélium-néon incluse au sein du bâti de l'appareil et montée sur sa partie arrière. Elle délivre une radiation de longueur d'onde centrée sur 632,82 nm. Sa puissance est de 20 mW. Le faisceau est polarisé de telle manière que sa direction de polarisation est dans le plan de la feuille et verticale en sortie de l'objectif du microscope. Cette direction de polarisation pourra être tournée en plaçant

## Chapitre I : Matériels et méthodes d'analyses, de prélèvements

un rotateur de polarisation (lame demi-onde en film polaroid) entre les filtres  $F_{12}$  et  $F_3$  (Figure 13). Tout au long de ce travail, c'est à cette longueur d'onde et avec cette source que les spectres et autres images Raman ont été enregistrés. En effet, outre sa puissance relativement faible, cette radiation se trouve dans la zone la moins énergétique du spectre visible. Elle est donc peu efficace pour provoquer l'émission de phénomènes de fluorescence qui risquent de masquer les spectres Raman. Elle présente aussi l'avantage de figurer dans une plage de longueurs d'onde où la plupart des composés identifiés lors de cette étude présente une faible absorption. Enfin, la dispersion du réseau en nombres d'onde est accrue en utilisant une telle source par rapport à des sources de longueur d'onde plus faible.

Le faisceau émis par la source est dévié par les deux miroirs  $M_{12}$  (Figure 13) positionnés à  $45^\circ$  de manière à le guider au travers d'un premier iris suivi d'un filtre passe-bande interférentiel ( $F_{12}$ , Figure 13) et d'un deuxième iris, situé avant la lentille de focalisation  $L_1$ , qui filtrent les raies du plasma.

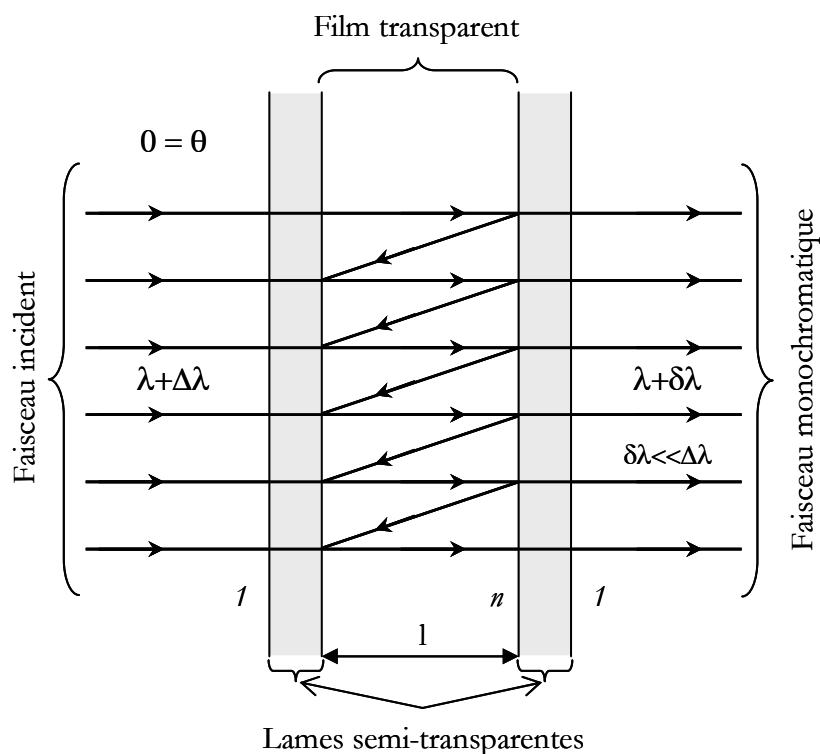


Figure 14. Vue latérale schématisée d'un filtre interférentiel traversé par un train d'ondes. Les symboles en italique indiquent l'indice de réfraction de chacun des milieux considérés.

Le filtre interférentiel est destiné à diminuer la bande passante des longueurs d'onde du faisceau. Il constitue un dispositif de type Fabry-Perot. Il est formé d'un film

## Chapitre I : Matériels et méthodes d'analyses, de prélèvements

transparent intercalé entre deux plaques de verre rendues semi-transparentes en étant recouvertes de particules métalliques. L'épaisseur  $l$  du film transparent d'indice de réfraction  $n$  est telle que le faisceau entrant (perpendiculairement à sa surface) y subit des réflexions multiples entre les deux lames semi-transparentes donnant lieu à des phénomènes d'interférence constructives pour les ondes à la longueur d'onde  $\lambda$  désirée et destructives pour les autres longueurs d'onde, cf. Figure 14. Littéralement,  $l$  est telle que :

$$\lambda = \frac{2 \cdot l \cdot n \cdot \cos \theta}{\alpha} \quad \text{Eqn. 1}$$

où  $\alpha$  est l'ordre d'interférence.

Il est possible d'utiliser une source laser externe en acheminant son rayon par un orifice percé à l'arrière du capot de l'appareil pour passer au travers d'un filtre interférentiel  $F_{12}$  adéquat. Le rayon est ramené dans le parcours suivi par le rayon de la source intégrée grâce aux miroirs  $M_3$  et  $M_{45}$ , ce dernier étant amovible. Dans le cadre de cette étude, seule la source intégrée aura été utilisée.

Le faisceau passe ensuite au travers d'un barillet muni de filtres de densité ( $F_3$ ) et dessiné sur la Figure 15. Ces filtres permettent de moduler la puissance du faisceau en la divisant d'un facteur dont la densité optique donne, conformément à la définition découlant de la loi de Bouguer Beer Lambert, le logarithme décimal.

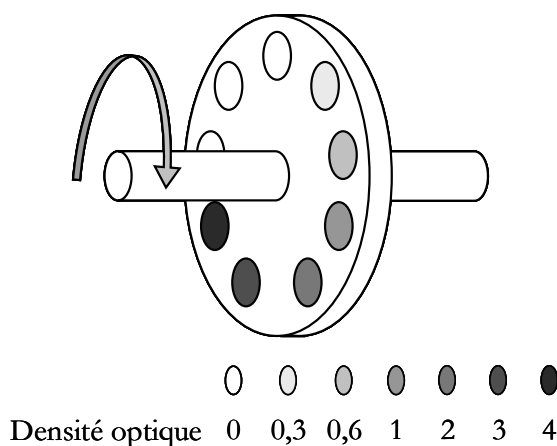


Figure 15. Barillet muni de 6 filtres de densité (cf.  $F_3$ , Figure 13).

Ce barillet est couplé à un moteur commandé par le programme d'acquisition des données. Le faisceau traverse un iris déjà mentionné précédemment puis est focalisé par la lentille  $L_1$  sur le trou  $T_1$  après avoir été renvoyé à  $90^\circ$  par le miroir  $M_6$ .

Il est possible de mettre en œuvre une illumination de l'échantillon selon une ligne grâce à ce miroir qui peut vibrer autour d'un axe perpendiculaire au plan de la feuille. Bien que plus rapide, l'imagerie Raman en mode ligne est moins efficace qu'en mode ponctuel du point de vue de la confocalité du système. En outre, des raisons inhérentes à la structure des échantillons viennent s'ajouter aux arguments qui amèneront à ne pas recourir à ce mode d'illumination dans le cadre de ce travail.

Le trou  $T_1$ , conjugué avec la surface de l'échantillon, est destiné aux réglages d'alignement. En sortie du trou, le faisceau est dirigé par le miroir  $M_7$  vers la surface du filtre Notch  $F_4$ .

#### IV.5.2.2. Le filtre Notch

C'est à cet élément optique ( $F_4$ ) qu'est due la compacité de cet appareil, par opposition aux microspectromètres Raman confocaux à montage dispersif. Le bloc optique sur lequel ce film est monté est représenté sur la Figure 16.

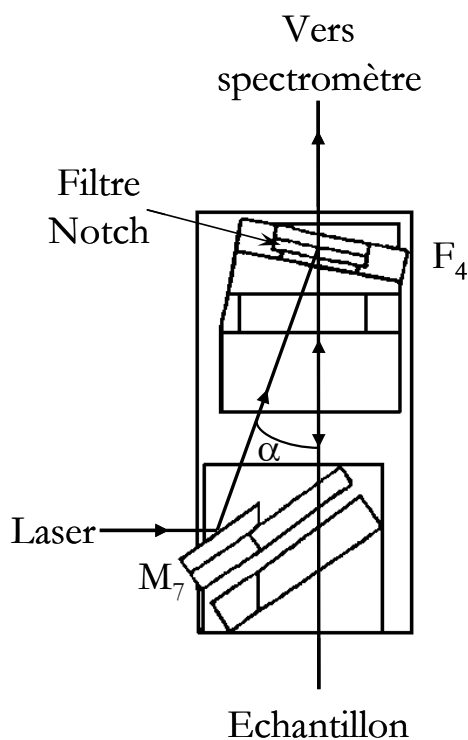


Figure 16. Bloc optique supportant le filtre Notch. L'angle  $\alpha$  peut être ajusté de façon à optimiser la coupure du Notch.<sup>25</sup>

## Chapitre I : Matériels et méthodes d'analyses, de prélèvements

Le filtre fourni sur cet appareil est un filtre Super Notch-Plus™ dont la fabrication a été brevetée par Kaiser Optical Inc. Il est constitué d'un film empreint de la figure d'interférence résultant de l'interaction de deux faisceaux laser cohérents. Son rôle a été explicité par ailleurs.<sup>25</sup> Brièvement, la propriété de ce type de film est qu'il réfléchit totalement la radiation monochromatique du faisceau incident provenant d'M<sub>7</sub> lorsqu'il est orienté comme indiqué sur la Figure 16 vers le microscope.

La lentille L<sub>2</sub> produit un faisceau parallèle renvoyé par un miroir à 45° (M<sub>8</sub>) vers l'objectif du microscope chargé de le focaliser sur l'échantillon. La lumière résultant de l'interaction onde-matière ainsi mise en œuvre est collectée par le même objectif et parcourt le chemin inverse. Ce type de configuration d'appareillage par lequel la lumière est collectée selon la même direction mais dans le sens opposé à la radiation incidente est appelé configuration rétrodiffusée.

En vertu du principe de retour inverse de la lumière, de la même manière qu'il réfléchissait la radiation incidente, le filtre Notch « rejette » les radiations totalement réfléchies par l'échantillon et diffusées élastiquement. Il transmet les radiations inélastiquement diffusées vers l'entrée du spectromètre : il réfléchit donc la raie Rayleigh et transmet les raies Raman vers le spectromètre.

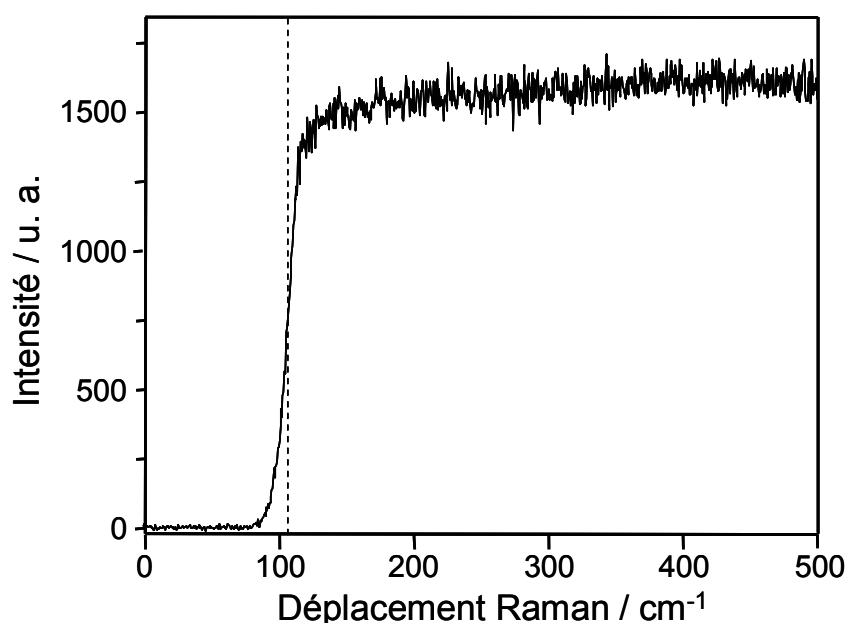


Figure 17. Efficacité du filtre Notch. Le trait vertical signale la coupure du filtre Notch définie comme le déplacement Raman auquel 50% de l'intensité maximum est transmise par le filtre Notch.

La Figure 17 représente la caractéristique du filtre Notch dans la zone de diffusion Stokes. Cette caractéristique a été enregistrée par une accumulation d'une seconde faite sans échantillon sous illumination par la source de lumière blanche par dessous, laser éteint. Elle présente une allure de type créneau. La largeur de ce créneau et la coupure, définie comme étant le nombre d'onde pour lequel 50% de l'intensité maximum est transmise, constituent les caractéristiques du filtre. La Figure 17 indique la coupure par un trait vertical pointillé situé ici vers  $110\text{ cm}^{-1}$ . Cette coupure est optimisée pour être ramenée aussi près que possible de la raie Rayleigh en diminuant la valeur de l'angle  $\alpha^{25}$  par un réglage du support du filtre (Figure 16) vérifié régulièrement.

#### IV.5.2.3. Le trou confocal

La lentille  $L_2$ , lorsqu'elle est traversée par la lumière collectée par l'objectif, reforme l'image du spot laser transmise par le Notch sur le trou confocal  $T_2$  (Figure 18. b). Ce dernier élément est placé de telle sorte que la zone analysée de l'échantillon soit conjuguée à l'entrée du spectromètre. Il joue un rôle de filtre spatial en ce qu'il permet de ne laisser passer que la lumière émise par un volume d'échantillon donné comme illustré sur la Figure 18. Dans le cas d'échantillons trop absorbants, leur pénétration par le laser ne sera pas permise dans de telles proportions mais limitée dans des conditions fixées par les conditions de passage issues des lois de Maxwell (effet de peau pour les composés de conductivité élevée).

La ségrégation en profondeur peut être commentée comme suit. Quand le faisceau incident est focalisé au point situé à l'altitude  $Z_0$  de l'échantillon (Figure 18. b) son image est située au centre du trou confocal  $T_2$ . Lorsque son ouverture est réglée comme indiqué sur la Figure 18, l'image des points défocalisés, soit situés à  $\Delta Z_0$  au-dessous (Figure 18. a) ou au-dessus (Figure 18. c) du plan focal aura une dimension supérieure à celle de l'ouverture du trou. L'intensité mesurée sera donc moins grande. L'ouverture de ce trou peut être réglée entre 0 et  $1500\text{ }\mu\text{m}$ .

La Figure 19 présente l'intensité Raman relative de la raie du silicium située à  $520,6\text{ cm}^{-1}$  mesurée en faisant varier l'altitude de l'échantillon par rapport à celle où l'intensité du signal est maximale, pour différentes ouvertures du trou confocal  $T_2$ .



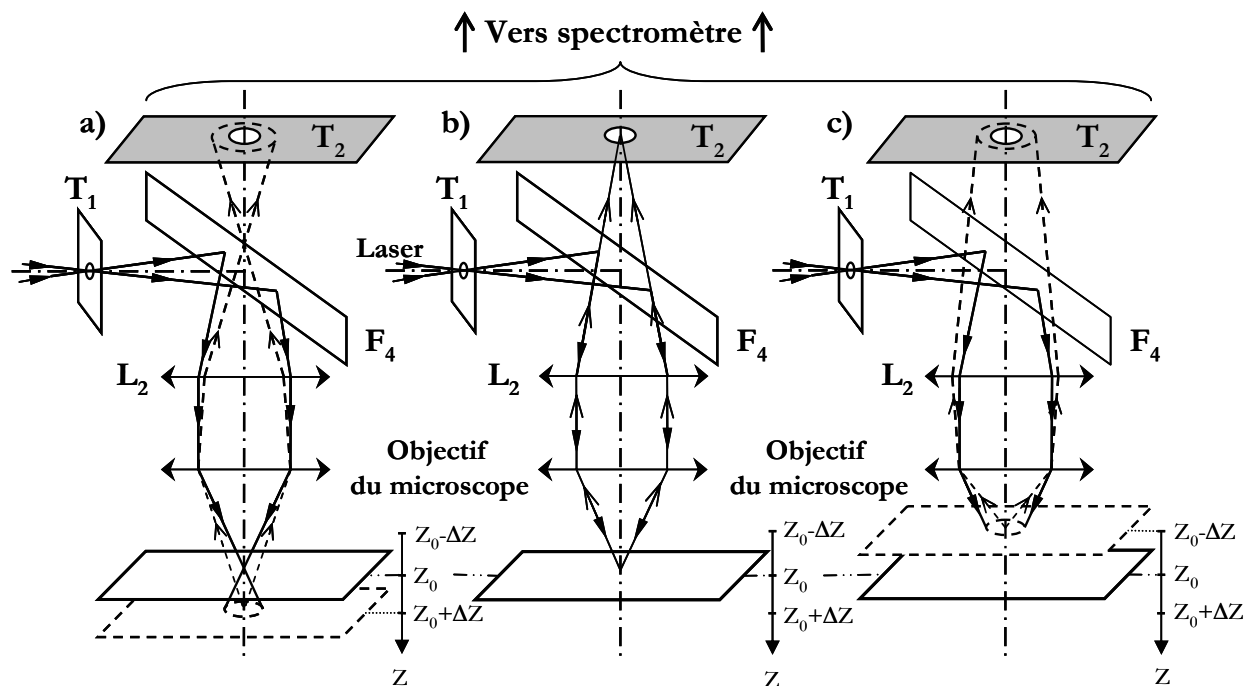


Figure 18. Principe et rôle du trou confocal. Les notations des éléments optiques sont celles données Figure 13. Les rayons tracés en traits continus représentent les rayons incidents réfléchis par le Notch. Les rayons en pointillés représentent les rayons diffusés transmis par le Notch.

Ce matériau a été choisi car la pénétration du faisceau est très faible, de l'ordre de quelques angströms et est très inférieure à la profondeur de matériau analysé.<sup>26</sup> Les spectres ont été enregistrés en utilisant un objectif 100× (ouverture numérique = 0.90). Pour ne pas alourdir l'observation de cette figure, les barres d'erreurs n'ont été portées que pour la mesure faite avec une ouverture du trou de 900  $\mu\text{m}$ . La largeur à mi-hauteur de ce type de courbe est prise comme paramètre de mesure de confocalité. La Figure 19 permet de constater que la confocalité varie avec l'ouverture du trou confocal. Plus cette ouverture est petite, plus le signal Raman diminue rapidement avec l'éloignement du point sur lequel le faisceau est focalisé. Il faut remarquer en outre une asymétrie de ces courbes par rapport à l'axe des ordonnées. A une distance  $Z$  donnée, l'intensité Raman relative est plus petite quand l'objectif est éloigné de la surface de l'échantillon. Il a été remarqué que la forme du faisceau analysé en fonction de la pénétration du matériau analysé est analogue à celle d'un œuf.<sup>27</sup>

Cette tendance permet de jauger l'importance de cet élément qui va, par extension, permettre de sonder un volume défini d'échantillon transparent. Ce volume sera défini par une aire de base fixée par le diamètre du spot et par une profondeur limitée

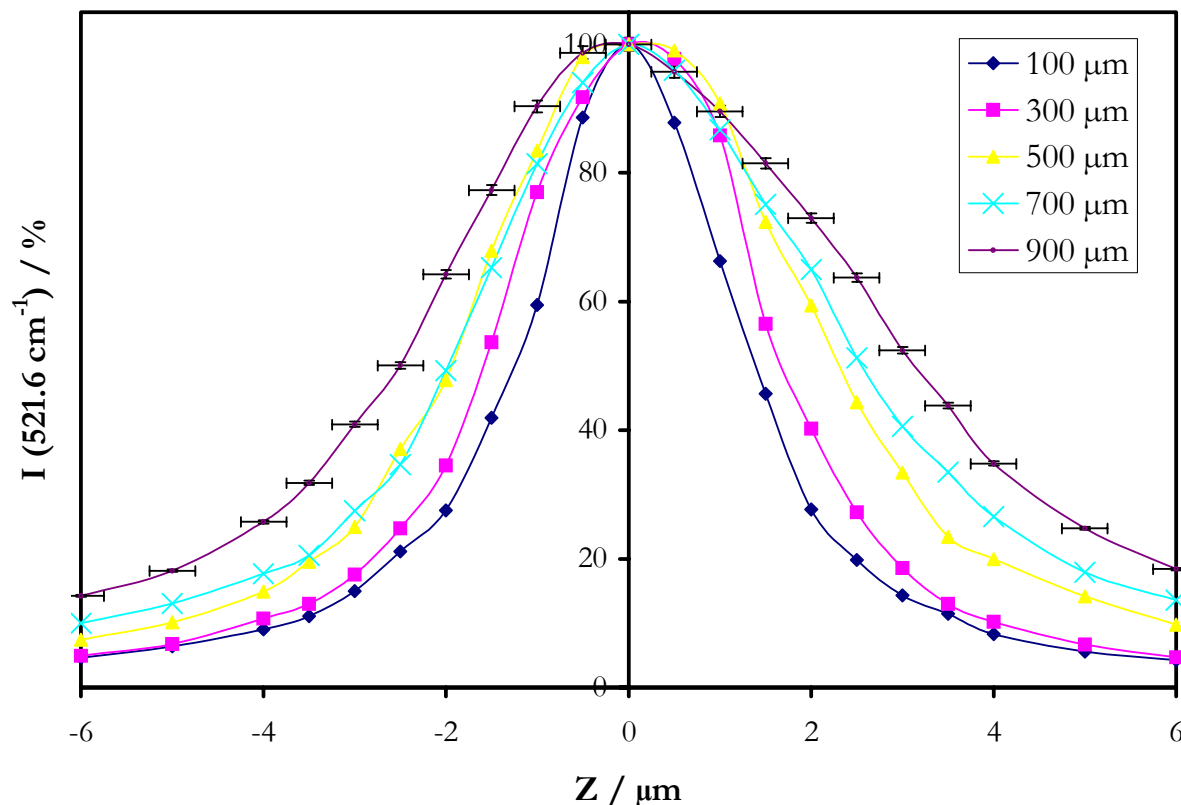


Figure 19. Intensité relative de la raie Raman du silicium en fonction de la position de la surface de l'échantillon par rapport au plan de netteté de l'objectif. L'algébrisation de l'altitude  $Z$  correspond à celle définie Figure 18.  $Z = 0$  correspond donc au point situé à l'altitude  $Z_0$  de la Figure 18.

par le trou et définie par la résolution axiale dépendant de l'indice de réfraction  $n$  du matériau considéré. La réfringence des matériaux transparents n'est pas à perdre de vue notamment lors de l'appréciation de la profondeur pénétrée par le laser.<sup>28, 29</sup> En supposant que l'objectif de focalisation est dépourvu d'aberrations et que la surface sur laquelle le faisceau est focalisé est plan, le diamètre  $d$  du point de focalisation pour une distribution gaussienne de l'intensité du faisceau laser (mode  $TEM_{00}$ ) dans le plan focal objet est donné par l'expression : <sup>26</sup>

$$d_1 = \frac{4 \cdot \lambda}{\pi \cdot \alpha} \text{ soit environ } d_1 = 1,27 \cdot \frac{\lambda}{\alpha} \quad \text{Eqn. 2}$$

où  $\alpha$  est l'angle de focalisation donné par l'ouverture numérique ( $ON = n \cdot \sin \alpha$ ) de l'objectif utilisé et  $\lambda$ , la longueur d'onde d'excitation. Cette valeur permet d'aborder une première approche concernant la résolution latérale du microspectromètre. En considérant que le spot laser est circulaire à la surface de l'échantillon, deux zones de la surface de l'échantillon illuminées successivement lors d'une acquisition en mode point

## Chapitre I : Matériels et méthodes d'analyses, de prélèvements

par point seront résolues dès lors que deux spots consécutifs seront tangents extérieurement. Cela entraîne que la résolution latérale sera donc donnée par la valeur de deux fois le rayon du spot soit le diamètre donné dans Eqn. 2. Une deuxième approche repose sur le critère de Rayleigh. En considérant que la taille du faisceau est définie par la figure de diffraction d'une source secondaire de géométrie circulaire (celle de l'objectif), la distance entre les deux premiers minima du disque central d'Airy vaut

$$d_2 = 1,22 \cdot \frac{\lambda}{\text{ON}} \quad \text{Eqn. 3}$$

Le critère de Rayleigh stipule que la résolution de deux taches d'Airy sera réalisée dans le cas où la position du premier minimum de la première tache coïncide avec le centre de la deuxième tache. Il découle de ce principe que la résolution latérale est définie par le rayon de la tache d'Airy soit :

$$\frac{d_2}{2} = 0,61 \cdot \frac{\lambda}{\text{ON}} \quad \text{Eqn. 4}$$

La résolution axiale est quant à elle définie par :<sup>30</sup>

$$\Delta Z \geq \pm \frac{4,4 \cdot n \cdot \lambda}{2 \cdot \pi \cdot (\text{ON})^2} \quad \text{Eqn. 5}$$

Le grossissement de l'image entre l'échantillon et le trou confocal dépend de celui de l'objectif multiplié par un facteur 1,4. Après le trou confocal, les lentilles  $L_3$  et  $L_4$  forment l'image du trou confocal sur la fente d'entrée  $Fe_2$  et permettent d'adapter l'ouverture du faisceau à celle du spectromètre. Le faisceau y étant parallèle, l'espace entre les deux lentilles  $L_3$  et  $L_4$  est un endroit de choix pour placer d'autres filtres tels un analyseur ou un brouilleur de fréquence (scrambler) pour des analyses de polarisation. L'usage de ces deux lentilles entraîne la réduction d'un facteur 5 de l'image du trou à la fente d'entrée  $Fe_2$ . L'ouverture de cette fente est réglable entre 0 et 200  $\mu\text{m}$ . Elle permet d'influer sur la résolution spectrale. En effet, pour une longueur d'onde donnée, plus la taille de la fente est grande, plus celle de son image sur le détecteur sera grande (dans des proportions dépendant de la configuration optique du spectromètre). Il s'ensuit qu'un plus grand nombre de pixels du détecteur seront éclairés : le signal ainsi généré sera plus large.

#### IV.5.2.4. Le spectromètre

Le schéma de montage du spectromètre est présenté sur la Figure 20. Les lentilles  $L_8$  et  $L_9$  assurent la collimation de l'image de la fente d'entrée  $Fe_2$  sur le détecteur. Le faisceau divergent provenant de la fente est réfléchi par le miroir  $M_{12}$  puis devient parallèle après la lentille  $L_2$  de 300 mm de focale. Le miroir  $M_{13}$  réfléchit le faisceau sur le réseau de diffraction.

Deux réseaux holographiques sont disponibles : celui utilisé ici possède 1800 traits par millimètre, le second en possédant 600. Le premier ordre diffracté est collecté par la lentille  $L_9$  de 300 mm de distance focale puis focalisé sur le détecteur. En tournant le réseau d'un angle approprié, une diode laser émettant une radiation à 785 nm permet de procéder à des réglages d'alignement puisque son faisceau peut être redirigé vers la fente d'entrée puis vers les optiques d'entrée situées avant cette dernière.

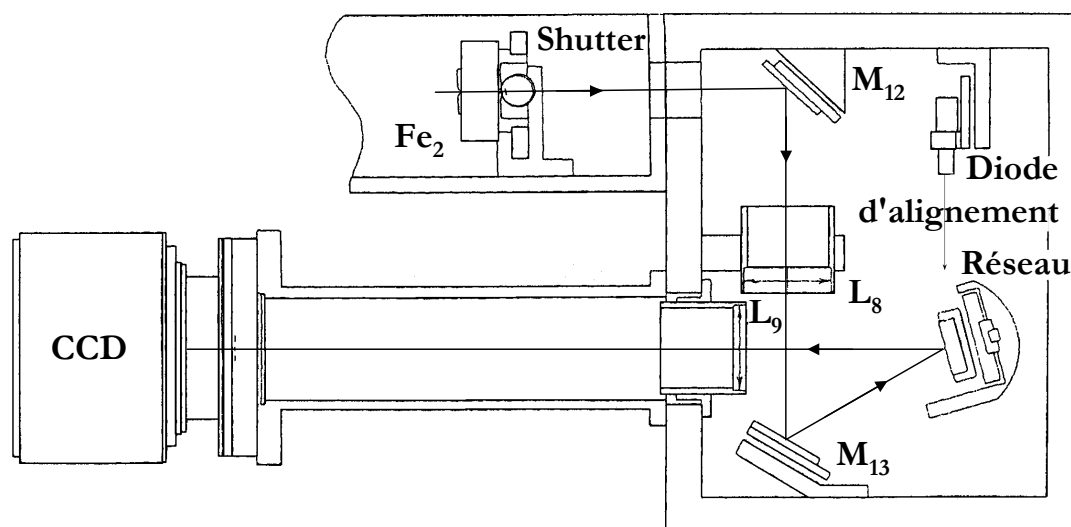


Figure 20. Schéma du couplage du spectromètre et de son détecteur.

Le positionnement du réseau peut être ajusté selon la région spectrale à analyser. Pour cela, un moteur pas à pas commandé par l'utilisateur met en rotation une vis sans fin qui déplace un poussoir guidé par une glissière permettant d'actionner la barre sinus sur laquelle sont montés les réseaux interchangeables. Grâce à un tel dispositif, la dispersion du réseau est linéaire en longueur d'onde. Equipé du réseau de 1800 traits par millimètre, cette dispersion vaut aux alentours de 1,7 nm/mm. Quelques valeurs sont

## Chapitre I : Matériels et méthodes d'analyses, de prélèvements

données pour des déplacements Raman (relativement à 632.82 nm) recouvrant le moyen infrarouge dans le Tableau 8. La précision de cette linéarité vaut  $\pm 0.07$  nm ce qui correspond à  $\pm 1,5$  pixel au niveau du détecteur. Cette valeur n'est pas constante en déplacement Raman.

| $\Delta\nu$ / $\text{cm}^{-1}$ | $\lambda$ / nm | D = Dispersion du réseau |                                           |                             |             |
|--------------------------------|----------------|--------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------|-------------|
|                                |                | D / (nm/mm)              | 1 nm $\leftrightarrow$ x $\text{cm}^{-1}$ | D / ( $\text{cm}^{-1}$ /mm) | D / (nm/mm) |
|                                |                |                          | x =                                       |                             |             |
| -864,31                        | 600,00         | 1,75                     | 28,00                                     | 48,53                       | 1,75        |
| 100,00                         | 636,85         | 1,72                     | 24,62                                     | 42,43                       | 1,72        |
| 1516,64                        | 700,00         | 1,67                     | 20,00                                     | 34,03                       | 1,67        |
| 3302,36                        | 800,00         | 1,55                     | 16,00                                     | 24,19                       | 1,55        |
| 3500,00                        | 819,51         | 1,52                     | 14,87                                     | 22,62                       | 1,52        |

Tableau 8. Dispersion du réseau holographique à 1800 traits par millimètre pour différents déplacements Raman notés  $\Delta\nu$ .

C'est pourquoi, le Tableau 9 présente les correspondances pour certaines valeurs de déplacements Raman.

| $\Delta\nu$ / $\text{cm}^{-1}$ | $\lambda$ / nm | En pixel | En $\lambda$ / nm | En $\Delta\nu$ / $\text{cm}^{-1}$ |
|--------------------------------|----------------|----------|-------------------|-----------------------------------|
| -864,31                        | 600,00         | 1,5      | 0,07              | 1,94                              |
| 100,00                         | 636,85         | 1,5      | 0,07              | 1,73                              |
| 1516,64                        | 700,00         | 1,5      | 0,07              | 1,43                              |
| 3302,36                        | 800,00         | 1,5      | 0,07              | 1,09                              |
| 3500,00                        | 819,51         | 1,5      | 0,07              | 1,04                              |

Tableau 9. Précision du réseau holographique à 1800 traits par millimètre pour différents déplacements Raman notés  $\Delta\nu$ .

La calibration du spectromètre est testée en enregistrant le spectre d'une lame de silicium de qualité électronique dont la raie  $\nu_1$  doit être centrée sur 520,7  $\text{cm}^{-1}$ .

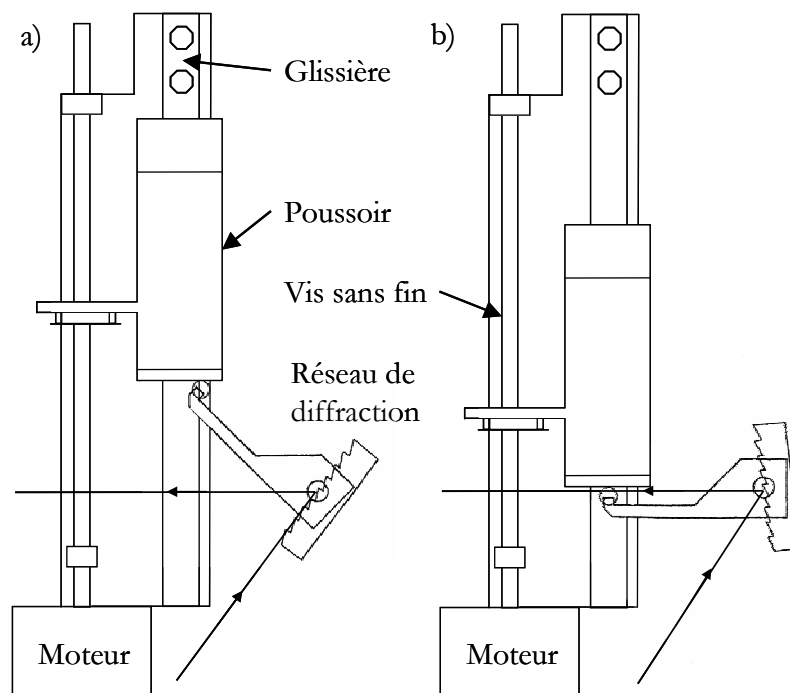


Figure 21. Schéma du dispositif de déplacement du réseau par une barre sinus. a) position du réseau centrée sur une longueur d'onde désirée ; b) position du réseau pour la vérification du centrage de l'ordre 0 de diffraction sur le détecteur.

Elle doit être vérifiée avant chaque expérience voire plusieurs fois par jour lorsque les séances de mesures sont longues et que des écarts de température du laboratoire sont remarquables. La correction de la calibration consiste à amener la barre sinus en position horizontale (Figure 21. b) position pour laquelle l'utilisateur doit veiller à ce que l'ordre 0 de diffraction soit centré sur le détecteur.

#### IV.5.2.5. Le détecteur

Le détecteur utilisé pendant la majeure partie du travail est un détecteur CCD (Charge Couple Device) refroidi par effet Peltier. Récemment, un détecteur refroidi à l'azote liquide a été monté pour accroître la détectivité (voir plus loin). Le CCD est un type spécial de micro puce qui est sensible à la lumière. Sa surface est divisée en un réseau à deux dimensions de petits carrés sensibles à la lumière appelés photo-sites. C'est le nombre de ces photo-sites qui déterminera la résolution du CCD si bien que plus le nombre de ces photo-sites est grand, meilleure est la qualité de l'image en résultant. Celui

## Chapitre I : Matériels et méthodes d'analyses, de prélèvements

monté sur le LabRAM comporte  $1152 \times 298$  pixels, chaque pixel ayant une taille de  $22,5 \mu\text{m}$ . L'intensité lumineuse qui est reçue par chaque pixel est transcrite par un processeur en un nombre.

En effet, chaque site constitue un puits de potentiel séparé de ses voisins par des canaux d'arrêt matérialisés par des implants de barrières de potentiel. Lorsqu'un photon rencontre le CCD, il provoque la libération d'un électron du réseau de silicium qui tombe dans l'un de ces puits de potentiel. Ces puits de potentiel sont créés par deux effets dans différentes directions. Dans une direction, il y a des canaux d'arrêt qui divisent le CCD en bandes de (semi-) conduction si bien que les électrons sont contraints de rebondir au sein de ces canaux. Au-dessus de ces canaux sont disposées des électrodes d'entrée. Lorsque l'électrode est active, le puits de potentiel est créé et les électrons y sont captés.

Un photon stimule donc un électron indépendamment de son énergie dès lors qu'elle se situe au-dessus d'une valeur seuil déterminée par les caractéristiques du réseau de silicium. Chaque pixel enregistre donc l'intensité de la lumière incidente, pas sa couleur.

Un détecteur CCD permet donc d'enregistrer un spectre entier dans le temps imparti pour enregistrer une seule longueur d'onde en détection monocanale. L'autre dimension de 298 pixels sert à enregistrer plusieurs spectres lorsque le miroir  $M_6$  illumine l'échantillon selon une ligne : la première dimension du CCD (1152 pixels) est donc attribuée à la détection de grandeurs spectrales tandis que la seconde dimension est d'ordre spatial.

Ce type de détecteur présente le double avantage de posséder un grand rendement quantique ainsi qu'un bruit de sortie cent fois inférieur à celui d'un détecteur à barrettes de photodiodes. Cette sensibilité élevée, couplée à un spectromètre efficace, entraîne qu'une mesure précise est possible avec un flux lumineux très faible ce qui résulte en une baisse significative des phénomènes d'échauffement et de photo-oxydation potentiels de l'échantillon.

Le CCD doit accomplir quatre tâches pour générer une image :

- 1) Générer une charge. Cela est réalisé par l'exploitation de l'effet photoélectrique. D'où le CD de Charge Device dans le sigle CCD.
- 2) Collecter la charge. Cette fonction est assurée par un réseau de pixels reliés à un réseau d'électrodes.

3) Transférer la charge. Cela est réalisé en appliquant une différence de potentiels entre les électrodes. Les électrons se déplacent verticalement, vers le bas en enregistrement puis horizontalement. Chaque ligne est lue en séries par une puce amplificatrice.

4) Détecter la charge. Les paquets de charges sont convertis en une tension de sortie puis codés en signal digital. D'où le C de Coupled dans le sigle CCD.

Au cours du déroulement de ce travail, le laboratoire fit l'acquisition d'un nouveau détecteur CCD afin d'augmenter la qualité de la détection. Il s'agit d'un détecteur Jobin-Yvon doté de  $2048 \times 512$  pixels refroidi par de l'azote liquide avec une unité d'alimentation externe au spectromètre. En plus d'une amélioration sensible de la détection, l'usage d'un tel détecteur permet de réaliser un spectre couvrant une plus grande région spectrale. Ainsi, pour les spectres de composés minéraux dont la région la plus intéressante spectroscopiquement se situe entre environ 150 et  $1300\text{ cm}^{-1}$ , l'acquisition d'un spectre sur une seule fenêtre spectrale sera rendue possible, ce qui est du plus grand intérêt pour l'acquisition des nombreux spectres nécessaires pour réaliser des images Raman de grande taille (i. e. comportant un grand nombre de pixels). Parmi les inconvénients de ce type de détecteur figure la présence de pulses cosmiques sur les spectres Raman enregistrés. Ce type d'artefact est difficilement évitable et fut corrigé manuellement ou par filtrage des spectres. Des algorithmes visant à supprimer ces pics indésirables sont présentés dans une littérature récente.<sup>31</sup>

#### **IV.5.2.6. Le microscope et sa platine à déplacement micrométrique**

Le microscope couplé au spectromètre est de marque Olympus (Japon) BX 40 à haute stabilité. Celui-ci est doté d'un révoluer pouvant recevoir jusqu'à cinq objectifs. Les objectifs qui furent utilisés sont des objectifs Olympus plans achromatiques dont les grossissements et ouvertures numériques sont détaillés dans le Tableau 10. Selon les échantillons analysés, certains objectifs ont de grandes distances de travail. L'échantillon peut être éclairé en transmission à l'aide d'une source de lumière blanche ou par réflexion grâce à une autre source de lumière blanche externe reliée par fibre optique à l'intérieur du



## Chapitre I : Matériels et méthodes d'analyses, de prélèvements

corps du microscope dont le faisceau est collimaté par la lentille  $L_2$  (cf. Figure 13). L'échantillon peut alors être observé en apposant deux lames séparatrices  $LS_{12}$ , Figure 13.

|                                   |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|
| Grossissement                     | 10   | 50   | 80   | 100  | 100  |
| Ouverture numérique               | 0,25 | 0,55 | 0,75 | 0,80 | 0,90 |
| Longue distance de travail (ULWD) | non  | oui  | oui  | oui  | non  |

Tableau 10. Objectifs de microscope utilisés.

La première lame séparatrice (50% en transmission, 50% en réflexion) permet d'envoyer la lumière blanche sur l'échantillon. La seconde a pour rôle d'envoyer l'image de l'échantillon sur une caméra CCD noir et blanc à travers la lentille  $L_7$  et par le miroir  $M_{11}$  (Figure 13). Une autre caméra CCD couleur située au-dessus du microscope dans l'axe de l'objectif (non montrée sur la Figure 13) permet de procéder aux réglages de focalisation et de positionner l'échantillon sous le faisceau.

Le positionnement de l'échantillon est réalisé par une platine micrométrique Märzhäuser Wetzlar (Allemagne) munie d'un cadre porte-lame de microscope de dimension  $76 \times 25 \text{ mm}^2$ . Cette platine permet de réaliser un balayage spatial selon deux directions situées dans le plan de la feuille. Sa course maximum est de 90 mm selon la direction horizontale, et de 60 mm selon la direction verticale définies dans le plan de la feuille (Figure 13). Cette platine peut être pilotée manuellement à l'aide de deux vis ou par un joystick. Pour un balayage XY automatique, la platine est asservie par une unité de contrôle MCL2 (Märzhäuser Wetzlar, Allemagne) commandant des moteurs pas à pas couplés aux vis de la table avec une résolution spatiale de  $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ .

#### IV.5.2.7. Acquisition et traitement des données

Un boîtier extérieur contient l'électronique destinée à l'alimentation des source laser et diode laser d'alignement, à l'interfaçage de pilotage des trou confocal, fente et réseau du spectromètre. Il est conçu par le constructeur du microspectromètre.

## Chapitre I : Matériels et méthodes d'analyses, de prélèvements

---

Un ordinateur permet de piloter le microspectromètre. Il s'agit d'un PC Hewlett-Packard doté d'un processeur Intel Pentium 100 MHz avec une mémoire vive (RAM) de 16 Mo et graphique de 8 Mo. Le logiciel utilisé, nommé LabSpec, est conçu par la société Dilor, France implémenté sous le système d'exploitation Windows développé et commercialisé par Microsoft, USA. Les opérations et fonctionnalités assurées par l'ordinateur sont :

- ↳ L'enregistrement d'une microimage par une carte d'acquisition vidéo VITEC. C'est à partir de cette image que sera définie la zone à balayer pour le déroulement d'expériences d'imagerie
- ↳ La définition de la taille des pixels pour le balayage spatial de l'échantillon
- ↳ Le contrôle du déplacement de la microplatine par le module de contrôle MCL2 via une interface de type RS232
- ↳ L'acquisition du signal et le contrôle du paramétrage du détecteur
- ↳ La représentation des données spectrales et d'imagerie
- ↳ Le traitement de ces données
- ↳ Le contrôle du shutter et de l'horloge interne
- ↳ Le contrôle des filtre de densité, trou confocal, fente et réseau.
- ↳ La gestion de l'enchaînement des tâches assurées par les différents éléments mis à contribution lors de l'acquisition de données d'imagerie (déplacement de la table, ouverture-fermeture shutter, acquisition des données, ...).

### IV.5.2.8. Dispositif automatisé de focalisation du faisceau.

Au cours de ce travail, outre l'amélioration de la détection il a été procédé à quelques modifications de cet appareil afin de l'adapter à l'analyse de particules dont la topologie, parfois très irrégulière, imposera le besoin d'un dispositif de focalisation automatisée du laser à la surface de l'échantillon. En effet, le dispositif présenté ne permettait de balayer une zone définie dans le plan de la platine que pour une altitude donnée. Les amas étant hétérogènes chimiquement, en forme et en taille, le passage d'un amas d'une hauteur donnée, à un autre de taille différente, engendrait la défocalisation du

faisceau sur ce dernier. Pour parer à cela, un dispositif de focalisation automatique de la société Physics Instruments du faisceau adapté sur le microspectromètre par son constructeur a été acquis et est schématisé Figure 22.

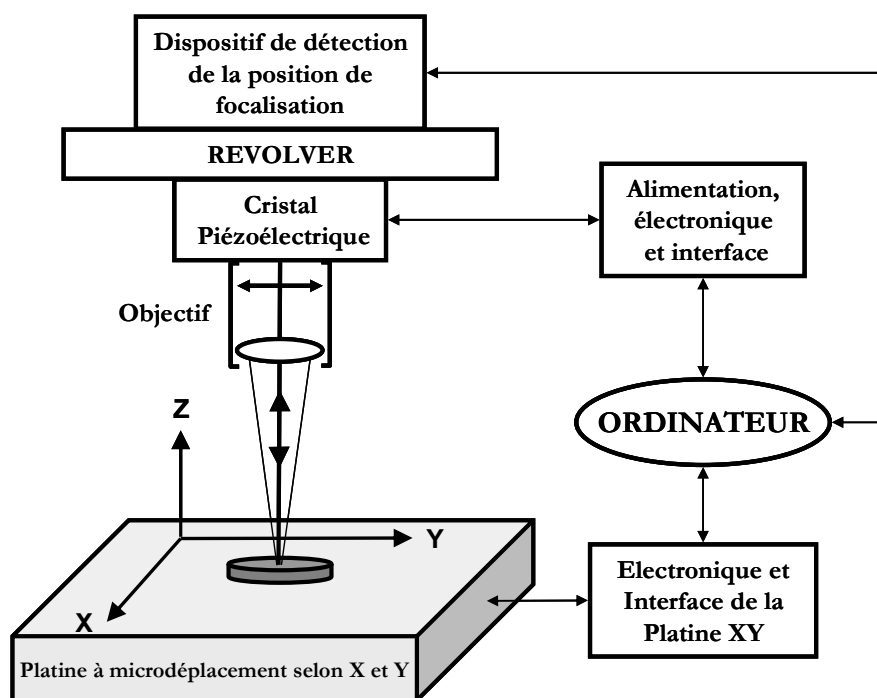


Figure 22. Schéma synoptique du dispositif d'autofocalisation du faisceau. La platine et son électronique restent celles d'origine.

Le déplacement selon l'axe Z est assuré par un cristal piézoélectrique sur lequel est vissé l'objectif du microscope. Ce cristal est relié à un boîtier électronique assurant l'alimentation électrique du cristal ainsi que la détection de son allongement. Ce boîtier est interfacé avec l'ordinateur qui peut recevoir les informations concernant la position du cristal et lui envoyer en retour le positionnement désiré afin de focaliser le faisceau excitateur de la diffusion Raman sur l'échantillon. Pour connaître l'altitude de focalisation, l'ordinateur est aussi interfacé avec un dispositif de détection du signal collecté par l'objectif. Pour cela, une modification du montage optique a dû être opérée au niveau du bloc d'illumination de l'échantillon et de la caméra CCD noir et blanc (cf. Figure 13). Une vue schématique de cette modification est présentée sur la Figure 23.

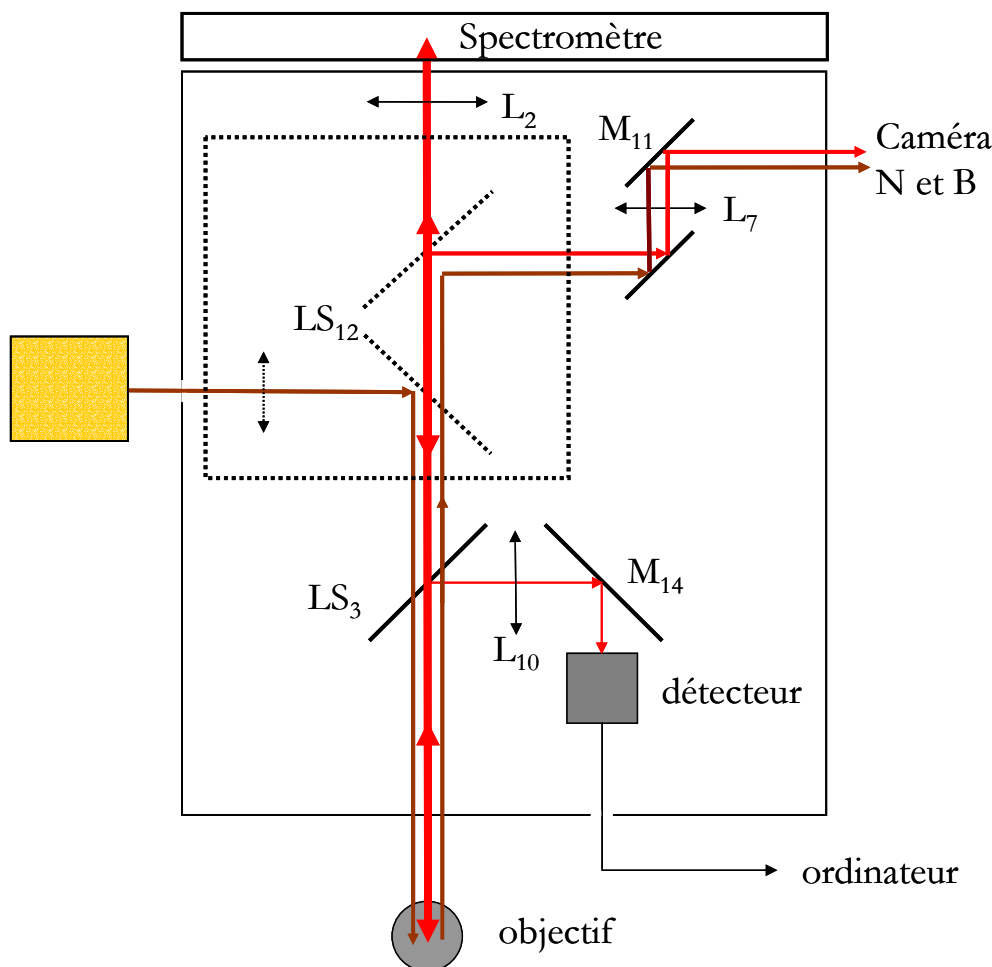


Figure 23. Vue de dessus schématique de la modification apportée au bloc d'illumination pour la détection du signal émis par le faisceau à focaliser. La numérotation des éléments optiques est celle adoptée dans la Figure 13. Les nouveaux éléments optiques ont été numérotés en conséquence. L'ensemble en pointillés est amovible. Le trait rouge fléché représente le parcours du faisceau laser.

L'échantillon est observé à partir de la caméra noir et blanc par renvoi du faisceau de lumière blanche par les lames séparatrices  $LS_{12}$  qui sont maintenant disposées sur un bloc optique qui peut être soulevé pour l'enregistrement des spectres (cadre en pointillés de la Figure 23). Une lame séparatrice  $LS_3$  est placée sur le parcours du faisceau. Elle transmet 95% du signal et en prélève 5% focalisé par la lentille  $L_{10}$  et renvoyé par le miroir  $M_{14}$  sur la surface d'une diode photosensible reliée à l'ordinateur. La procédure de focalisation du faisceau sur l'échantillon est la suivante : l'ordinateur ordonne au cristal piézoélectrique de déplacer l'objectif avec une amplitude de  $\pm 30 \mu\text{m}$  autour de l'altitude à laquelle se trouve la zone de l'échantillon considérée. L'amplitude maximum de déplacement du cristal est de  $\pm 34 \mu\text{m}$  avec une résolution axiale de 1 à 2  $\mu\text{m}$ . Durant ce balayage, l'intensité du signal détecté par la diode est enregistrée en fonction du

déplacement du cristal. Une courbe intensité du signal-altitude de l'objectif est ainsi obtenue. La détermination du maximum de cette courbe permet d'accéder à l'altitude pour laquelle le faisceau est focalisé à la surface de l'échantillon. L'ordinateur envoie à l'interface du cristal l'altitude à laquelle ce dernier doit placer l'objectif. Une correction de la différence de potentiel appliquée au cristal doit être opérée afin de prendre en compte le phénomène d'hystérésis présenté par la caractéristique différence de potentiel-allongement du cristal. Lors de l'enregistrement automatisé de spectres répartis spatialement, cette séquence de positionnement intervient consécutivement à l'incrémentation du positionnement de la table à déplacement et avant l'acquisition. Elle dure environ 5 secondes.

#### **IV.5.3. Traitement des images à partir du logiciel fourni par le constructeur.**

L'imagerie Raman consiste à produire une répartition mono-, bi- voire tri-dimensionnelle d'une caractéristique tirée de spectres Raman enregistrés sur une zone d'échantillon. L'image vidéo enregistrée et affichée dans l'environnement du logiciel est le support à partir duquel l'utilisateur choisit un point, une ligne ou une surface à étudier. Outre les paramètres instrumentaux utiles à l'acquisition des spectres, ceux utiles au balayage spatial de l'échantillon doivent être précisés à savoir le grossissement de l'objectif, le nombre de points par ligne, le nombre de lignes. Une série de données multidimensionnelles comprenant deux (ou trois) dimensions spatiales et une dimension de nombres d'onde est obtenue après balayage. Chacun des points enregistrés constituera ce qui est appelé un pixel de l'image. D'origine anglo-saxonne, ce terme provient de la contraction des termes « picture element » et désigne donc le plus petit élément indivisible de l'image. Cette dernière constituera donc la projection en deux dimensions (2D) de la (des) caractéristique(s) rendue(s) dès lors plus faciles à observer.

Deux des principales procédures d'obtention proposées par le logiciel LabSpec sont présentées ci-après.

#### **IV.5.3.1. Obtention d'images Raman par intégration de l'intensité sur un intervalle spectral**

Cette méthode consiste à calculer l'aire sous pic de chaque spectre enregistré sur un intervalle spectral judicieusement choisi. Cet intervalle spectral coïncidera avec celui sur lequel apparaît une raie caractéristique du composé à cartographier. En considérant que la raie du composé se situe entre les nombres d'onde  $\bar{\nu}_1$  et  $\bar{\nu}_2$ , le programme calcule l'aire sous pic  $A(x,y)$  pour chaque spectre SP, enregistré situé au point de coordonnées  $(x,y)$  :

$$A(x, y) = \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} SP(x, y, \bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

C'est à partir de ces valeurs que l'image sera alors constituée. Il est possible d'utiliser d'autres caractéristiques des raies spectrales comme leur largeur à mi-hauteur. Cette méthode est rapidement mise en œuvre par le programme et présente l'avantage de pouvoir être appliquée pendant l'acquisition des spectres si bien que l'utilisateur peut voir l'image se construire et modifier l'intervalle spectral en temps réel. Elle présente l'inconvénient de devoir être appliquée à des raies ne présentant pas de recouvrement avec celles d'autres composés éventuellement présents.

#### **IV.5.3.2. Obtention d'images Raman par décomposition de spectres modèles**

Cette méthode se propose de décomposer chaque spectre expérimental SP comme la somme de spectres modèles. Cette méthode vient suppléer avantageusement la méthode précédente lorsque celle-ci est mise en défaut notamment à cause du recouvrement de raies spectrales de composés différents. En considérant que  $n$  composés sont présents, l'utilisateur entre dans le programme les  $n$  spectres modèles (de référence)  $M_1, M_2, \dots, M_n$ . Chaque spectre des pixels SP est supposé s'exprimer comme suit :

$$SP(x, y, \bar{\nu}) = \sum_{i=1}^n k_i(x, y) \cdot M_i(\bar{\nu})$$

L'erreur commise suite à une telle supposition vaut alors :

$$E(x, y, \bar{\nu}) = SP(x, y, \bar{\nu}) - \sum_{i=1}^n k_i(x, y) \cdot M_i(\bar{\nu})$$

La détermination des coefficients  $k_1, k_2, \dots, k_n$  est obtenue en minimalisant l'erreur  $E$  par la méthode des moindres carrés. La répartition spatiale du composé 1 sera donc établie à partir des coefficients  $k_1$  calculés sur pour chaque point de coordonnées  $(x, y)$ , celle du composé 2, à partir des coefficients  $k_2$  calculés sur pour chaque point de coordonnées  $(x, y)$ , etc.

#### IV.5.3.3. Limites de ces méthodes

Ces deux méthodes présentent un inconvénient dans le cadre du problème posé par le sujet proposé. Les composés contenus dans les échantillons ne sont pas tous connus a priori. Les prélèvements sont issus de minerais naturels, de poussières colmatées sur des filtres d'usine ou prélevées dans l'atmosphère. Une attente de cette méthode est donc l'identification des espèces présentes pouvant être variées ou ayant des signatures Raman éventuellement inconnues. Or l'utilisation des deux méthodes précédemment décrites implique une connaissance de toutes les espèces contenues dans les échantillons et de leurs signatures Raman respectives afin de savoir quel intervalle spectral doit être choisi pour la première méthode et afin de pouvoir insérer les spectres Raman de référence adéquats pour la deuxième. Il importe donc d'envisager le développement d'une méthode de traitement pour la détermination des spectres Raman des composés à identifier dans un mélange complexe dans le cas où la résolution spatiale de l'appareil ne permet pas l'obtention d'une signature Raman représentative d'un composé pur.

## BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- 1 E. Perdrix, C. Brémard, Caractérisation des métaux polluants dans les poussières atmosphériques, Rapport de fin de contrat, Programme de Recherches Concertées, Environnement et Activités humaines, Etude d'un secteur pollué par les métaux, Janvier 2002.
- 2 T. Sterckeman, F. Douay, N. Proix, H. Fourier, E. Perdrix, Assessment of the contamination of cultivated soils by eighteen trace elements around smelters in the North of France, *Water, Air, Soil Pollut.*, 2002, 135 (1-4), 173-94.
- 3 <http://www.bzl.co.uk>. Site de la société Britannia Zinc Ltd, usine d'Avonmouth, Royaume-Uni.
- 4 S. Sobanska, Etude de la spéciation du plomb et du zinc dans les poussières industrielles et dans un sol contaminé. Approche par méthodes spectroscopiques, Thèse, Lille, 1999.
- 5 S. Sobanska, N. Ricq, A. Laboudigue, R. Guillermo, C. Brémard, J. Laureyns, J. C. Merlin, J. P. Wignacourt, Microchemical Investigations of dust emitted by a lead smelter, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33 (9), 1334-9.
- 6 Gmelin L. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie; Teil C-Blei, 8. Auflage, Springer-Verlag: Berlin, 1974; 584.
- 7 F. Vallat-Joliveau, A. Delahaye-Vidal, M. Figlarz, A. de Guibert, New preparation methods and accurate X-ray powder diffraction for tribasic lead sulfate hydrate, precursor of the active material in lead/acid batteries, *J. power sources*, 1995, 55 (1), 97-100.
- 8 S. Grugeon-Dewaele, J. B. Leriche, J. M. Tarascon, A. Delahaye-Vidal, L. Torcheux, J. P. Vaurijoux, F. Henn, A. de Guibert, Soaking and formation of tetrabasic lead sulfate, *J. power sources*, 1997, 64 (1-2), 71-80.
- 9 S. Laruelle, S. Grugeon-Dewaele, L. Torcheux, A. Delahaye-Vidal, The curing reaction study of the active material in the lead-acid battery, *J. power sources*, 1999, 77 (1), 83-9.
- 10 U. Schwertmann, R. M. Cornell, Iron oxides in the laboratory, Preparation and characterization, VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1991.
- 11 R. M. Cornell, U. Schwertmann, The iron oxides, Structure, properties, reactions and occurrence and uses, VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1996.
- 12 J. Grimblot, L'analyse de surface des solides par spectroscopies électroniques et ioniques, Coll. Mesures Physiques, Masson, 1995, chapitre III, partie IV.
- 13 S. Toogaard, C. Jansson, Comparison of validity and consistency of methods for quantitative peak analysis, *Surf. Interface Anal.*, 1993, 20 (13), 1013-46.
- 14 G. Turrell, J. Corset, Raman Microscopy, Developments and Applications, Academic Press, 1996.
- 15 A. G. Smekal, *Naturwissenschaften*, 1923, 11, 873.



## Chapitre I : Matériels et méthodes d'analyses, de prélèvements

---

- 16 C. V. Raman, K. S. Krishnan, A new type of secondary radiation, *Nature*, 1928, 121 (3048), 501.
- 17 M. Delhaye, P. Dhamelincourt, Raman microprobe and microscope with laser excitation, *J. Raman Spectrosc.*, 1975, 3 (1), 33-43.
- 18 M. Delhaye, P. Dhamelincourt, Laser microprobe and microscope using Raman effect, *Proc. 12th Eur. Congress Mol. Spectrosc.*, Strasbourg, France, 1975, 791-4.
- 19 M. Delhaye, M. Migeon, Calcul du gain apporté par un dispositif optique de concentration du faisceau laser pour l'étude de l'effet Raman, *C. R. Acad. Sci. Ser. B*, 1966, 262, 702-5.
- 20 M. Delhaye, M. Migeon, Intérêt de la concentration d'un faisceau laser pour l'excitation de l'effet Raman, *C. R. Acad. Sci. Ser. B*, 1966, 262, 1513-6.
- 21 W. Hoheisel, W. Jacobser, B. Luttge, W. Weiner, Confocal microscopy: applications in materials science, *Macromol. Mater. Eng.*, 2001, 286 (11), 663-8.
- 22 K. Ajito, K. Torimitsu, Near-infrared Raman spectroscopy of single particles, *Trends Anal. Chem.*, 2001, 20 (5), 255-62.
- 23 J. C. Panitz, P. Novak, Raman microscopy as a quality control tool for electrodes of lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2001, 97-98, 174-80.
- 24 J. Janik, A. Kromka, Raman spectroscopy-a powerful analytical technique for microelectronic industry, *J. Electr. Eng.*, 2001, 52 (3-4), 101-3.
- 25 J. Barbillat, B. Roussel, E. da Silva, Use of Multi-Notch Filter for simultaneous recording of Stokes and anti-Stokes Raman signals close to the exciting line, *J. Raman Spectrosc.*, 1999, 30 (9), 745-55.
- 26 J. P. Cornard, Conception et réalisation d'un prototype de microspectrofluorimètre multicanal à excitation laser dans le domaine de l'ultraviolet, Thèse, Lille, 1987.
- 27 B. Lenain, Microspectrofluorimétrie à excitation laser et détection multicanale : Instrumentation-Possibilités-Applications, Thèse, Lille, 1989.
- 28 N. J. Everall, Modeling and measuring the effect of refraction on the depth resolution of confocal Raman microscopy, *Appl. Spectrosc.*, 2000, 54 (6), 773-82.
- 29 N. J. Everall, Confocal Raman microscopy : Why the depth resolution and spatial accuracy can be much worse than you think, *Appl. Spectrosc.*, 2000, 54 (10), 1515-20.
- 30 C. B. Juang, L. Finzi, C. J. Bustamante, Design and application of a computer-controlled confocal scanning differential polarization microscope, *Rev. Sci. Instrum.*, 1988, 59 (11), 2399-408.
- 31 D. Zhang, D. Ben-Amotz, Removal of cosmic spikes from hyper-spectral images using a hybrid upper-bound spectrum method, *Appl. Spectrosc.*, 2002, 56 (1), 91-8 et références citées.

## CHAPITRE II

# ADAPTATION DE LA METHODE SIMPLISMA A L'IMAGERIE RAMAN

## I. PRESENTATION GENERALE DE LA METHODE SIMPLISMA

Le développement des méthodes instrumentales, leur progrès ainsi que ceux accomplis dans le domaine de l'acquisition de données expérimentales fournissent aux utilisateurs une quantité d'informations toujours croissante. Cela est notamment favorisé par l'outil informatique dont les capacités et autres performances d'ordre configurationnel augmentent incessamment si bien qu'actuellement l'acquisition, le stockage et le traitement de quelques millions de données ne nécessitent plus qu'une échelle de temps de l'ordre de la minute. Parallèlement à ce contexte de considérable progrès matériel, le traitement de l'information et surtout l'analyse des résultats fournis par ces données passe par une indispensable instrumentalisation qui inclut le développement d'algorithmes et leur implémentation par des programmes.

La fin du précédent chapitre déplorait quelques inconvénients liés au traitement des données formulant notamment le fait qu'il reste difficile de déterminer les spectres Raman des composés constituant les échantillons d'origine environnementale ce qui, même si leurs analyses sont intégrées dans une stratégie multitechnique d'analyses, ne peut permettre de présumer de la constitution moléculaire des échantillons de façon exhaustive. L'aspiration à rendre l'analyse des données expérimentales plus systématique devient une nécessité. Le choix d'une stratégie d'analyse passant par celui d'une méthode s'impose alors ne serait-ce qu'au travers de l'observation des échantillons analysés lors de ce travail.

Les échantillons analysés sont constitués de particules accolées les unes aux autres comme le montre l'image présentée sur la Figure 1.

Les observations effectuées au microscope optique laissent apparaître l'hétérogénéité des amas analysés avec des cristallites dont la taille caractéristique peut être submicronique. Aussi la résolution latérale du microspectromètre est-elle mise en défaut. Le faisceau du laser focalisé par l'objectif du microscope sur l'échantillon illumine alors plusieurs cristallites qui sont souvent de nature différente. L'observation de la Figure 1 permet de constater des différences de tailles, d'aspects, de textures et de couleurs. La lumière Raman collectée sera donc issue de plusieurs composés et les signatures spectrales respectives attendues seront celles des composés mélangés.

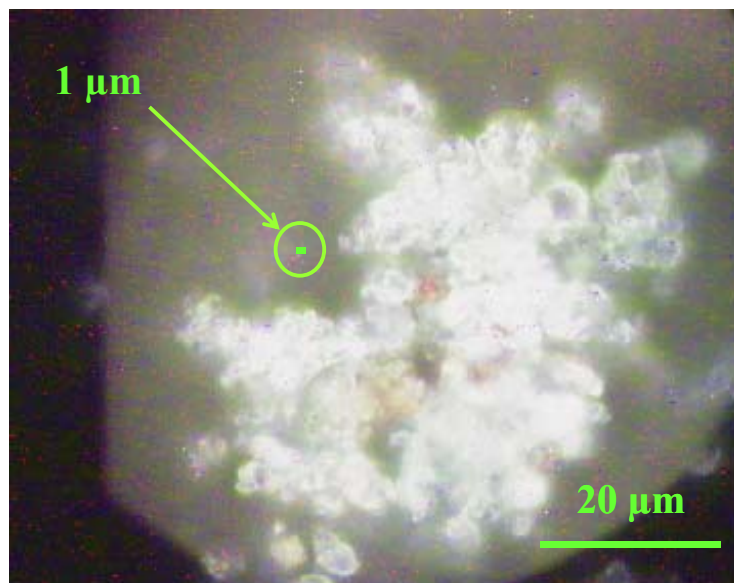


Figure 1. Image optique digitale d'un amas de particules provenant d'un prélèvement de boues séchées et stockées à l'extérieur, dans l'enceinte de l'usine.

### I.1. Utilité de la méthode SIMPLISMA

La méthode d'analyse de mélanges de spectres présentée et utilisée dans ce travail est la méthode SIMPLISMA (SIMPLe-to-use-Interactive Self-modeling Mixture Analysis) qui présente le double intérêt d'être interactive, comme son nom l'indique et ne requiert aucune connaissance approfondie en chimiométrie puisque simple d'utilisation. Il apparaît parfois nécessaire que les résultats trouvés par une méthode soient vérifiés voire contrôlés par l'utilisateur. Jae-Ou Kim exprime cela assez bien lors d'une discussion de résultats<sup>1</sup> : « néanmoins, une telle méthode peut être menée à bien et de façon adéquate uniquement grâce à une aide visuelle graphique soumise à l'œil averti du chercheur ». L'interactivité d'un programme peut revêtir une importance certaine dans de nombreux contextes. En pratique, c'est par exemple le cas dans un environnement où il n'est pas toujours possible de pouvoir obtenir des échantillons présentant une bonne reproductibilité, non soumis à d'éventuelles sources de contamination ou encore dans le cas où des anomalies sont survenues et pour la reconnaissance desquelles l'intervention de l'utilisateur est requise. Revenant à la spectroscopie, des changements de température au sein du système peuvent occasionner des décalages de raies qui pourraient donner lieu à

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

---

l'apparition de nouvelles composantes lors de la résolution des données. Il en va de même pour les problèmes liés au réglage de l'appareil (paramètres expérimentaux et calibration). Là encore, la connaissance des conditions, de l'objectif, du contexte de l'expérience détenue par l'utilisateur-expérimentateur reste une nécessité afin de ne pas aboutir à des erreurs d'interprétation. Il apparaît finalement que les connaissances de l'expérimentateur viendront présider à la bonne conduite de l'analyse des résultats grâce aux outils utilisés.

Une étude bibliographique concernant cette méthode est présentée dans le paragraphe suivant.

### **I.2. SIMPLISMA, Etude bibliographique**

#### **I.2.1. Origines de la méthode SIMPLISMA**

La méthode SIMPLISMA (SIMPLe-to-use-Interactive Self-modeling Mixture Analysis) fut publiée en 1991 par W. Windig et J. Guilment<sup>2</sup> de la société Kodak. Cette méthode est une version rendue simple à utiliser de la méthode ISMA (Interactive Self-modeling Multivariate Analysis) qui déjà est interactive<sup>3,4</sup>. Cette dernière est le fruit d'une approche consistant à combiner la méthode Key Set Factor Analysis mise au point par E. R. Malinowski<sup>5</sup> et les diagrammes de variance mis au point par Windig et al.<sup>6,7,8</sup> Les deux méthodes combinées montrent bien l'objectif que les auteurs de la méthode s'étaient fixés. En effet, la méthode Key Set Factor Analysis (analyse factorielle d'un jeu de clés) permet d'identifier mathématiquement des variables associées de façon la plus proche aux composés chimiques purs constituant le mélange en procédant à la séparation, à la catégorisation et à la classification des résultats au moyen de l'Analyse en Composantes Principales. Cette méthode, comme la plupart des méthodes basées sur l'Analyse en Composantes Principales, n'est pas seulement limitée quant à son application à des données résolues dans le temps. C'est cette considération qui a amené l'introduction du terme multivarié (multivariate). Il faut remarquer que c'est cet aspect qui permettra de pouvoir envisager l'application de la méthode SIMPLISMA dans le cadre de ce travail, c'est-à-dire à des données dont la variation est générée par celle des coordonnées d'espace et non plus par celle des coordonnées de temps. De plus, aucune connaissance préalable

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

---

des espèces pures constituant le mélange et/ou de leur concentration n'est requise pour pouvoir mener à bien une telle analyse. C'est de cette assertion qu'est née la notion d'auto-modèle (self-modeling).

Le diagramme des variances permet quant à lui de simplifier l'analyse des données multivariées : il vise à décrire le jeu de données expérimentales par des données extraites de variables statistiques de façon visuelle. Le diagramme de variances est donc un outil visuel des résultats.

Cette méthode ISMA, ainsi que les méthodes antérieures ayant permis d'y aboutir, ont été successivement appliquées à des lots de spectres de masse c'est-à-dire des lots de spectres discontinus<sup>6, 7</sup> puis à des séries continues de spectres de masse (discontinus) comme ils peuvent être obtenus par une analyse résolue dans le temps<sup>4, 8, 9</sup> et enfin à des spectres continus tels ceux obtenus par spectroscopie de diffusion Raman et par absorption infrarouge<sup>3</sup> ayant une variation continue (celle générée par le suivi d'une réaction chimique).

### I.2.2. Fondements de la méthode SIMPLISMA

Devenue simple à utiliser, la méthode ISMA donnera donc naissance à la méthode SIMPLISMA qui, destinée à l'analyse de mélanges, verra son nom décomposé en SIMPLE-to-use-Interactive Self-modeling Mixture Analysis pour lui donner une plus grande singularité même si cette méthode reste logiquement destinée à des données multivariées : l'analyse de données multivariées devient donc une analyse de mélanges, conférant un nom simplifié à une méthode devenue simple à utiliser.

L'aspect interactif de ce programme repose sur le fait que l'utilisateur peut intervenir sur l'évolution de l'analyse comme cela sera abordé plus tard.

La présentation de cette méthode fut illustrée par l'étude du suivi d'une réaction de condensation suivie par spectroscopie Raman ainsi que par l'étude d'un empilement de couches de polymères par microscopie infrarouge.<sup>2</sup> Déjà, par ces deux exemples, il faut remarquer que les lots de données, de spectres vibrationnels dans le cas présent, ont une source de variation différente : la cinétique et donc le temps d'un côté, les coordonnées d'espace de l'autre. Dans les deux cas, un mélange est étudié : des réactifs disparaissant et

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

donnant lieu à la formation de produits après le passage par des intermédiaires réactionnels dans un cas, et de polymères dans l'autre. Peu de temps après, l'on eut recours à l'utilisation des données dérivées deux fois comme données d'analyse. L'avantage avancé pour cette utilisation est un gain de résolution spectrale puisqu'une dérivation seconde a pour effet de diminuer la largeur à mi-hauteur des raies et donc de séparer plus avantageusement des signaux présentant des recouvrements non négligeables ce qui revêt une grande importance puisque la méthode SIMPLISMA utilise le concept de variable pure. Le deuxième aspect donnant tout son intérêt à l'utilisation de données spectrales deux fois dérivées est qu'une ligne de base non nulle des spectres expérimentaux disparaît à l'issue de ce type de transformation. Les essais suivis de la validation de cet outil seront appliqués à des données du proche infrarouge obtenues à partir de mélanges de solvants.<sup>10, 11, 12, 13</sup> L'algorithme du programme ainsi que des fichiers de démonstration ont été mis à disposition par les auteurs.<sup>14</sup>

Suite à la publication de cette méthode, il fut rendu compte des résultats obtenus à partir de l'application de cette méthode à une grande variété d'applications. A l'heure actuelle, près de 80 publications à notre connaissance rendent compte de résultats obtenus à partir de cette méthode ou l'utilisent comme outil de comparaison avec d'autres méthodes d'analyse multivariée.

### I.2.3. Domaines d'applications de la méthode SIMPLISMA.

Les domaines d'application de cette méthode sont de plus en plus nombreux. Les premiers résultats, présentés par Windig et al. portèrent sur des analyses d'échantillons issus de la biomasse et analysés par spectroscopie de masse.<sup>15, 16</sup> La spectroscopie de masse fut aussi utilisée pour la constitution de lots de données obtenues grâce à l'analyse de solutions destinées à la photographie.<sup>14, 17</sup>

Une application intéressante tirée d'une expérience faite sur un empilement de couches de polymères analysées par microscopie infrarouge à transformée de Fourier fut en outre présentée.<sup>2, 11, 12, 13, 16</sup> Outre la microscopie, la spectroscopie infrarouge a été une méthode source de nombreuses données analysées par la méthode SIMPLISMA. Dès 1992, Mansueto et Wight utilisèrent cette méthode pour étudier la distribution en

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

---

longueurs de chaînes d'oligomères formées pendant la polymérisation à froid du formaldéhyde.<sup>18</sup> La même année, des spectres de mélanges de solvants organiques furent enregistrés dans le proche infrarouge pour résoudre les spectres des espèces pures constituant le mélange.<sup>10</sup> Le même type d'analyse fut opéré sur un mélange d'autres solvants organiques par spectroscopie infrarouge par Réflexion Totale Atténuée dans le domaine de l'infrarouge moyen ou pour l'étude de la structure de l'eau liquide.<sup>19</sup> Cette dernière étude fut très récemment complétée dans le proche infrarouge, à la lumière de nombreuses études antérieures tant théoriques que spectroscopiques.<sup>20</sup> 1995 fut l'année qui vit paraître la première publication mettant la méthode SIMPLISMA à l'épreuve de la comparaison à d'autres méthodes d'analyses chimiométriques avec succès. Cette comparaison fut effectuée au cours d'une étude par réflexion diffuse dans le proche infrarouge visant à contrôler l'homogénéité de mélanges de poudres.<sup>21</sup>

Outre le domaine proche infrarouge, l'UV-visible reste jusqu'à présent le domaine spectral dans lequel le plus de résultats obtenus par spectroscopie par réflexion diffuse a été analysé au moyen de la méthode SIMPLISMA. Cette méthode présente l'avantage de permettre l'étude et la caractérisation d'échantillons pulvérulents qui sont mis à contribution dans bien des domaines : celui de l'étude de catalyseurs à base d'oxydes métalliques<sup>22, 23, 24</sup> ou de celle de zéolithes<sup>25, 26</sup> renfermant en leur sein des molécules polyaromatiques adsorbées<sup>27</sup> présentant des intermédiaires à courte durée de vie, dont l'évolution fut suivie aux temps courts en comparaison avec celles de leurs homologues en solution.<sup>28</sup> Peu de résultats concernant des études en spectroscopie d'absorption UV-visible en phase liquide restent pourtant rapportés<sup>29</sup> car les observables auxquelles ce type de méthode permet d'accéder sont constituées de massifs souvent très larges comportant d'énormes recouvrements des zones de longueurs d'onde caractéristiques des différents composés étudiés.

Point n'en est de même pour la spectroscopie de fluorescence X à laquelle la méthode SIMPLISMA fut appliquée notamment pour l'étude de la complexation d'acides fulviques par le cuivre II<sup>30, 31, 32, 33, 34</sup> ou par le fer III<sup>33, 35</sup>, de leurs propriétés acides par titration potentiométrique<sup>36</sup>, de son interaction avec l'aluminium III<sup>37</sup> ou avec l'oxyde d'uranium II<sup>33, 38, 39</sup>. Similairement, l'oxyde d'uranium II inspira très récemment à Saito et al. une étude de son interaction avec des acides humiques par cette même méthode analytique.<sup>40</sup> Des travaux sur des extractions opérées sur des litières feuillues<sup>41, 42</sup> ou sur



## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

des matières organiques isolées de différentes sources d'eaux<sup>43</sup> ont par ailleurs été présentés.

L'application de la méthode à l'IMS (Ion Mobility Spectrometry)<sup>44, 45, 46, 47</sup> amena ses auteurs à apporter quelques modifications à SIMPLISMA. Cette méthode analytique permet une analyse rapide d'échantillons en phase vapeur avec des limites de détection relativement basses grâce à un appareillage portable. Regrettant de devoir attendre le retour au laboratoire pour pouvoir soumettre les données collectées à SIMPLISMA, Rauch, Harrington et leurs collaborateurs procédèrent à une optimisation de la méthode qu'ils nommèrent RSIMPLISMA (le R signifiant Recursive) afin de pouvoir mener une analyse des données quasiment en temps réel.<sup>48, 49, 50</sup> Confrontés en outre à des problèmes d'analyse liés à des corrélations liant les espèces constituant les mélanges étudiés aux concentrations et aux analytes, ils travaillèrent à un autre type de modification de SIMPLISMA consistant à modifier le mode de sélection des variables en utilisant les pics donnant ainsi naissance à PSIMPLISMA<sup>51</sup> (P signifiant Peak).

Quant à la spectrométrie Raman, outre le suivi en temps d'une réaction de tétraméthyle orthosilicate mentionné précédemment,<sup>2, 14</sup> Vacqué et al. utilisèrent la spectrométrie Raman à transformée de Fourier et l'analyse SIMPLISMA à la détermination d'intermédiaires réactionnels formés lors de l'activation de peroxydes d'hydrogène par des nitriles.<sup>52</sup> Plus récemment, à l'aide de la même méthode d'analyse, Moissette et al. montrent le changement de conformation et la protonation de bipyridines lors de leur adsorption dans le volume poreux de différentes zéolithes.<sup>53, 54, 55</sup> Mestl et al. analysèrent les spectres Raman de catalyseurs à base d'oxydes métalliques étudiés par microspectrométrie Raman en vue d'informations qualitatives uniquement.<sup>56</sup> Ils ne s'intéressèrent pas aux contributions associées aux spectres Raman extraits.

Des spécialistes de spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X commencent à s'intéresser à l'application de différentes méthodes chimiométriques à leurs données expérimentales. Parmi celles-ci figurent la méthode SIMPLISMA.<sup>57</sup>

Force est donc de constater, qu'à l'image du cas précédent, cette méthode semble avoir acquis un certain crédit au sein de la communauté internationale de chimiométrie. En effet, elle figure parmi les méthodes utilisées comme référence dans le but de lui confronter des résultats obtenus par d'autres méthodes d'analyses multivariées dans un contexte soit académique<sup>58, 59, 60</sup> ou pour diverses applications pour l'analyse de mélanges

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

---

de gaz, pour le suivi d'une réaction d'estérification<sup>61</sup> ou d'une réaction de polymérisation du méthacrylate de méthyle par spectrométrie infrarouge.<sup>62</sup> Des lots de données obtenues par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) donnèrent lieu aussi à la confrontation de résultats obtenus par le biais de différentes méthodes.

Reste enfin que SIMPLISMA est utilisée comme outil préliminaire fournisseur de premiers résultats qui sont injectés comme donnée source dans d'autres méthodes de résolution comme il fut fait pour l'analyse de spectres UV-visibles de polynucléotides<sup>63</sup> ou pour la résolution de pics chromatographiques.<sup>64</sup> Cette stratégie constitue un plan de travail qui pourrait être avantageusement envisagé dans notre cas.

## II. APPLICATION DE METHODES D'ANALYSES MULTIVARIEES A L'IMAGERIE.

Cette partie est dédiée à une revue de quelques résultats obtenus suite à l'utilisation de méthodes d'analyses multivariées pour la constitution d'images. Divers types d'imageries seront évoquées.

Chimiométrie et imagerie sont communément des méthodes d'analyse de données comportant plus de deux variables (données multivariées). A ce titre, le rapprochement de ces deux méthodes paraît intéressant. Une relation de réciprocité entre ces deux méthodes est à noter dans la mesure où l'imagerie peut constituer une méthode de visualisation des résultats issus de calibration et autre régression de même qu'il va être fait recours à des méthodes d'analyses multivariées de données obtenues par imagerie. Une brève synthèse de quelques articles parus ces douze dernières années en témoigne.

L'étape première de l'application des méthodes d'analyses multivariées passe par l'établissement de stratégies et de protocoles d'analyses de données dont il est rendu compte notamment à partir d'images satellite <sup>65, 66</sup> ou de détection en direct.<sup>67</sup> Un des premiers centres d'intérêt de la chimiométrie portera sur le pré-traitement de données d'images appliquées par exemple à la chimie<sup>68, 69, 70</sup> ou sur le pré-traitement d'images digitales de farines<sup>71</sup>. Le pré-traitement d'images passe par la réduction du bruit, notamment d'images médicales obtenues par tomographie par émission de positons<sup>72</sup> par le biais d'une méthode d'Analyse en Composantes Principales (ACP), d'images obtenues

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

par Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) de surfaces de matériaux à partir de l'application d'une filtration-compression par ondelettes<sup>73</sup>. Les auteurs ont étendu l'application de cette dernière méthode à la microanalyse par sonde électronique en la comparant aux méthodes de filtrage utilisées de façon classique.<sup>74</sup> Les réseaux de neurones sont appliqués à des données provenant d'images couleurs de graines (végétales) enregistrées par trois caméras CCD haute résolution.<sup>75</sup> Andrew et Hancewicz constatent la réduction du bruit de spectres Raman enregistrés lors d'expériences d'imagerie de sphères de polystyrène dispersées dans l'eau et d'une émulsion d'huile dans l'eau à l'issue d'analyses par des méthodes utilisant l'ACP ou les moindres carrés alternés (ALS).<sup>76</sup>

Outre la réduction du bruit lors de l'étape de pré-traitement des données, les méthodes chimiométriques permettent de compresser les abondantes informations souvent fournies par l'imagerie telles les imageries par résonance magnétique<sup>77</sup> (IRM) ou électronique.<sup>74</sup>

Le recours à une, plusieurs ou à une combinaison d'analyses multivariées est essentiellement destiné à mettre en images des caractéristiques qu'elle permet d'extraire de l'information brute provenant de méthodes d'imagerie directe - parmi lesquelles il convient de mentionner la détection in situ,<sup>67</sup> l'imagerie satellite,<sup>66</sup> l'imagerie dans le visible et le proche infrarouge<sup>78</sup> - ou de méthodes d'imagerie indirecte telles l'imagerie par spectroscopie de fluorescence X multicanale,<sup>79</sup> ou l'imagerie Raman<sup>76</sup> et plus généralement par spectroscopies vibrationnelles.<sup>80</sup> Quelques exemples utilisant l'IRM<sup>81, 82,</sup> <sup>83</sup> et la chromatographie liquide haute performance à phase inversée<sup>84</sup> sont aussi à mentionner.

L'analyse multivariée permet en outre d'apporter des outils complémentaires de visualisation des résultats en rendant compte à l'utilisateur d'informations difficilement accessibles par la simple observation d'images<sup>85</sup> pour l'aider dans sa démarche de diagnostics<sup>66, 86, 87</sup> pour améliorer son interactivité<sup>88</sup> lors de l'observation des résultats issus des données ou pour lui permettre d'accéder au contrôle en ligne, par exemple lors de mélanges de grains,<sup>89</sup> ou au contrôle qualité en aval de la fabrication de composants électroniques analysés par SIMS dynamique.<sup>90</sup>

Un des rôles importants assignés à l'utilisation des analyses multivariées est la classification des données nécessaires notamment à la cartographie de pigments entrant dans la composition de peintures d'œuvres artistiques.<sup>78, 85</sup> La classification des données permet d'aider en pratique au tri d'ordures ménagères,<sup>91 92</sup> ou de farines,<sup>93 94</sup> ou

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

---

d'identifier et cartographier des éléments chimiques répartis en surface,<sup>95, 96</sup> ou en profondeur<sup>97</sup>. Ces méthodes de classification nécessitent la définition de critères comme la nature chimique des échantillons analysés<sup>98</sup> ou de critères directement liés à la dimension de tissus animaux,<sup>86</sup> de particules solides atteignant des dimensions colloïdales.<sup>99</sup> Des approches intéressantes ont consisté à paramétrer des critères a priori non quantifiables comme la texture sensorielle de mayonnaise analysée par microscopie laser confocale<sup>100</sup> ou la porosité de la mie de pain.<sup>101</sup> Ce type d'approche nécessite la modélisation d'une réalité en passant par la définition de paramètres<sup>92</sup> mis à contribution lors d'étapes de régression des données<sup>66, 70, 101</sup> pour mettre en œuvre une calibration<sup>78, 86, 100</sup> qui devra être validée avant d'effectuer des prédictions<sup>66, 70, 101, 102</sup> ; autant d'outils aidant à l'interprétation des données<sup>70, 77, 94, 102</sup> ainsi qu'à la quantification.<sup>87</sup> La mise en œuvre de différentes méthodes débouche inéluctablement sur une recherche constante de nouveaux algorithmes afin d'améliorer la qualité des résultats<sup>103</sup> pour augmenter la vitesse de classification des données<sup>104</sup> ou pour diminuer le temps d'analyse.<sup>87</sup> L'implémentation d'autres méthodes de préparation d'images telle la technique de mesure d'angles<sup>99, 101, 105, 106</sup> a participé à cette démarche de recherche d'amélioration des résultats qui nécessite à l'heure actuelle des compétences chimiométriques puisque les analyses de données se font par la combinaison de différentes méthodes<sup>76, 94, 101</sup> et leur valorisation passe par la comparaison entre plusieurs méthodes.<sup>94, 100</sup>

## III. PRESENTATION DE LA METHODE SIMPLISMA

### III.1. But de la méthode

#### III.1.1. Formulation mathématique

A l'image des méthodes d'analyses auto-modelantes, le but de la méthode SIMPLISMA est de résoudre des données de mélange en termes de spectres des composés purs et de leurs contributions respectives à chacun des spectres expérimentaux

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

---

constituant les données. Algébriquement, en notant  $\mathbf{D}$  la matrice contenant les spectres de mélanges, il s'agit d'établir la relation :

$$\mathbf{D} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{P}^T \quad \text{Eqn. 1}$$

où  $\mathbf{C}$  contient les contributions et  $\mathbf{P}$  les spectres des composés purs à identifier. Le  $T$  mis en exposant de la matrice  $\mathbf{P}$  signale que c'est la transposée de cette matrice qui est multipliée dans le second membre de l'équation 1.

Néanmoins, une erreur résiduelle  $\mathbf{E}$  existe et contient les écarts imputables notamment au bruit si bien que la résolution des données ne permettra de parvenir qu'à la relation suivante :

$$\mathbf{D} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{P}^T + \mathbf{E} \quad \text{Eqn. 2}$$

où  $\mathbf{P}$  et/ou  $\mathbf{C}$  sont résolues mathématiquement mais entachés d'une erreur résiduelle  $\mathbf{E}$  qui sera minimisée. Il y a en général plus de spectres de mélanges enregistrés que de composés a priori inconnus et à déterminer. Ce sera toujours le cas dans le présent travail. Il est alors nécessaire de recourir à la méthode de résolution par les moindres carrés.

### III.1.2. Les différentes étapes de la résolution mathématique

Pour illustrer le principe de cette méthode, un lot de quatre spectres de mélanges a été simulé en combinant de quatre façons différentes deux spectres de composés purs, chacun comportant deux raies. La figure ci-dessous montre que le premier spectre de mélange, appelé Mélange 1, est construit en prenant une contribution de 0,5 du spectre 1 et une contribution de 0,5 du spectre 2. De la même façon, le Mélange 2 est généré en prenant une contribution de 0,4 du spectre 1 et une contribution de 0,6 du spectre 2. Le Mélange 3 est quant à lui généré en prenant une contribution de 0,6 du spectre 1 et une contribution de 0,4 du spectre 2. Le Mélange 4 est généré à partir d'une contribution de 0,7 du spectre 1 et de 0,3 du spectre 2. (Figure 2).

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

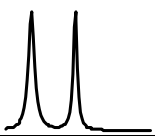
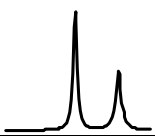
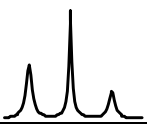
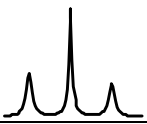
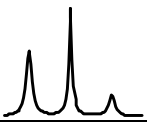
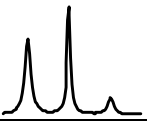
|           |                                                                                   | Spectre 1                                                                         | Spectre 2                                                                          |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
|           |                                                                                   |  |  |
| Mélange 1 |  | 0,5                                                                               | 0,5                                                                                |
| Mélange 2 |  | 0,4                                                                               | 0,6                                                                                |
| Mélange 3 |  | 0,6                                                                               | 0,4                                                                                |
| Mélange 4 |  | 0,7                                                                               | 0,3                                                                                |

Figure 2. Diagramme représentant le principe de l'analyse auto-modelante de mélanges.

La tâche de la méthode consiste, en considérant que les spectres Mélange 1, Mélange 2, Mélange 3 et Mélange 4 sont les seules données dont dispose l'utilisateur, à calculer les spectres 1 et 2 ainsi que leurs contributions respectives à chacun des mélanges. Ici, en adoptant les notations d'Eqn. 1, les matrices de données  $\mathbf{D}$ , de spectres d'espèces pures  $\mathbf{P}$  (qui sont écrites sous forme de spectres en notant que ces spectres sont constitués d'intensités) et de contribution  $\mathbf{C}$  s'expriment de la façon suivante :

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} \text{Spectre Mélange 1} \\ \text{Spectre Mélange 2} \\ \text{Spectre Mélange 3} \\ \text{Spectre Mélange 4} \end{bmatrix} \quad \mathbf{C} = \begin{bmatrix} 0,5 & 0,5 \\ 0,4 & 0,6 \\ 0,6 & 0,4 \\ 0,7 & 0,3 \end{bmatrix} \quad \mathbf{P}^T = \begin{bmatrix} \text{Spectre 1} \\ \text{Spectre 2} \end{bmatrix}$$

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

Dans la suite, pour une matrice de  $n_{\text{spec}}$  spectres de mélanges (ici,  $n_{\text{spec}} = 4$ ) constitués de  $n_{\text{var}}$  nombres d'onde et de  $n_c$  composés purs (ici,  $n_c = 2$ ), la taille des différentes matrices est donc :  $\mathbf{D}(n_{\text{spec}} \times n_{\text{var}})$ ,  $\mathbf{C}(n_{\text{spec}} \times n_c)$  et  $\mathbf{P}(n_{\text{var}} \times n_c)$ .

Puisque  $\mathbf{D}$  est connue, tout comme  $\mathbf{C}$  qui est établie par l'algorithme de SIMPLISMA présenté plus bas, une première estimation des spectres des espèces pures, notée  $\hat{\mathbf{P}}$ , est faite par un calcul matriciel consistant à isoler  $\mathbf{P}$  dans Eqn. 1. Dans un premier temps, Eqn. 1 doit être transposée afin de faire apparaître  $\mathbf{P}$  au lieu de  $\mathbf{P}^T$ . En se rappelant que la transposée d'un produit de deux matrices  $\mathbf{A}$  et  $\mathbf{B}$  égale le produit « inversé » des transposées selon :

$$(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})^T = \mathbf{B}^T \cdot \mathbf{A}^T \quad \text{Eqn. 3}$$

Il s'ensuit que la transposition de Eqn. 1 amène :

$$\mathbf{D}^T = \mathbf{P} \cdot \mathbf{C}^T \quad \text{Eqn. 4}$$

Pour isoler  $\mathbf{P}$ , il suffirait alors d'inverser  $\mathbf{C}^T$ , donnant  $(\mathbf{C}^T)^{-1}$  pour la multiplier à droite aux deux termes de l'Eqn. 4. Une telle opération est envisageable à la condition que  $\mathbf{C}^T$  soit inversible. Pour cela,  $\mathbf{C}^T$  doit être non singulière, carrée et transposable.  $\mathbf{C}^T$  est non singulière si les contributions sont supposées positives. Cette assertion est une hypothèse posée par cette méthode et correspond à une réalité dans la mesure où sa mise en défaut aboutirait à la conclusion que certains composés purs contribueraient négativement au mélange. Par contre, la condition selon laquelle  $\mathbf{C}^T$  doit être une matrice carrée équivaut à une égalité de ses nombres de lignes et de colonnes. Cette condition implique que le nombre de spectres de mélanges doit égaler le nombre de composés purs, soit  $n_{\text{spec}} = n_c$ . Malheureusement, cette condition est mise en défaut par l'affirmation du contraire (voir plus haut). Cet obstacle n'est pas pour autant rédhibitoire puisqu'il suffit de générer une matrice carrée à droite de  $\mathbf{P}$  dans Eqn. 4 à partir de  $\mathbf{C}^T$  pour qu'elle reste connue. La multiplication à droite de  $\mathbf{C}^T$  par sa transposée, autrement dit  $\mathbf{C}$ , opérée de part et d'autre de l'égalité Eqn. 4 pour que celle-ci reste valable donne alors :

$$\mathbf{D}^T \cdot \mathbf{C} = \mathbf{P} \cdot (\mathbf{C}^T \cdot \mathbf{C}) \quad \text{Eqn. 5}$$

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

Ainsi, la matrice  $(\mathbf{C}^T \cdot \mathbf{C})$  est inversible puisque de dimensions  $(nc \times nspec) \cdot (nspec \times nc) = (nc \times nc)$ , et non singulière car  $\mathbf{C}$  n'est pas singulière pour les raisons précédemment explicitées.  $\hat{\mathbf{P}}$  est alors calculée selon :

$$\hat{\mathbf{P}} = \mathbf{D}^T \cdot \mathbf{C} \cdot (\mathbf{C}^T \cdot \mathbf{C})^{-1} \quad \text{Eqn. 6}$$

Dans l'étape suivante, les contributions sont calculées à partir de  $\hat{\mathbf{P}}$ . Elles sont le résultat de la projection des intensités associées aux variables pures sur les données originales. Cette étape présente l'originalité de réduire le bruit dans les contributions. En apposant un astérisque en exposant sur la matrice  $\mathbf{C}$  des contributions pour rappeler cette projection et en remarquant que  $\mathbf{P}$  n'est pas a priori carrée (cela signifierait que les données seraient telles qu'il y ait autant de spectres de pureté que de nombres d'onde enregistrés, ce qui reste pratiquement aussi peu probable que signifiant), l'injection de  $\hat{\mathbf{P}}$  dans Eqn. 2 afin d'isoler  $\mathbf{C}$ , devenue  $\mathbf{C}^*$  apporte :

$$\mathbf{C}^* = \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{P}} \cdot (\hat{\mathbf{P}}^T \cdot \hat{\mathbf{P}})^{-1} \quad \text{Eqn. 7}$$

La matrice  $\mathbf{C}$  ne contient pas des concentrations mais des intensités proportionnelles à des concentrations (ce sera abordé plus en détails dans le cas de la diffusion Raman par la suite). C'est pourquoi ces étapes de normalisation obtenues dans la matrice  $\hat{\mathbf{P}}$ , ainsi que les normalisations inverses de  $\mathbf{C}$ , sont souvent utilisées pour accéder à une information plus quantitative qui, du fait qu'elle ne correspond pas exactement aux concentrations, sera considérée comme contenant des contributions des spectres des composés purs au mélange. Les données sont dès lors reconstruites comme suit :

$$\mathbf{D}^{\text{reconstruit}} = \mathbf{C}^* \cdot \hat{\mathbf{P}}^T \quad \text{Eqn. 8}$$

La matrice  $\mathbf{D}$  contenant les données expérimentales et celle contenant les données reconstruites  $\mathbf{D}^{\text{reconstruit}}$  doivent être d'une grande similarité dès lors que le nombre correct de spectres de pureté a été déterminé et donc par la même le nombre correct de composés purs correspondants.



### III.2. Concept de variable pure

L'objectif étant fixé et la façon dont les données expérimentales seront résolues en terme de spectres dotés de leurs contributions respectives étant maintenant déterminés, il reste à définir la stratégie à adopter afin de pouvoir établir la matrice **C** mentionnée dans Eqn. 1, 2 et 4 utiles à la résolution. Les questions posées concernent donc le critère selon lequel l'utilisateur pourra procéder à un « remplissage » éclairé de la matrice **C** qui sera établi à partir de la seule donnée disponible à savoir la matrice de données expérimentales. Cette matrice est constituée de ( $n_{var} \times n_{spec}$ ) intensités. A chacun des  $n_{var}$  nombres d'onde correspond  $n_{spec}$  intensités mesurées lors de l'expérience d'imagerie. Chaque colonne de **C** sera donc constituée d'une colonne provenant de **D** des  $n_{spec}$  intensités associées à un nombre d'onde. L'établissement de **C** va donc reposer sur un choix de nombre d'onde. Par suite, le critère introduit précédemment reposera donc sur cette variable. N'oubliant pas que le besoin avéré est d'identifier les spectres des espèces constituant le mélange, le fait de trouver un nombre d'onde auquel est associée une raie du spectre pour chacun des composés recherchés suffira à l'établissement de **C**. Comme le confirment les dimensions de **C** et notamment son nombre de colonnes, il faudra donc entrer exactement  $n_c$  nombres d'onde,  $n_c$  étant le nombre de composés purs.

Etant donné qu'aucune connaissance préalable des composés constituant le mélange n'est requise, le programme doit aussi prendre en charge une aide à la sélection des nombres d'onde. L'idée présidant à l'établissement du critère de sélection de variables vient de l'observation de la relative unicité de la signature Raman d'un composé donné : celle-ci est caractérisée par un jeu de nombres d'onde et d'intensités relatives. A partir de ceci, la supposition que si dans un spectre de mélange, au moins une intensité (supérieure au fond spectral) est observée à un nombre d'onde contenu dans le spectre d'un seul des composés purs, cette intensité est alors caractéristique de ce composé. C'est ainsi qu'apparaît le concept de variable pure, de nombre d'onde pur ici. L'intensité associée à une variable pure fournit une estimation de la concentration du composé qui lui est associée.<sup>107</sup>

### III.3. Quantification de la pureté et sélection des variables pures

#### III.3.1. Etablissement du premier spectre de pureté

Une observable clé qui peut aider l'utilisateur à la sélection des variables pures est le spectre de pureté. Les intensités des raies communes à plusieurs composés purs varient peu d'un spectre de mélange à l'autre par rapport à celles des régions spectrales qui sont attribuées à l'un des composés. Cela n'est pas surprenant dans la mesure où les raies communes aux différents composés du mélange seront présentes dans tous les spectres expérimentaux alors que les raies pures seront inexistantes en l'absence des composés en question dans le mélange. Il paraît ici approprié de conclure qu'une mesure des « changements » survenant dans les données fournira une information concernant la pureté des variables.

Les variables pures peuvent être déterminées en utilisant des outils statistiques simples. En effet, la déviation standard quantifie les changements survenus dans un lot de données car elle permet d'estimer en quelle mesure les données « s'écartent » de la moyenne. La moyenne et la déviation standard sont donc calculées pour chacune des  $nvar$  variables à partir des éléments  $d_{ij}$  de la matrice des données.  $i$  désigne l'indice de la ligne de l'élément et peut donc prendre des valeurs comprises entre 1 et  $nspec$ .  $j$  désigne l'indice de la colonne et est compris entre 1 et  $nvar$ .

La moyenne notée  $\mu_j$  est définie comme suit :

$$\mu_j = \frac{1}{nspec} \cdot \sum_{i=1}^{nspec} d_{i,j} \quad \text{Eqn. 9}$$

La déviation standard,  $\sigma_j$  :

$$\sigma_j = \sqrt{\frac{1}{nspec} \cdot \sum_{i=1}^{nspec} (d_{i,j} - \mu_j)^2} \quad \text{Eqn. 10}$$

Puisque calculées pour chacun des  $nvar$  nombres d'onde  $j$ , les représentations graphiques de ces deux grandeurs sont respectivement appelées spectres moyen et de déviation standard. Sur la Figure 3 sont représentés les spectres moyen et de déviation standard calculés dans le cas des quatre spectres de mélange présentés dans la Figure 2.

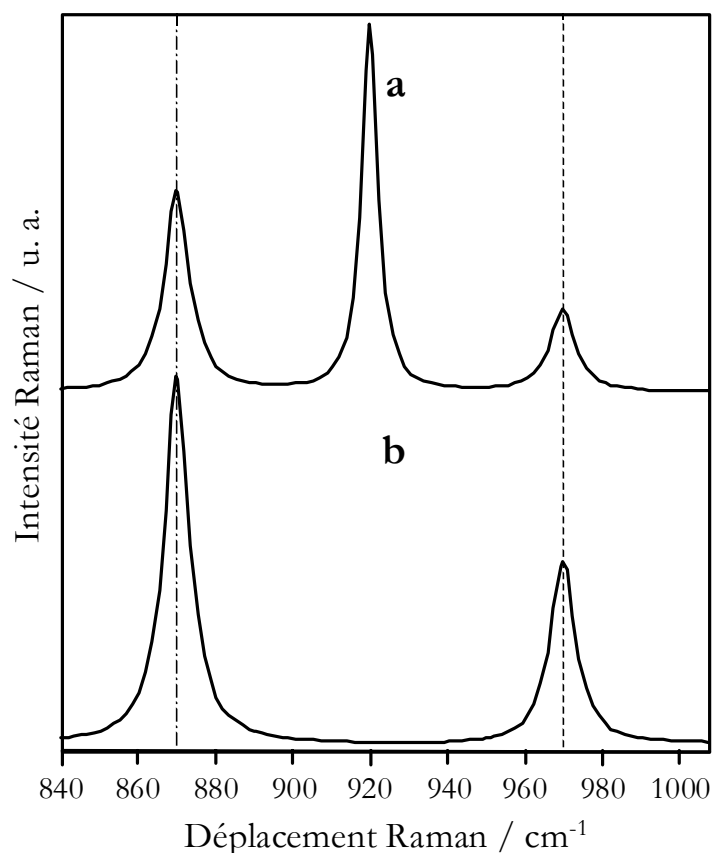


Figure 3. Spectres moyen (a) et de déviation standard (b) des 4 spectres de mélanges présentés en exemple et calculés selon Eqn 9 et 10 respectivement. Les traits pointillés verticaux repèrent les variables pures  $870\text{ cm}^{-1}$  (— · —) et  $970\text{ cm}^{-1}$  (----).

Le spectre de déviation standard reflétera donc la pureté des variables puisque, étant donné tout ce qui a été vu précédemment, la déviation standard sera d'autant plus grande que la variable sera pure.

Considérant maintenant le cas où les deux espèces existent au sein du mélange et qu'une variable pure existe pour chacun des deux composés, il apparaît que ces deux variables devraient posséder la même pureté et donc la même intensité. Cela n'est pourtant pas le cas comme le confirme la Figure 3 b.

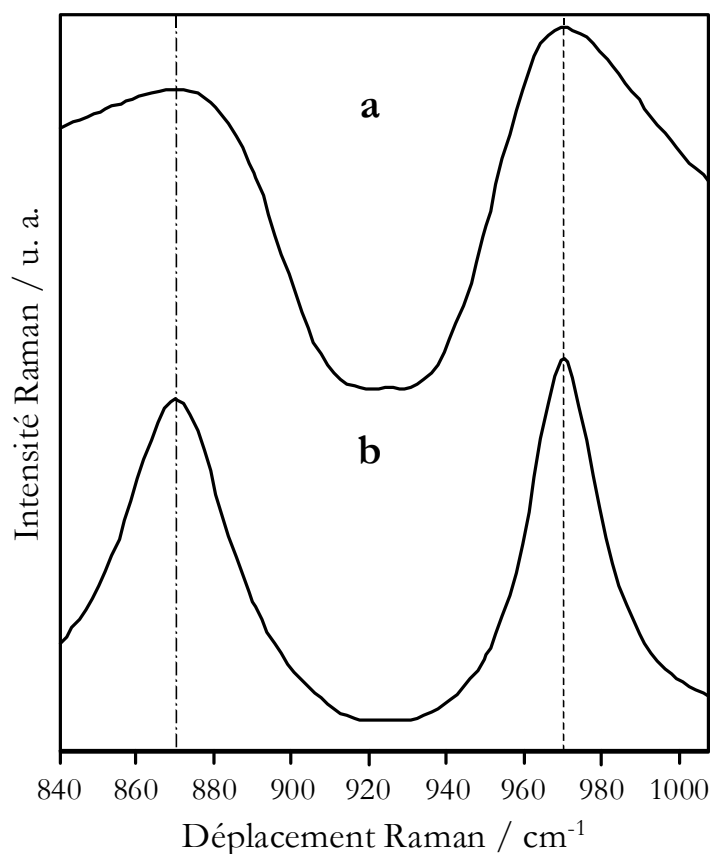


Figure 4. Spectres de pureté (a) et de pureté corrigé (b) avec une constante de décalage ('offset') de 3%. Les traits pointillés verticaux repèrent les variables  $870\text{ cm}^{-1}$  (— · —) et  $970\text{ cm}^{-1}$  (----).

La raison pour laquelle ces intensités diffèrent est que la raie à  $870\text{ cm}^{-1}$  possède une intensité différente de celle de la raie à  $970\text{ cm}^{-1}$ . Une correction des intensités des pics doit par conséquent être effectuée en divisant chacune des intensités du spectre de déviation standard (Figure 3 b) par celles du spectre moyen (Figure 3 a). Les valeurs ainsi obtenues, appelées déviations standard relatives ou coefficients de variation, constituent les points du spectre correspondant, représenté sur la Figure 4 a. Cette figure montre qu'il est rendu plus fidèlement compte de la pureté des variables puisque les variables pures possèdent à présent une intensité similaire. Le fait que les intensités ne sont pas parfaitement égales est dû aux contributions provenant des autres spectres de pureté qui restent très faibles mais qui prennent tout de même une part non négligeable dans les calculs.

Ce nouveau spectre appelé spectre de pureté (Figure 4 a) indique les raies pures : celle centrée sur  $870\text{ cm}^{-1}$  pour le spectre 1 du composé 1 et celle centrée sur  $970\text{ cm}^{-1}$  pour le spectre 2 du composé 2. Bien qu'il apparaisse correct que toutes les variables des

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

deux pics ont des puretés similaires, il n'en reste pas moins évident que, pour de réelles données spectroscopiques, la variable  $870\text{ cm}^{-1}$  doit être préférée à toute autre variable issue de la même raie pour le composé 1 (cf. spectre 1, Figure 2) car elle correspond à son maximum qui présente la plus grande pureté pour ce composé. Il en va de même pour la variable  $970\text{ cm}^{-1}$  pour le composé 2 (cf. spectre 2, Figure 2). En effet, puisque les intensités de la première variable sélectionnée auront une contribution du bruit relativement élevée et ce d'autant plus que la variable sélectionnée sera éloignée de la variable  $970\text{ cm}^{-1}$ . Pour pallier cela, il faudrait donc donner aux variables du spectre de pureté possédant une faible intensité une contribution plus faible afin d'asseoir le calcul. Cela peut être réalisé par l'addition d'une constante de décalage ou « offset » notée  $\alpha$  au spectre moyen donnant un spectre correspondant au spectre moyen translaté de  $\alpha$  selon l'axe des ordonnées. La valeur de cette constante choisie par l'utilisateur égale un pourcentage de l'intensité maximum du spectre moyen. Elle est généralement comprise entre 1 et 5% de l'intensité du maximum du spectre moyen. Cette constante de décalage aura un effet moindre au niveau des puretés de forte intensité mais exercera un effet draconien sur celles de faible intensité. Ainsi, les bords des raies de ce spectre de pureté corrigé seront-ils ramenés vers des valeurs plus faibles si bien que les zones de plus forte intensité seront plus facilement distinguées. Le résultat obtenu est présenté sur la Figure 4 b représentant le spectre de pureté corrigé.

Elle montre que ce calcul reflète les propriétés désirées pour un spectre de pureté puisqu'elle exhibe des pics de forte intensité aux variables pures tout en atténuant l'importance des contributions de faibles intensités quand bien même elles sont pures. Le spectre de pureté corrigé est donc constitué de  $n_{var}$  intensités  $p_{1,j}$  telles que :

$$p_{1,j} = \frac{\sigma_j}{\mu_j + \alpha} \quad \text{Eqn. 11}$$

La première variable pure sera définie comme étant la valeur maximum de  $p_{1,j}$  : c'est celle proposée par le programme SIMPLISMA, le 1 porté en premier indice indique qu'il s'agit de la première variable pure. Dans l'exemple proposé ici, il s'agirait de la variable  $970\text{ cm}^{-1}$ . Il faut encore remarquer que dans le cas de données expérimentales, des zones d'intensité nulle comme celles visibles dans la figure du spectre de pureté

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

corrigé ne seront que très rarement observées par le simple fait qu'un décalage des données existe naturellement par la présence d'une ligne de base.

Une première variable pure est donc trouvée. Par suite, la première colonne de la matrice **C** est remplie avec les intensités de la colonne de la matrice **D** mesurées à la variable pure qui vient d'être sélectionnée.

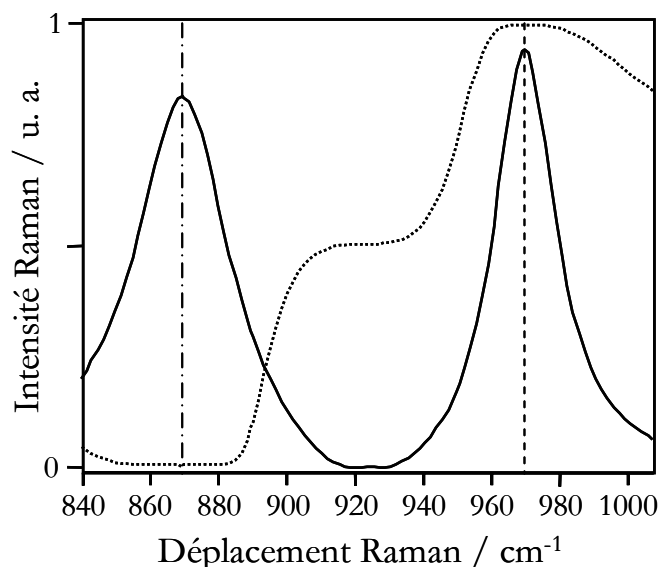


Figure 5. Spectres de pureté corrigé (—) et de corrélation (.....). Les traits pointillés verticaux repèrent les variables  $870\text{ cm}^{-1}$  (-.-.-) et  $970\text{ cm}^{-1}$  (----).

La variable pure suivante ne pourra être déterminée qu'une fois que « l'effet » de la première aura été éliminé du spectre de pureté corrigé. Une méthode permettant d'accéder à la variable pure suivante consisterait à visualiser la façon dont la pureté de chacune des variables se comporte par rapport à celle sélectionnée précédemment. Une grandeur statistique adéquate est le coefficient de corrélation.

En calculant ce coefficient pour chaque variable du spectre, il pourra être visualisé comment les variables sont liées à la variable pure précédente. Le spectre de corrélation des variables et de la variable pure (ici  $970\text{ cm}^{-1}$ ) est présenté en pointillés sur la Figure 5.

Le spectre de pureté corrigé a été normalisé par souci de lisibilité. Le coefficient de corrélation de la variable pure (ici  $970\text{ cm}^{-1}$ ) vaut 1 par définition. Il sera évident que les coefficients de corrélation des variables proches de la variable pure seront grands (i. e. proches de 1). En outre, pour les variables présentant une pureté intéressante pour la suite

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

mais variant différemment de la variable pure, les coefficients de corrélation seront inférieurs. Le candidat idéal pour devenir la variable pure suivante devra avoir la plus grande pureté et variera de façon opposée à la variable pure précédente. Il aura autrement dit la plus petite corrélation possible. Dans l'exemple présenté ici, la variable  $870\text{ cm}^{-1}$  répond au mieux à ces deux critères. Reste à savoir comment prendre cela en compte pour tracer le nouveau spectre de pureté corrigé.

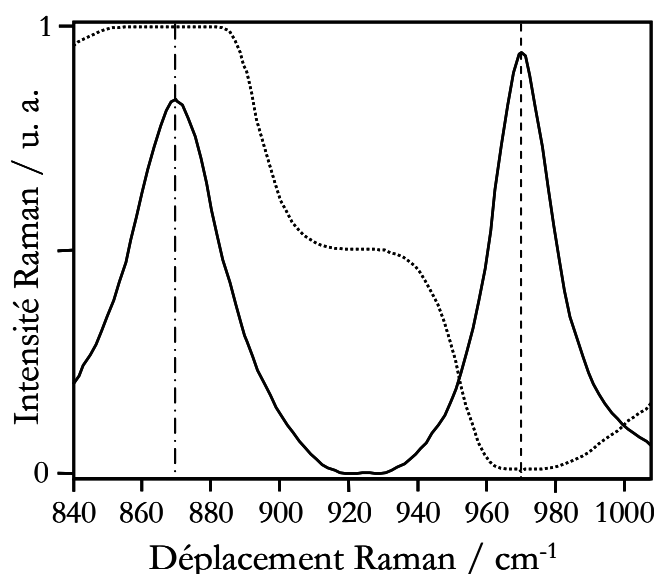


Figure 6. Spectres de pureté corrigé (—) et d'« anti-correlation » (1-correlation, .....). Les traits pointillés verticaux repèrent les variables  $870\text{ cm}^{-1}$  (— · —) et  $970\text{ cm}^{-1}$  (----).

Afin d'observer comment les variables varient de façon opposée à la variable pure précédente, il suffit de calculer le spectre d'« anti-correlation » en portant simplement la somme (1-correlation) en fonction du nombre d'onde. Cela va permettre d'inverser la tendance en donnant une grande valeur aux variables non corrélées à la variable pure. La courbe en pointillés représentée sur la Figure 6 rend compte de ce comportement.

En multipliant ces deux spectres, les variables corrélées à la variable pure précédemment sélectionnée prendront une valeur faible voire nulle ce qui a pour effet de les éliminer tout en laissant une valeur non nulle à toutes les autres, comme le confirme la Figure 7. Le maximum du nouveau spectre de pureté corrigé correspond à la deuxième variable pure et la démarche peut alors être ainsi poursuivie pour déterminer la variable pure suivante. Dans le cas présent, aucune autre variable pure ne sera plus proposée et le

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

spectre de pureté corrigé ne présentera plus qu'un comportement erratique ne rendant compte que du bruit. Idéalement, si aucun bruit n'entachait les spectres, ce spectre correspondrait à la droite de pente nulle passant par l'origine.

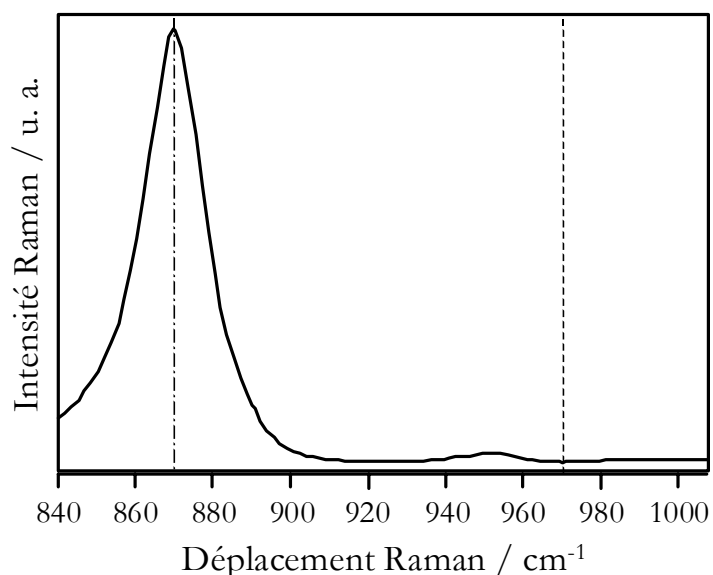


Figure 7. Deuxième spectre de pureté corrigé. Les traits pointillés verticaux repèrent les variables  $870\text{ cm}^{-1}$  (— · —) et  $970\text{ cm}^{-1}$  (----).

Cette approche simple ne constitue en fait qu'une analogie à la méthode utilisée par SIMPLISMA. En effet, le programme procède à une correction multiplicative du spectre de pureté précédent avec un facteur de correction permettant de tenir compte de la façon dont toutes les variables varient par rapport aux variables pures précédentes.

### III.3.2. Méthode de calcul pour la détermination des variables pures suivantes

L'équation 11 permet d'établir le premier spectre de pureté. Il a été montré précédemment que les spectres de pureté  $\mathbf{p}_{k,j}$  successifs étaient définis par une correction multiplicative des variables pures précédentes. Cela se formule mathématiquement par :



---

Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

---

$$p_{k,j} = w_{k,j} \cdot \frac{\sigma_j}{\mu_j + \alpha} \quad \text{Eqn. 12}$$

où  $p_{k,j}$  est le  $j^{\text{ième}}$  nombre d'onde (la  $j^{\text{ième}}$  variable) du  $k^{\text{ième}}$  spectre de pureté permettant d'obtenir la  $k^{\text{ième}}$  variable pure. Le terme correctif  $w_{k,j}$  est une fonction de pondération écrite sous la forme d'un déterminant. L'utilisation d'un déterminant remplit les rôles précédemment définis puisqu'elle permet de pondérer les spectres précédents afin d'éliminer les contributions dues aux variables pures précédentes. L'écriture de cette fonction de pondération sous la forme d'un déterminant s'explique par le fait qu'un déterminant possède la caractéristique de quantifier une dépendance linéaire des colonnes (ou des lignes) qui le constituent. Dans le cas présent, il permet de caractériser la façon dont chacune des  $j$  variables testées dans le  $k^{\text{ième}}$  spectre de pureté dépendent des  $k-1$  variables précédentes. Comme expliqué précédemment, ce déterminant devra logiquement contenir des coefficients de corrélation si bien qu'il permettra donc de jauger la façon dont les variables dépendent des variables pures précédentes.

Une étape préalable à l'établissement de ce déterminant nécessite de normaliser la matrice des données expérimentales par les longueurs des variables (nombres d'onde, ici). Justifiée plus haut, cette normalisation vise à donner à chaque variable pure la même contribution en faisant abstraction de l'intensité Raman des raies. Ce qui est appelé longueur d'une variable correspond simplement à la norme euclidienne de la colonne correspondante de la matrice **D** (racine carrée de la somme des carrés des éléments du vecteur) ramenée au nombre de spectres ( $n_{\text{spec}}$ ). En remarquant que le carré de cette longueur égale la somme de la variance ( $\sigma_j^2$ ) et du carré de la moyenne sans oublier ici l'ajout du terme de décalage  $\alpha$  et en notant  $\|\mathbf{D}\|$  le résultat de cette étape de normalisation de la matrice **D**, il vient que :

$$\|\mathbf{D}\| = \left[ \frac{d_{i,j}}{\sqrt{n_{\text{spec}} \cdot (\sigma_j^2 + (\mu_j + \alpha)^2)}} \right]_{\substack{1 \leq i \leq n_{\text{spec}} \\ 1 \leq j \leq n_{\text{var}}}} \quad \text{Eqn. 13}$$

La matrice appelée matrice de corrélation autour de l'origine  $\tilde{\mathbf{C}}$  est alors définie par<sup>108</sup> :

$$\tilde{\mathbf{C}} = \|\mathbf{D}\|^T \times \|\mathbf{D}\| \quad \text{Eqn. 14}$$

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

Cette matrice possède donc  $nvar$  lignes et autant de colonnes.

Lorsque la  $j^{\text{ième}}$  variable est testée pour déterminer la  $k^{\text{ième}}$  variable pure,  $(k-1)$  variables pures  $(pv_1, pv_2, \dots, pv_{k-1})$  ont déjà été sélectionnées si bien que  $\mathbf{C}$  est de la forme :

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} d_{1,pv_1} & d_{1,pv_2} & \cdots & d_{1,pv_{k-1}} & | & d_{1,j} \\ d_{2,pv_1} & d_{2,pv_2} & \cdots & d_{2,pv_{k-1}} & | & d_{2,j} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & | & \vdots \\ d_{nspec,pv_1} & d_{nspec,pv_2} & \cdots & d_{nspec,pv_{k-1}} & | & d_{nspec,j} \end{bmatrix} \quad \text{Eqn. 15}$$

si tant est que l'utilisateur décide si cette  $j^{\text{ième}}$  variable du  $k^{\text{ième}}$  spectre de pureté  $(p_k, i)_{1 \leq j \leq nvar}$  peut devenir la  $pv_k^{\text{ième}}$  variable pure grâce à  $w_{k,j}$  (Eqn. 12) tel que :

$$w_{k,j} = \begin{bmatrix} \tilde{c}_{j,j} & \tilde{c}_{j,pv_1} & \tilde{c}_{j,pv_2} & \cdots & \tilde{c}_{j,pv_{k-1}} \\ \hline \tilde{c}_{pv_1,j} & \tilde{c}_{pv_1,pv_1} & \tilde{c}_{pv_1,pv_2} & \cdots & \tilde{c}_{pv_1,pv_{k-1}} \\ \tilde{c}_{pv_2,j} & \tilde{c}_{pv_2,pv_1} & \tilde{c}_{pv_2,pv_2} & \cdots & \tilde{c}_{pv_2,pv_{k-1}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{c}_{pv_{k-1},j} & \tilde{c}_{pv_{k-1},pv_1} & \tilde{c}_{pv_{k-1},pv_2} & \cdots & \tilde{c}_{pv_{k-1},pv_{k-1}} \end{bmatrix} \quad \text{Eqn. 16}$$

Comme lors de la sélection des  $pv_{k-1}$  variables pures précédentes, le programme propose par défaut le maximum du spectre ainsi calculé ( $\max [(p_k, i)_{1 \leq j \leq nvar}]$ ) qui, en vertu de l'aspect interactif de SIMPLISMA, peut être accepté ou non. Deux options s'offrent à l'utilisateur :

- Il accepte la variable ou lui préfère une autre variable qu'il sélectionne.
- Il préfère arrêter la sélection considérant qu'il n'y a plus d'information spectrale ce qui peut se traduire ici par  $k-1 = nc$ .

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

Pour faciliter cette prise de décision, différents outils sont mis à la disposition de l'utilisateur et décrits dans ce qui suit.

### III.3.3. Remarque concernant la variable pure

Le terme variable « pure » a été utilisé pour désigner les variables à partir desquelles la résolution du mélange était faite. En restant fidèle à la stricte définition de cette notion, le fait de sélectionner une variable dont la pureté est grande ne signifie pas systématiquement que celle-ci est pure. Certaines équipes préfèrent utiliser le terme de variable clé<sup>58, 59</sup> voulant ainsi marquer la nuance. Dans ce travail, et plus généralement pour les non puristes continuant à utiliser ce terme, le terme variable pure doit être considéré non plus comme une variable répondant à la définition qui en fut originellement faite, mais comme une variable présentant une grande pureté telle qu'elle fut définie plus haut (cf. § III. 2. ; Eqn. 11 et 12) et qui est sélectionnée à ce titre.

## III.4. Outils de diagnostic fournis par SIMPLISMA

### III.4.1. Le spectre de déviation standard corrigé

Le programme SIMPLISMA possède plusieurs outils de diagnostic. Les différentes données sont présentées sous forme de spectres. À côté du spectre de pureté corrigé, le spectre de déviation standard corrigé est présenté à l'utilisateur. Avant la sélection de la  $k^{\text{ième}}$  variable pure, ce spectre est défini par :

$$\sigma_{k,j}^{\text{corrigé}} = \sigma_j \cdot w_{k,j} \quad \text{Eqn. 17}$$

Il présente la particularité de faciliter la sélection des variables pures car il possède une grande similarité avec les spectres originaux tout en gardant une relation bien définie avec les spectres de pureté. La simple observation conjointe de ces deux spectres permet

de diagnostiquer une fin de sélection des variables pures. En effet, en fin de sélection, soit lorsque  $n_c$  variables pures ont été sélectionnées, ils présentent un comportement erratique sur toute la gamme spectrale explorée indiquant que la seule information restante provient du bruit.

### **III.4.2. Le signal d'intensité totale (SIT)**

Un autre tracé mis à disposition est le signal d'intensité totale (SIT) qui présente, pour chacun des  $n_{spec}$  spectres expérimentaux, la somme des  $n_{var}$  intensités. Après chaque sélection de variables pures, cette courbe sert de référence à celle du SIT du mélange recalculé et approché par les moindres carrés. Ainsi, au fur et à mesure que l'utilisateur approche le nombre correct de variables pures, la courbe approchée du SIT se rapproche de celle des spectres enregistrés. Idéalement, ces deux courbes sont confondues dès lors que toutes les variables pures ont été sélectionnées. La comparaison est quantifiée par la racine carrée de la somme des carrés des différences entre le SIT expérimental et le SIT approché. Cette grandeur est relative, si bien que sa valeur maximum est de 1 et que la valeur idéalement atteinte lorsque toutes les variables pures ont été déterminées est de 0. Cette valeur sera définie analytiquement plus loin. Au cours de la sélection des variables pures, l'utilisateur peut, en plus de la comparaison des SIT, voir la contribution de chacune des variables sélectionnées au SIT approché. Plus qu'un outil de diagnostic, ces coefficients ont un rôle indicateur car ils doivent tous être positifs ou nuls lorsque la sélection de toutes les variables pures est terminée. D'autres caractéristiques statistiques sont disponibles au cours de l'analyse mais il n'en sera pas fait mention ici dans la mesure où leur comportement et l'aide qu'elles permettent d'apporter lors du diagnostic ne peuvent être explicites qu'au cas par cas.

### **III.4.3. Le résidu**

Un dernier outil de diagnostic permet de juger et de quantifier la différence entre  $\mathbf{D}$  et  $\mathbf{D}^{reconstruit}$  (Eqn. 8). En effet, ces deux matrices doivent être très similaires lorsque le

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

nombre correct de variables pures a été déterminé. L'équation utilisée pour quantifier cette différence définit ce qu'il convient d'appeler le résidu, noté RRSSQ (Relative Root Sum of the Squares) par la racine carrée du rapport de la somme des carrés des différences de tous les éléments de  $\mathbf{D}$  et  $\mathbf{D}_{\text{reconstruit}}$  et de la somme des carrés de tous les éléments de  $\mathbf{D}$  :

$$\text{RRSSQ} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{\text{nspecn}} \sum_{j=1}^{\text{var}} (d_{i,j} - d_{i,j}^{\text{reconstructed}})^2}{\sum_{i=1}^{\text{nspecn}} \sum_{j=1}^{\text{var}} d_{i,j}^2}} \quad \text{Eqn. 18}$$

Ce rapport confère un caractère relatif à ce type de résidu qui aura donc 1 pour valeur maximum et qui pourra donc être aisément exprimée en terme de pourcentage le cas échéant. Idéalement, cette valeur s'annule pour une résolution parfaite.

Tout au long de l'analyse, et plus particulièrement lors de la sélection des variables pures, l'utilisateur peut consulter toutes ces données et le programme a été écrit de telle sorte que l'utilisateur puisse voir les solutions mathématiques après chaque sélection des variables pures. Possibilité lui est enfin offerte de pouvoir revenir en arrière en supprimant une variable pure sélectionnée sans devoir reprendre l'analyse au début. Autant de caractéristiques qui donnent toute sa légitimité à l'utilisation du terme 'Interactive' dans le sigle SIMPLISMA.

### III.5. Utilisation de la dérivation seconde

Il a été mentionné plus haut que les variables devaient être pures. Il arrive que pour un nombre d'onde donné, l'intensité provienne à la fois du spectre du composé pur possédant un mode actif pour ce nombre d'onde et de celle provenant de la raie d'un autre composé pur centrée sur un nombre d'onde proche. Cela sera particulièrement le cas lorsque deux raies de deux composés distincts sont centrées sur deux nombres d'onde distants d'une à deux fois la plus petite des deux largeurs à mi-hauteur. De façon plus générale, les variables pures ne sont pas toujours existantes pour des spectres formés de

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

raies larges et à cause de la présence de fond. Dans de telles circonstances, la méthode SIMPLISMA doit être utilisée avec prudence. Toutefois, malgré une absence de variable pure qu'elle soit partielle ou totale au sein des données expérimentales, une possibilité de résoudre le système de façon adéquate consiste à utiliser la dérivée seconde des données comme étape intermédiaire. Cet artifice de calcul va permettre de résoudre analytiquement des raies qui se chevauchent en construisant, à partir de  $\mathbf{D}$ , une matrice de données qui contiendra des variables devenues pures. Cette approche est appelée dérivation seconde opposée et consiste à appliquer à  $\mathbf{D}$  l'enchaînement de traitements suivants<sup>10, 13</sup> :

1. Double dérivation des spectres de mélanges : ce calcul est réalisé par l'algorithme de Stavitzky-Golay<sup>109</sup> avec un polynôme de degré 2.
2. Changer le signe des spectres ainsi obtenus de façon à ce que les raies obtenues correspondent à celles des données conventionnelles.
3. Retirer les parties négatives des spectres obtenus en les égalant à zéro.

Cette dernière étape est nécessaire parce que la présence d'intensités négatives dans l'ensemble de ces nouveaux spectres signifierait l'existence de contributions négatives aux spectres et mettrait en défaut l'hypothèse de positivité posée dans l'algorithme.  $\mathbf{D}''$  sera la notation adoptée pour désigner la matrice des nouvelles données ainsi obtenues. A partir de maintenant, les données (resp. spectres) ainsi traitées seront appelées données (resp. spectres) deux fois dérivées ( $\mathbf{D}''$ ) au lieu de deux fois dérivées puis opposées. Les données provenant des mélanges expérimentaux ( $\mathbf{D}$ ) seront appelées quant à elles données conventionnelles.

Ces différentes étapes sont illustrées sur la Figure 8 où les graphes b, c et d correspondent aux résultats obtenus respectivement après les étapes 1, 2 et 3 à partir de deux spectres dont les raies se chevauchent, Figure 8 a.

La Figure 8 a représente le cas simple où deux raies de mêmes intensité et largeur à mi-hauteur se chevauchent. En supposant qu'un mélange de deux constituants possédant respectivement ces deux spectres soit analysé, il est manifeste qu'aucune variable pure ne pourra être clairement mise en évidence puisque sur tout l'intervalle spectral considéré ici, aucune intensité de l'une des espèces est nulle lorsque celle de l'autre ne l'est pas.

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

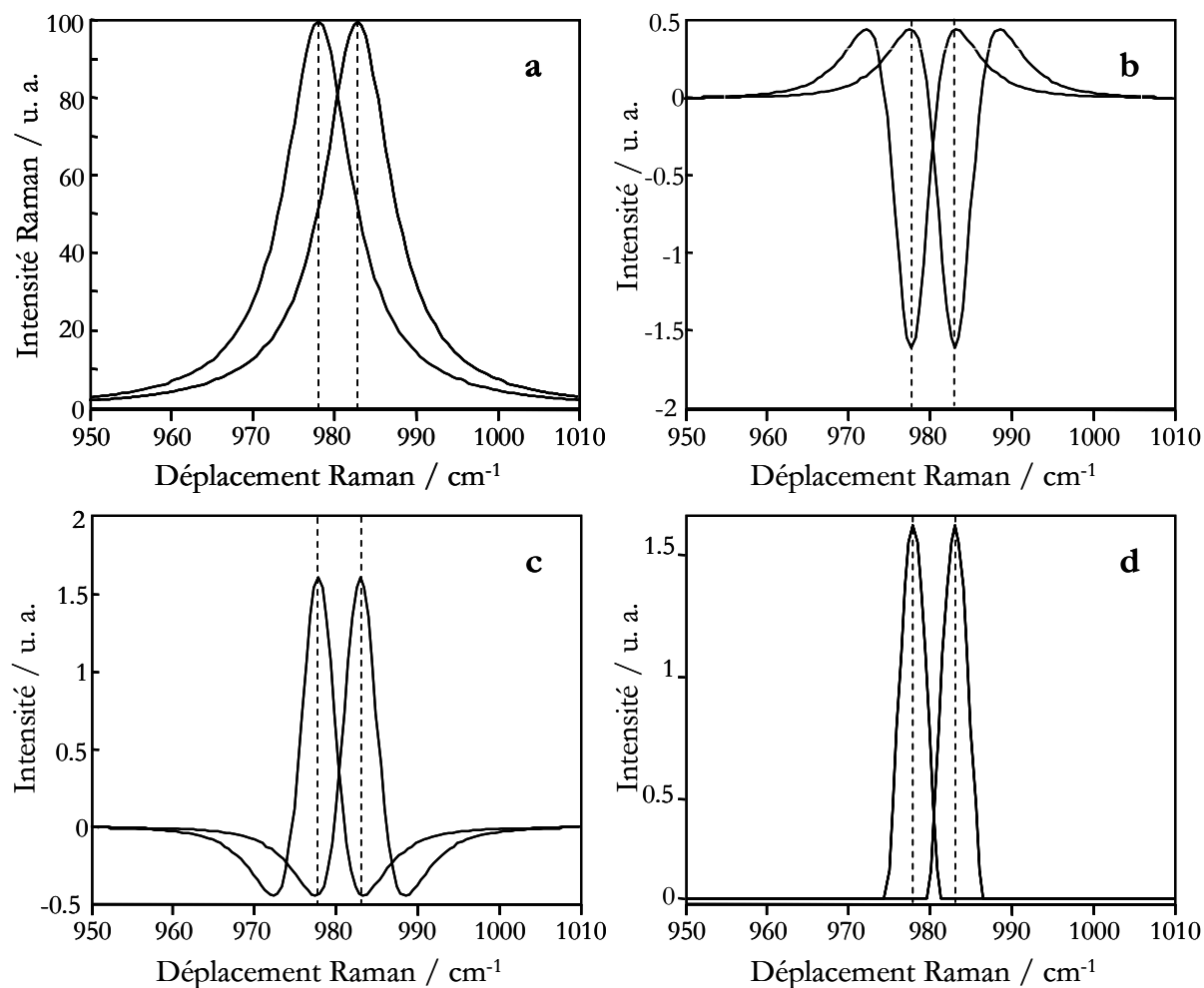


Figure 8. Calcul des spectres de dérivée seconde inversée de deux profils. a) profils expérimentaux ; b) dérivées secondes ; c) dérivées secondes opposées ; d) dérivées secondes opposées dont les valeurs négatives ont été annulées. Les traits pointillés verticaux (---) repèrent les maxima respectifs des deux profils.

A l'issue de la préparation des données deux fois dérivées, des variables pures apparaissent et notamment aux maxima des raies (Figure 8 d) puisqu'à chacun de ces maxima, l'intensité de l'autre spectre est devenue nulle. La diminution de la largeur à mi-hauteur des pics induite par ce traitement permet d'accéder à une meilleure résolution spectrale des données ainsi constituées et par conséquent à l'existence de variables pures. Toutefois, il reste important de noter que cette opération diminue les intensités des spectres comme en attestent les ordonnées des spectres de la Figure 8. Cette diminution sera d'autant plus grande que la fenêtre de dérivation sera large.

Lors de l'exécution de l'étape 1, l'utilisation de la méthode de Stavitzky-Golay, qui constitue l'étape essentielle de ce travail de transformation des données conventionnelles, nécessite de préciser au programme une largeur de fenêtre de lissage. En effet, cette

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

opération de dérivation double par une approche polynomiale requiert la connaissance du nombre de points sur lesquels déplacer la fenêtre. Il a été établi par ailleurs<sup>13</sup> qu'une façon d'assurer un traitement optimum des données consistait à donner un nombre de points correspondant à celui recouvrant la largeur à mi-hauteur du pic le plus étroit parmi ceux qui présentent des recouvrement avec d'autres pics. Il ne pourra être question que de traitement optimum dans la mesure où il faut trouver le moyen de concilier résolution spectrale recherchée avec sensibilité et distorsion des profils induite par le traitement.

Cette règle générale aura été appliquée maintes fois durant ce travail et il aura été observé qu'une telle largeur de fenêtre était effectivement satisfaisante dans la quasi-totalité des cas. A l'exception de cas où cela sera précisé explicitement, ce critère présidera donc au choix de la largeur de la fenêtre de dérivation. Dans l'exemple présenté, les raies ont une largeur à mi-hauteur de  $10 \text{ cm}^{-1}$  et les nombres d'onde sont espacés successivement d'environ  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  sur la gamme spectrale : le traitement a donc été opéré avec une fenêtre de lissage d'environ  $10/0,5 = 20$  points. Comme ce type de traitement est opéré par déplacement de la fenêtre sur le domaine spectral, le nombre de points doit être impair : le nombre de points effectivement utilisé pour ce traitement a donc été 19. En outre, le degré du polynôme utilisé (2) résulte d'un choix reconnu par la communauté scientifique.<sup>110, 111, 112, 113</sup>

Jusqu'à présent, l'accent a été mis sur la résolution de pics présentant des recouvrements. Il faut tout de même noter que cela vaut aussi lorsque les spectres de mélanges présentent un fond continu non négligeable. En pareil cas, ce traitement a pour conséquence d'éliminer artificiellement la ligne de base au niveau de **D''**. Cette conséquence provient du fait que le fond continu présente une (des) faible(s) pente(s) notamment par rapport à celles des raies si bien que leur dérivation aboutit à des valeurs très faibles par rapport à celles des raies.

En pratique, la matrice des données utilisées (Eqn. 1) reste la matrice **D** mais par cette approche, les colonnes de la matrice **C** ne seront donc plus constituées des intensités de la matrice **D** mais de celles de la matrice **D''**. C'est aussi à partir de cette dernière matrice que les différents spectres de pureté corrigés sont calculés. Lors de l'utilisation de cette approche, une attention particulière doit être portée au niveau de la constante de décalage utilisée vis-à-vis des spectres de pureté corrigés calculés à partir de la matrice **D''**.



## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

---

Des augmentations des puretés des variables font apparaître des pics très fins situés sur les bords des raies du spectre de pureté qui sont souvent observés lorsque la constante de décalage est faible. Ces pics sont dus à des erreurs d'arrondis dont le bruit de fond est majoritairement responsable. Par conséquent, les valeurs typiquement données à cette constante sont situées autour de 10% du maximum des intensités du spectre moyen.

## IV. DEVELOPPEMENT ET ADAPTATION DE SIMPLISMA AUX EXPERIENCES D'IMAGERIE

### IV.1. Formulation du besoin - Etablissement de l'objectif

La méthode SIMPLISMA permet d'exprimer une matrice de données comme produit d'une matrice contenant les contributions et d'une matrice contenant les spectres des composés purs constituant le mélange. La matrice contenant les spectres des composés purs a pour dimension ( $nc \times nvar$ ) : les spectres sont donnés en lignes, les  $nvar$  nombre d'onde sont connus. Pour celle contenant les contributions, ses dimensions sont ( $nspec \times nc$ ). Les contributions de chacun des spectres de pureté aux  $nspec$  spectres de mélanges sont donc données en colonnes. Dans le cas où l'expérience faite consiste à suivre l'évolution des espèces en fonction d'un paramètre donné comme par exemple le temps de réaction ou la température, ces derniers paramètres sont unidimensionnels et le comportement observé de chacune des espèces identifiées peut être représenté sur un graphique à deux dimensions. Dans ce cas, l'abscisse sera reliée au paramètre étudié (temps ou température par exemple) et l'ordonnée donnera la valeur de la contribution de l'espèce considérée. Dans le cas où il s'agit d'analyser une image obtenue par microspectrométrie Raman, les  $nspec$  spectres de mélanges sont répartis selon deux dimensions de l'espace comme le montre le schéma ci-dessous.

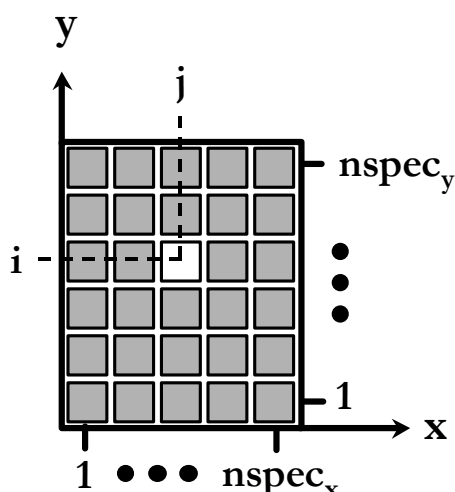


Schéma 1. Répartition spatiale des  $nspec$  points (matérialisés par un carré gris) en lesquels les spectres Raman sont enregistrés.

Selon le nombre de spectres que l'utilisateur aura voulu enregistrer selon les deux directions, en notant  $nspec_x$  le nombre de spectre de mélanges enregistrés suivant la direction  $x$  et  $nspec_y$  le nombre de spectre de mélanges enregistrés suivant la direction  $y$ ,  $nspec$  deviendra tel que  $nspec = nspec_x \times nspec_y$ . Bien sûr, la représentation en deux dimensions peut rester envisageable mais l'observable ainsi obtenue donnera la répartition des espèces contenues dans un mélange réparti sur deux dimensions spatiales sur une seule dimension tandis que l'autre portera les valeurs des contributions à la connaissance de l'utilisateur. En outre, les observables générées seront des courbes ce qui, lorsqu'il s'agit d'observables liées à des répartitions spatiales d'espèces moléculaires, peut apparaître aussi peu judicieux que lisible.

#### **IV.2. Mise en œuvre de la synthèse d'images à partir de données fournies par SIMPLISMA**

L'expression de la problématique posée par le format matriciel dans lequel SIMPLISMA fournit ses résultats permet de voir le travail à accomplir dans le but de l'adapter à des données provenant de l'imagerie. Trois étapes se dessinent alors :

1. Transformer les données spectrales des mélanges enregistrées selon deux dimensions spatiales de façon à les ramener à une donnée bidimensionnelle.
2. Exécuter SIMPLISMA.
3. Transformer et constituer les données inhérentes aux contributions de façon à générer une image bidimensionnelle de ces répartitions à partir de la matrice des contributions.

L'étape 1 implique que, comme les différents spectres sont enregistrés selon deux dimensions de l'espace et comme ils doivent être répartis selon une seule dimension, l'opérateur doit faire en sorte de préserver la position des pixels enregistrés au sein du réseau à deux dimensions lors de la transformation : ces contributions étant réparties en colonnes, la seule connaissance de l'indice de la ligne contenant les informations provenant de chacune des espèces pures devra suffire à pouvoir la situer dans le réseau à deux dimensions.

### IV.2.1. Mise en forme des données spectroscopiques pour l'analyse SIMPLISMA

Lorsque  $nspec_x$  et  $nspec_y$  spectres de mélanges sont respectivement enregistrés selon les directions  $x$  et  $y$  de la table de déplacement (cf. Schéma 1) du microspectromètre  $n_{spec} = n_{spec_x} \times n_{spec_y}$  spectres sont enregistrés. Chaque spectre est représenté par un parallélépipède à base carrée sur le Schéma 2. Les données initialement constituées de  $n_{spec_x} \times n_{spec_y} \times nvar$  intensités Raman représentées doivent être transformées en la matrice **D** de dimension  $(n_{spec} \times nvar)$ .

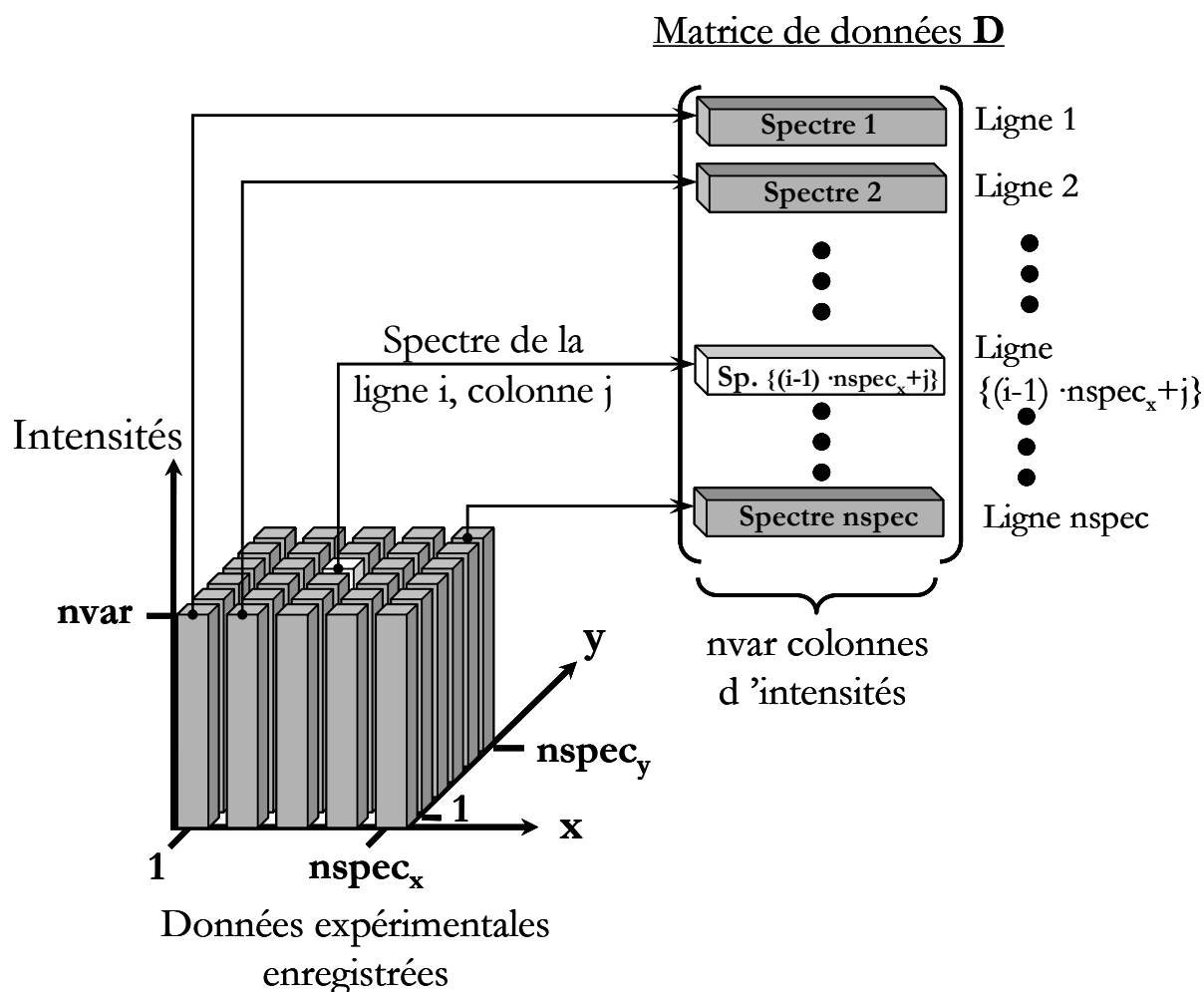


Schéma 2. Représentation de la conversion des données à trois entrées (données expérimentales) en la matrice de données **D** utilisée pour l'analyse SIMPLISMA.

Les spectres sont simplement « empilés » les uns au-dessous des autres dans la matrice **D**. Le premier des spectres expérimentaux situé à la ligne 1 et à la colonne 1 est

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

donc placé à la ligne 1 de **D**. Les  $n_{var}$  intensités du deuxième spectre, situées à la ligne 1 et à la colonne 2 des pixels de l'image à constituer est placé à la ligne 2 de **D**. Ainsi, le spectre situé à la  $i^{ième}$  ligne et à la  $j^{ième}$  colonne des spectres de l'image enregistrée est – il placé à la  $[(i-1) \cdot n_{spec_x} + j]^{ième}$  ligne de **D**. Par extension, le dernier spectre, situé à la  $n_{spec_y}^{ième}$  ligne et à la  $n_{spec_x}^{ième}$  colonne sera donc placé à la  $[(n_{spec_y}-1) \cdot n_{spec_x} + n_{spec_x}] = n_{spec_y} \cdot n_{spec_x} = n_{spec}^{ième}$  ligne qui est bien la dernière ligne de la matrice de données **D**.

La résolution des données est alors faite par SIMPLISMA qui détermine les matrices **P** des spectres Raman des espèces pures et **C** des contributions. Cette dernière matrice est donc de dimensions ( $n_{spec} \times n_c$ ). L'image peut alors être reconstruite.

### IV.2.2. Génération de l'image Raman de la répartition spatiale des composés purs identifiés

$n_c$  images sont à constituer à partir de **C**. Considérant l'une des  $n_c$  espèces pures identifiées, le programme a résolu la contribution du spectre de l'espèce pure à chacun des  $n_{spec}$  spectres enregistrés. De plus, le paragraphe précédent ainsi que l'Eqn. 1 permettent de pouvoir situer les contributions dans le réseau bidimensionnel. Il suffit pour cela de procéder à leur répartition selon l'inverse du protocole précédemment décrit. La première contribution de l'espèce pure considérée est celle au premier pixel. La  $k^{ième}$  contribution, où  $k$  est un entier compris entre 1 et  $n_{spec}$ , correspond à la contribution au spectre de mélange situé à la  $i^{ième}$  ligne et à la  $j^{ième}$  colonne du réseau bidimensionnel de pixels. Il s'ensuit que  $i$  et  $j$  sont tels que  $k = (i-1) \cdot n_{spec_x} + j$ . Le problème est que deux inconnues sont à déduire d'une seule équation ce qui implique l'existence d'une infinité de couples de solutions satisfaisant cette équation. Toutefois, cet espace de solutions est rapidement restreint à un couple unique dans la mesure où  $i$  doit être compris entre 1 et  $n_{spec_y}$ ,  $j$  entre 1 et  $n_{spec_x}$  et où le remplissage de la matrice **D** a été fait suivant les lignes de pixels en allant de gauche à droite puis de haut en bas.

Reste alors à transformer les contributions données par des nombres réels, en image. Signalons au préalable qu'une représentation sous forme de nappes en trois dimensions peut être envisagée directement à partir de **C**. Bien souvent, et notamment

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

lorsque les images sont constituées d'un grand nombre de pixels, l'observation des figures obtenues par ce biais s'avère difficile du fait de la densité des informations portées.

Une image n'est autre qu'un nombre de pixels enchaînés selon deux directions de l'espace qui sont colorés ou noir et blanc. La dernière étape de génération de l'image consiste donc à transformer ces réels en intensités de couleurs.

La transformation d'un nombre en intensité de couleur ne pose que peu de problème à l'exception du fait que, selon le type de codage choisi, ces valeurs d'intensités ou plus exactement de luminances de couleur doivent être échelonnées entre 0 et 1. 0 correspond à une intensité nulle ce qui donne lieu au noir, 1 correspondant à l'intensité maximum de la couleur ce qui, dans le cas du choix de la coloration en échelle de gris, correspond à la couleur blanche. Un aperçu de ce type de coloration est donné dans la Figure 9.

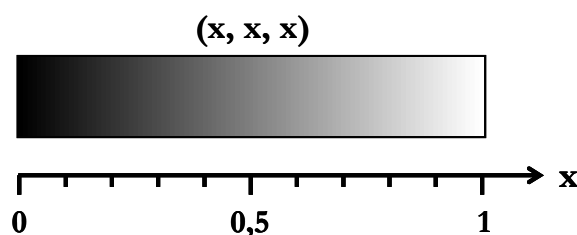


Figure 9. Echelle de correspondance niveaux de gris - contribution du spectre de l'espèce pure à cartographier aux spectres de mélanges expérimentaux. Le triplet au-dessus de l'échelle indique les coordonnées des niveaux de gris dans le système (Rouge, Vert, Bleu).

Les contributions résolues par SIMPLISMA ne sont pas spécialement limitées dans ces proportions. Dans notre cas, cela est peu problématique dans la mesure où les répartitions spatiales ne concernent qu'un seul composé. C'est donc plus à sa contribution relative qu'une importance sera attachée et rien ne peut dès lors opposer de contradictions à ce que les données obtenues dans **C** (**C\***, pour rester fidèle aux notations adoptées dans la partie III) soient normalisées de telle sorte que la plus grande des valeurs obtenue à l'issue de la résolution soit posée égale à la valeur maximum utile pour le type de codage couleur choisi.

En ce qui concerne le choix du codage des couleurs, les couleurs ont été établies en utilisant le système (RGB)<sup>114</sup> grâce auquel toute couleur peut être représentée par une

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

combinaison linéaire des couleurs monochromatiques rouge (Red, 650 nm), verte (Green, 530 nm), et bleu (Blue, 460 nm). Un autre espace de couleurs primaires couramment utilisé repose sur le système de coordonnées (HSI) qui lui aussi repose sur la nature trichromatique de la couleur (Hue : teinte ; Saturation : saturation ; Intensity : intensité).

Pour des raisons de meilleurs résultats et rendus en terme de contraste, les contributions seront la plupart du temps représentées en noir et blanc ce qui consiste donc à choisir les composantes rouge, vert et bleu dans les mêmes proportions. Le niveau de gris ainsi obtenu tirera plus vers le blanc ou le noir selon que la valeur de la contribution est respectivement plus ou moins élevée (Figure 9). Il reste possible de choisir n'importe quelle autre couleur qui peut être obtenue à partir des proportions adéquates de rouge, vert et bleu. Quelques exemples sont présentés Figure 10.

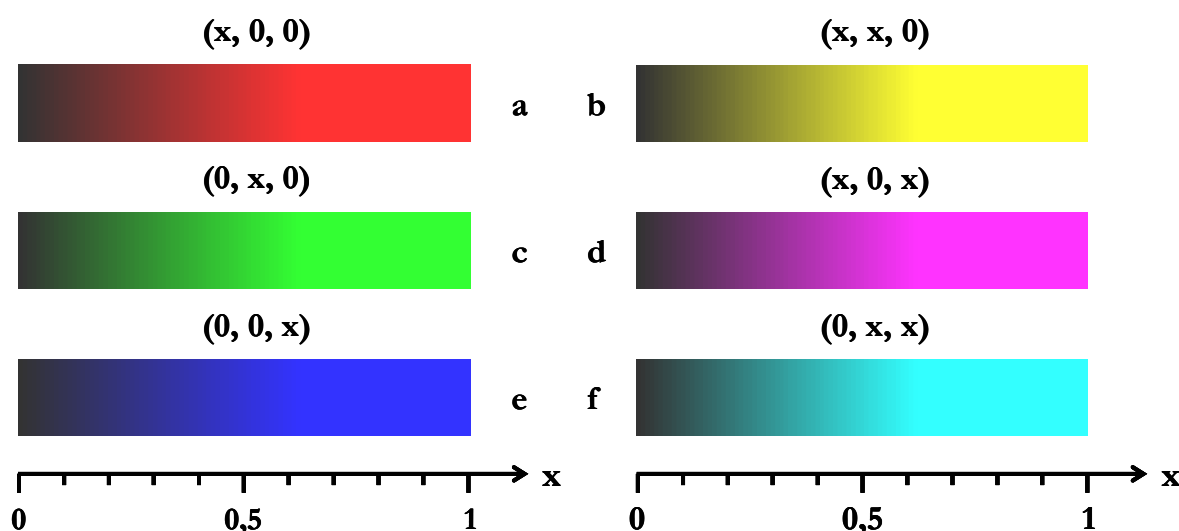


Figure 10. Echelles de correspondance couleur - contribution du spectre de l'espèce pure à cartographier aux spectres de mélanges expérimentaux pour le rouge (a), le jaune (b), le vert (c), le magenta (d), le bleu (e), le cyan (f). Les valeurs en abscisse correspondent à celles des contributions relatives. Les triplets au-dessus de chacune des échelles indiquent les coordonnées des couleurs dans le système (Rouge, Vert, Bleu).

Il pourra être fait recours, le cas échéant, à une autre méthode de représentation des images consistant à associer une tranche de valeurs de contribution à une couleur. Mais là encore, l'utilisation de ce type de format d'image passe par un encodage intermédiaire des contributions. Il présente toutefois l'avantage d'être pris en charge directement par les logiciels utilisés.

### IV.2.3. Superposition des cartographies ?

Les images des contributions des divers composés ne seront superposées dans aucune des présentations de répartitions spatiales faites dans le cadre de ce travail. Cette volonté est motivée par les deux raisons développées dans ce qui suit.

La première est directement liée à la structure d'une image. En effet, trois couleurs primitives (rouge, vert, bleu) permettent de constituer une image. Pour garder aux couleurs résultant des superpositions envisagées une signification, il ne peut donc être envisagé de superposer la répartition spatiale d'au maximum trois composés. Etant donné qu'il arrive souvent que le nombre de composés purs constituant les mélanges analysés excède trois, les superpositions possibles dépassant le nombre de composés ce qui aura pour seule conséquence d'alourdir considérablement la présentation des cartographies. Cela vient alors contrecarrer l'ambition fixée par le recours de l'imagerie de simplifier l'observation de nombreuses données. Dans la mesure où les analyses sont faites à partir de la diffusion inélastique des composés analysés, une autre raison d'aspect quantitatif doit être invoquée.

Il a été mentionné plus haut que les répartitions spatiales des composés purs avaient un caractère relatif, et que chacune des cartographies obtenues permettait de rendre indirectement compte de l'abondance relative du composé en question en chaque point de l'espace analysé. Or, vouloir envisager la superposition d'un nombre supérieur ou égal à deux composés purs sous-entend que l'observable résultant de cette opération permet de rendre compte non seulement de la répartition spatiale relative de chacun des composés constituant le mélange en chacun des pixels mais aussi de la répartition semi-quantitative en chacun des pixels. Par exemple, en considérant la superposition des répartitions spatiales d'un mélange de trois composés purs, la première étant colorée en rouge, la deuxième en bleu et la troisième en vert, l'observation d'un pixel rouge signifiera qu'en ce point là est présent uniquement le premier composé. De même, l'observation d'un pixel blanc signifiera qu'en ce point précis les trois composés sont mélangés dans les mêmes proportions. Cela sous-entend qu'une résolution par SIMPLISMA des données expérimentales a permis d'établir un dosage intermoléculaire par spectrométrie Raman.



## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

Malheureusement, cela n'est pas envisageable a priori, dans la mesure où l'accès à une information d'ordre quantitatif nécessite au moins la connaissance de la section efficace des composés purs, de passer par des étapes de calibration en intervenant sur la matrice  $\mathbf{C}^*$  (Eqn. 8). Cela n'aura pas été fait dans ce travail car cela ne relève pas d'une tâche routinière et constituerait l'objet de nouveaux travaux de recherches.

L'état actuel des connaissances ne permet pas de pouvoir déterminer a priori les quantités relatives de composés purs au sein des spectres Raman de mélanges. La littérature fait état de travaux de calibration par le biais d'analyses multivariées réalisées sur des mélanges de liquides. Des travaux récents rendent compte de résultats de calibration obtenus à partir de systèmes très variés : mélanges de xylène, toluène, benzène et éthylbenzène en utilisant la notion de section efficace relative,<sup>115</sup> mélanges de benzène et d'heptane en utilisant plusieurs spectromètre Raman<sup>116</sup>, dosages de méthyl-parathion dans un pesticide<sup>117</sup> en passant par des étapes de calibration, dosages de sulfates dans les eaux de rivières en passant également par des étapes de calibration<sup>118</sup>. Fung et al. utilisèrent un standard interne, la p-nitrosodiméthylaniline pour établir des courbes de calibration de nitrates et de sulfates à partir desquelles il peuvent établir une relation linéaire liant l'intensité Raman et les concentrations en nitrates et en sulfates dans le but de déterminer les limites de détection de ces anions au sein de particules d'aérosols<sup>119</sup>. Des travaux de calibration furent effectués dans le cas de la polymérisation d'émulsion de latex suivie par spectrométrie Raman à Transformée de Fourier dans le but de déterminer en temps réel le pourcentage d'extrait sec ou la quantité de monomère dans le réacteur<sup>120</sup>. Les résultats obtenus grâce à l'utilisation de la méthode PLS permettent d'aboutir à d'intéressantes conclusions quant à la qualité des résultats malgré l'existence possible d'effets non linéaires tels la température ou la réabsorption d'eau. L'étape de calibration requiert malgré tout l'utilisation de mesures gravimétriques et chromatographiques.

Il se dégage de ce bref aperçu de la littérature que dans tous les cas, l'approche quantitative de données obtenues par diffusion Raman passe par une étape indispensable de calibration nécessitant de préparer des échantillons standard (quantités connues). Dans le cas des échantillons analysés dans le cadre de cette étude et à ce stade du travail, le passage par cette étape ne fut pas réalisé. Cela constitue un travail assez long d'autant que les échantillons sont complexes par leur composition du fait de leur provenance de milieux naturels. D'autres problèmes sont posés par le fait que les échantillons sont

pulvérulents. Il faudrait, en effet, composer avec des effets de matrice sans oublier que, dans le cas de la microscopie et du fait de la diversité des composés chimiques renfermés dans les échantillons, la quantité et le volume de matière sondés sont difficiles à déterminer. C'est pour cette dernière raison qu'aucune expérience d'analyses par imagerie Raman à différentes distances de l'échantillon ne fut envisagée.

#### **IV.2.4. Traitement des images reconstituées à partir des contributions calculées par SIMPLISMA**

La présentation des répartitions spatiales ainsi établies nécessite parfois un traitement auquel il faut s'intéresser brièvement. Des réglages de contraste et de brillance sont parfois nécessaires et peuvent se révéler utiles pour rendre à l'observable une lisibilité optimum. Cela constitue tant une finalité qu'une continuité logiques de la démarche accomplie.

Une dernière considération doit être faite concernant le lissage des images générées. Ce traitement de l'image peut apparaître nécessaire lorsque la taille des pixels est plusieurs fois supérieure à la résolution spatiale de l'œil de l'observateur. Mais contrairement aux outils de traitements précédents, l'exécution d'un lissage peut apporter une modification au contenu de l'information relative à la surface analysée. En effet, un lissage d'image équivaut à une extrapolation des pixels répartis selon deux directions. Cela signifie qu'il est considéré que la quantité relative de composé pur varie entre les valeurs extrêmes des deux pixels en obéissant à une loi de variation définie par le mode de lissage utilisé. Les méthodes de lissage consistent en effet à déplacer une fenêtre sur un nombre de points définis par l'utilisateur qui sont remplacés par la valeur résultant par exemple d'un calcul de moyenne pondérée. Il importe dès lors de se demander si une telle démarche est en accord avec l'hétérogénéité de l'échantillon d'une part et avec le choix du nombre de spectres enregistrés sur les longueurs délimitant le cadre de l'image d'autre part.

Prenons le cas d'un balayage selon une seule direction autrement dit l'enregistrement d'une image constituée d'une ligne de pixels. Cette répartition passe par

les définitions de la longueur du segment sur lequel l'expérience est menée et du nombre de spectres à enregistrer sur ce segment (Schéma 3).

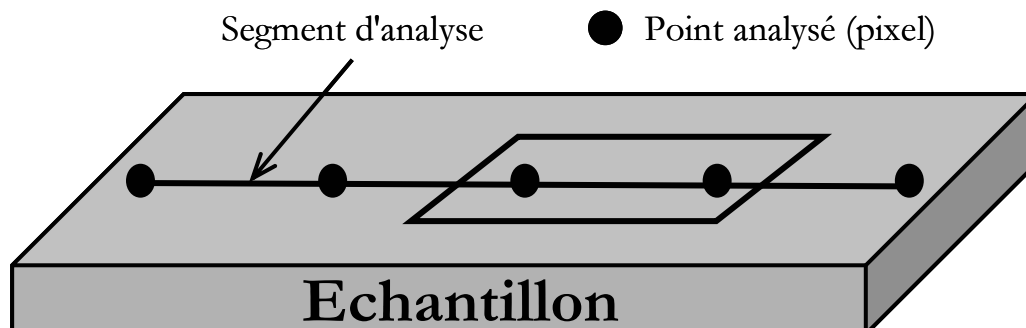


Schéma 3. Définition schématique d'un segment de surface d'échantillon le long duquel sont définis et répartis les points à analyser. Le cadre signale la zone considérée dans la Figure 11 après projection dans le plan de la feuille.

Ces deux paramètres définissent une incrémentation spatiale de la table entre deux enregistrements correspondant au rapport de la longueur du segment et du nombre de spectres. Si cet incrément est supérieur voire très supérieur à la résolution latérale du spectromètre (Figure 11 a) la matière située entre deux zones successivement sondées ne sera pas analysée.

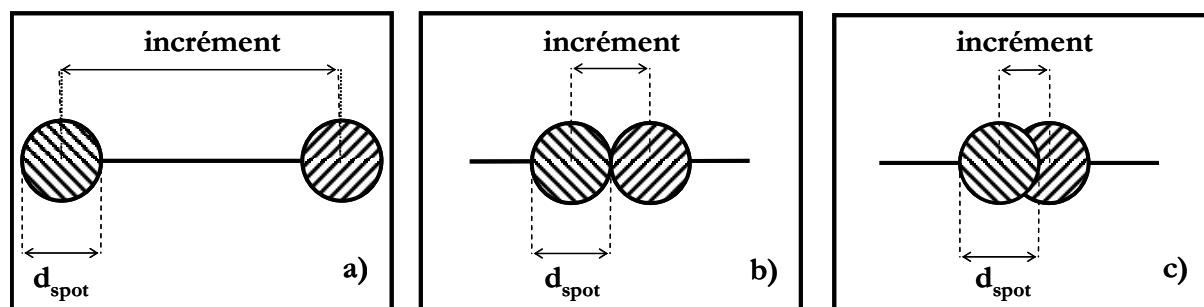


Figure 11. Positions relatives de deux zones de l'échantillon consécutivement illuminées par le laser en fonction du pas de balayage de l'échantillon. « incrément » correspond au pas de balayage et  $d_{spot}$ , au diamètre du faisceau laser illuminant l'échantillon.

Si l'image résultante est lissée, il se peut qu'elle ne rende pas compte de la présence de composés purs pourtant présents. D'où la précaution à prendre lors du lissage de l'image. Si par contre l'incrément est voisin de la résolution latérale du spectromètre (Figure 11 b), le lissage peut être envisagé très raisonnablement. De même si

ce premier est inférieur à ce dernier (Figure 11 c). Cela reste techniquement possible dans la mesure où le pas de vis de la table à déplacement atteint au mieux  $0,1\ \mu\text{m}$  (cf. chapitre Matériel et Méthodes, Microspectromètre Raman). L'enregistrement d'images dans de telles conditions restera pourtant marginale dans la mesure où de la matière est sondée de façon redondante et délivre une information commune à deux points successifs.

#### IV.2.5. Exemple de mise en image des contributions calculées par SIMPLISMA

Illustrons cette description des différentes étapes de conversion des contributions calculées par SIMPLISMA sous forme d'image. Considérons pour cela les quatre spectres de mélanges utilisés en exemple lors de la présentation de la méthode dans les parties III.1 et III.3). Supposons qu'ils ont été enregistrés sur une zone carrée de l'échantillon à raison de deux spectres par ligne et deux spectres par colonne selon l'enchaînement indiqué sur la Figure 12, soit un balayage de la table à déplacement de droite à gauche et de haut en bas.

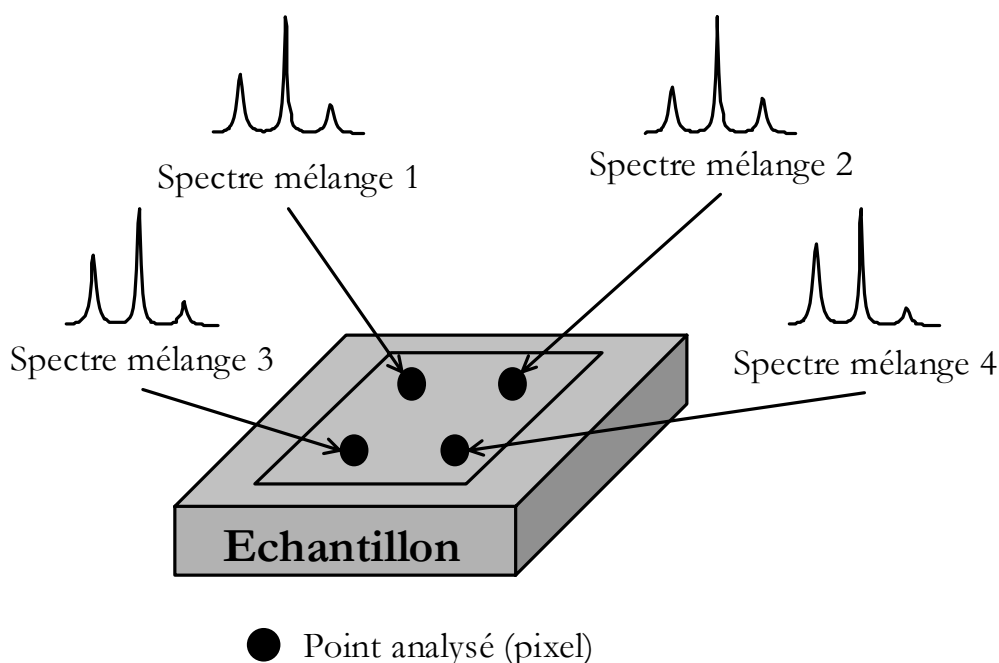


Figure 12. Répartition spatiale des spectres de mélanges 1, 2, 3 et 4 introduits dans la partie III.1.

Il faut d'abord constituer la matrice de données **D** comme indiqué sur la Figure 13. Pour cela, les quatre spectres de mélanges sont ordonnés en lignes les uns au-dessous des autres dans l'ordre indiqué sur les Figures 12 et 13 et imposé par le sens de balayage de la table à déplacement.

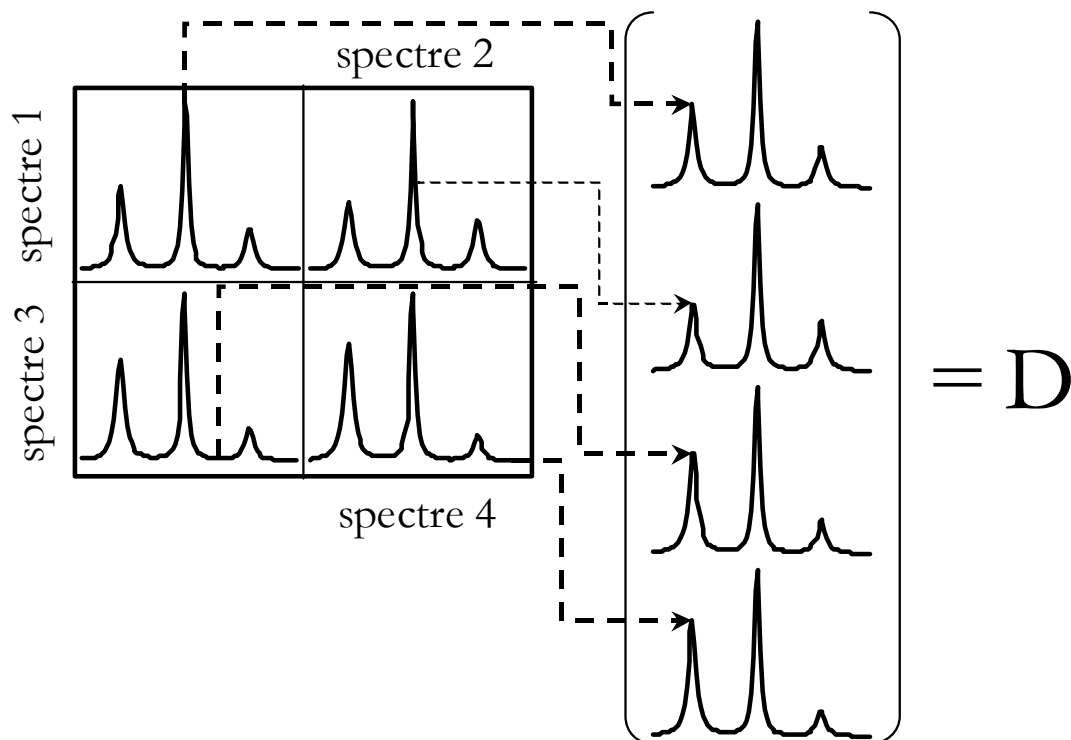


Figure 13. Construction de la matrice **D** à partir des données expérimentales enregistrées.

La résolution de **D** par SIMPLISMA donne **P**, la matrice contenant les spectres des espèces pures et la matrice des contributions **C** qui est rappelée ci-dessous :

$$C = \begin{pmatrix} 0,5 & 0,5 \\ 0,4 & 0,6 \\ 0,6 & 0,4 \\ 0,7 & 0,3 \end{pmatrix}$$

où la première colonne indique donc les contributions du spectre du composé pur 1 aux spectres de mélanges 1, 2, 3 et 4 respectivement, compte tenu de la manière dont la matrice **D** a été construite et d'après l'équation 1. En effet, la première ligne correspond au pixel de la première ligne et de la première colonne, la deuxième à celui de la première

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

ligne et de la deuxième colonne, le troisième à celui de la deuxième ligne et de la première colonne et le quatrième à celui de la deuxième ligne et de la deuxième colonne. Les répartitions spatiales des contributions relatives des spectres purs 1 et 2 peuvent donc être retranscrites numériquement comme l'indique la Figure 14.

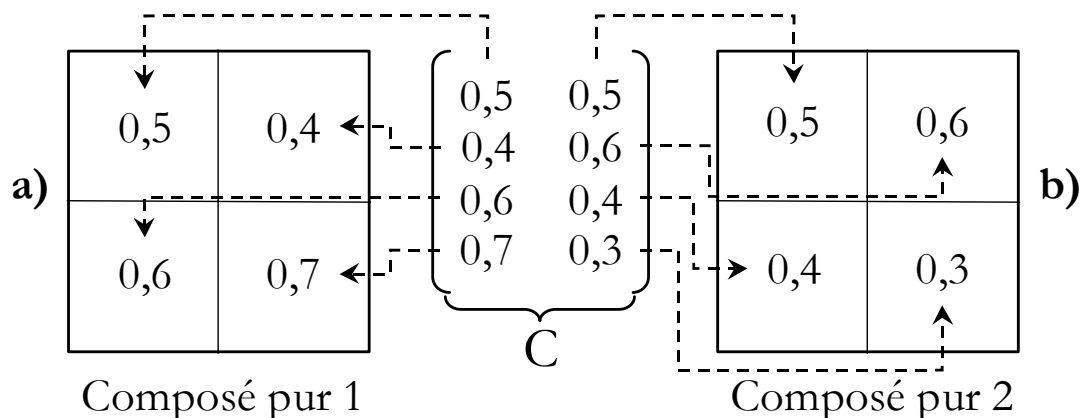


Figure 14. Répartitions spatiales des valeurs des contributions relatives des spectres purs 1 (a) et 2 (b) établies en ordonnant les valeurs de la matrice  $C$  des contributions.

Selon le type de code couleur choisi en format 1 bit (intensité variant entre 0 et 1) ou 8 bit (intensité variant entre 0 et 255), l'encodage à partir de ces valeurs permet d'aboutir aux images Raman représentées en niveau de gris dans la Figure 15.

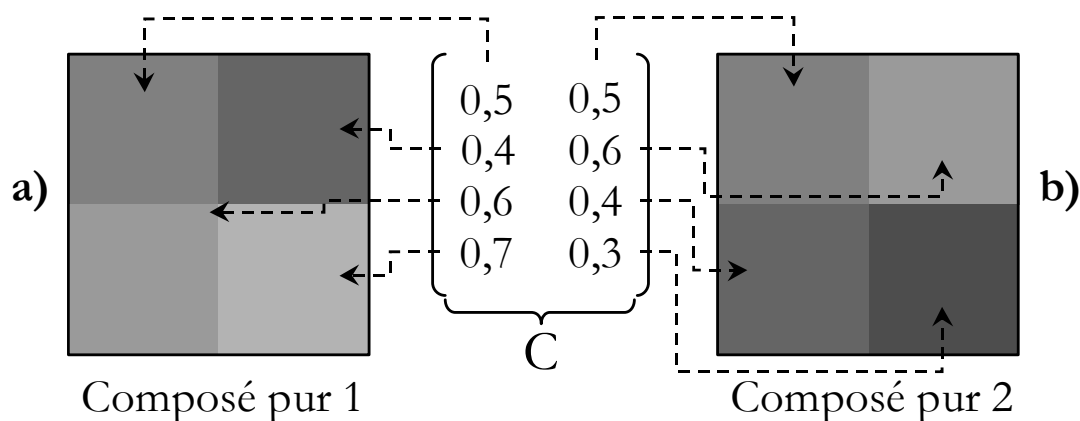


Figure 15. Conversion en niveaux de gris des contributions relatives des spectres purs 1 (a) et 2 (b) aux spectres de mélange.

#### IV.2.6. Limites de la méthode SIMPLISMA

La Figure 16. a présente la répartition spatiale d'une particule de poussière prélevée en sortie de grillage de la fonderie de zinc. Les dimensions de la particule étudiée égalent  $76\ \mu\text{m}$  de largeur et  $70\ \mu\text{m}$  de hauteur. Aucune forme distincte ne peut être clairement observée pour cette particule qui apparaît comme un agrégat de nombreux microcristaux et nanocristallites. Les spectres Raman furent enregistrés avec un pas de  $1\ \mu\text{m}$  dans les deux directions, soit  $76 \times 70$  spectres avec les paramètres instrumentaux suivants : 2 accumulations par spectre, 3s de temps d'enregistrement par spectre, spectromètre centré sur  $600\ \text{cm}^{-1}$ , puissance laser à l'échantillon : 10 mW (filtre de densité 0), ouverture de la fente :  $180\ \mu\text{m}$ , ouverture du trou confocal :  $800\ \mu\text{m}$ , objectif utilisé :  $100\times$  à longue distance de travail. Chacun des 5320 spectres ainsi obtenus est composé de 1023 intensités réparties sur la région spectrale  $127\text{-}1038\ \text{cm}^{-1}$  soit 5.442.360 données. L'un des spectres enregistrés sur un pixel est reporté sur la Figure 16. b.

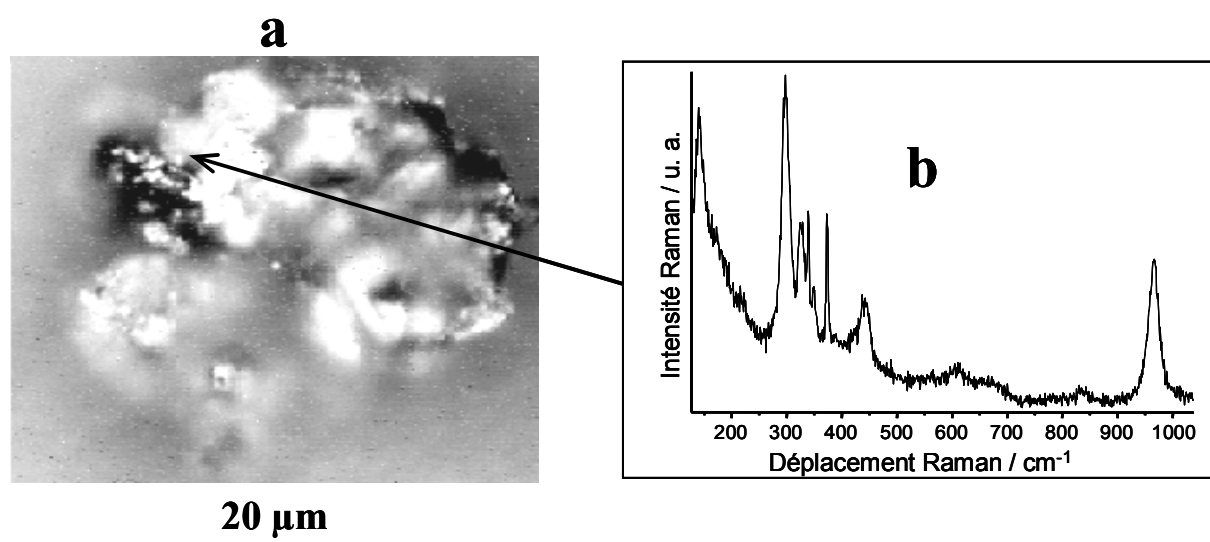


Figure 16. a) Image digitale d'une particule de poussière prélevée en sortie de four de la fonderie de zinc. b) Spectre Raman de mélange enregistré en un point donné.

Il est typique des spectres de mélange enregistrés lors de cette expérience. Il contient les signatures Raman du sulfure de zinc ( $\text{ZnS}$ ), d'oxosulfate de plomb ( $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ) et du disulfure de fer ( $\text{FeS}_2$ ). Un aperçu de l'ensemble de ces spectres est donné dans la Figure 17. Il apparaît un fond intense si bien que l'analyse de ces données par la méthode SIMPLISMA est faite sur les données traitées selon le protocole mettant à

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

contribution la dérivation seconde des spectres avec une fenêtre de dérivation de 21 points. Le résultat de ce traitement avant analyse est représenté sur la Figure 17.

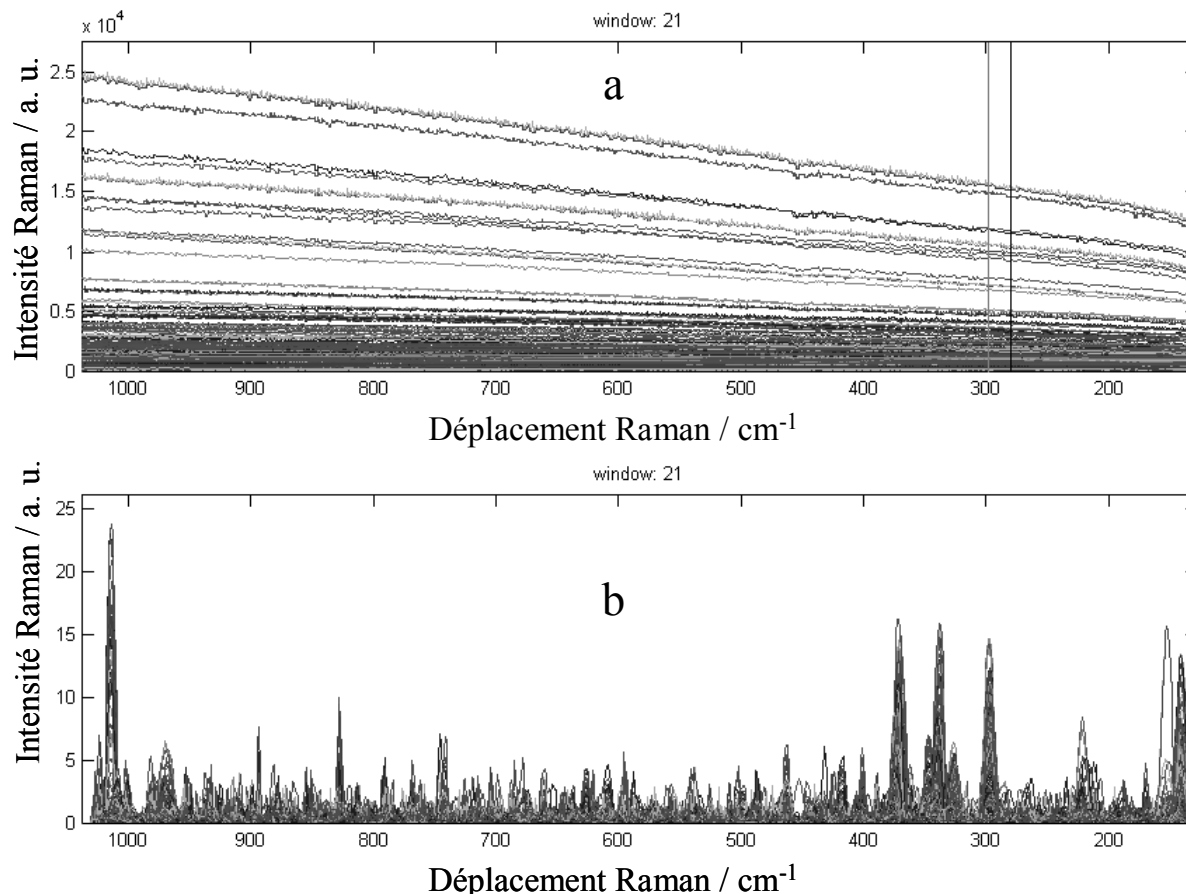


Figure 17. a) Spectres Raman de la particule de poussière prélevée en sortie de four de la fonderie de zinc. Paramètres d'enregistrement : 2 accumulations, 3s, spectromètre centré sur  $600\text{ cm}^{-1}$ , puissance laser à l'échantillon : 10 mW (filtre de densité 0), ouverture de la fente :  $180\text{ }\mu\text{m}$ , ouverture du trou confocal :  $800\text{ }\mu\text{m}$ , Objectif utilisé :  $100\times$  à longue distance de travail. b) Spectres obtenus après traitement précédemment décrit (dérivation seconde, fenêtre : 21 points, opposition des spectres, mettre les parties négatives à 0).

Les répartitions spatiales des composés identifiés sont représentées sur la Planche 1, leurs spectres Raman respectifs, sur la Figure 18. L'analyse montre que six espèces constituent le mélange : de l'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ), de la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), du sulfure de zinc ( $\text{ZnS}$ ), du quartz ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ), de l'oxosulfate de plomb ( $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ ) et de l'oxyde de fer. Ces six espèces ont été identifiées de façon non ambiguë à partir des spectres Raman résolus. La valeur du paramètre associé au résidu est faible, valant 1,43% ce qui est très satisfaisant pour des données expérimentales d'une telle taille. Toutefois, les derniers spectres de pureté corrigé et de déviation standard corrigé montrent la présence de



## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

quelques variables pures dont l'extraction n'amènera qu'à des contradictions quant aux spectres résolus. En effet, les solutions proposées sont des spectres qu'il reste impossible d'attribuer parce qu'ils ont pour effet, comme après chaque sélection de variables pures supplémentaires, de modifier les spectres précédents en des spectres devenant insignifiants d'un point de vue spectral et ils sont eux-mêmes d'une allure ne pouvant être attribuée. Il faut remarquer en outre que certains spectres proposés dans la Figure 18 sont dotés d'une ligne de base notable (cf. Figure 18. a, d, e et f). Cette dernière constatation permet de déduire que les particules contenant du quartz, du gypse, de l'oxosulfate de plomb ou de l'oxyde de fer sont « mélangées » à des espèces responsables d'un fond intense qui émet un signal dont la variation va être calquée sur celle des intensités Raman des composés identifiés. Il faut d'ailleurs remarquer que le sulfure de zinc ainsi que le sulfure de fer n'exhibent pas cette tendance puisque leurs spectres Raman n'offre pas cette dérive du fond vers les hauts nombres d'onde. Le cas du quartz est particulièrement intéressant dans la mesure où, comme le montre la Figure 18. d, le seul mode de vibration d'élongation des liaisons Si-O à  $462\text{ cm}^{-1}$  est à peine sur le fond intense : le signal émis par le quartz est masqué par un phénomène de fluorescence. Des questions se posent aussi concernant les contributions des spectres puisque dans le cas du quartz, les contributions correspondantes observées correspondent à celles du spectre du quartz plus celui du spectre de fond. Bien évidemment, la même question reste valable dans le cas des autres spectres résolus ici.

En conclusion, les résultats issus de l'analyse des données de cette expérience montrent les potentialités de la méthode mais aussi quelques limites résumées en ces termes : des espèces pures semblent ne pas avoir été mises en évidence, les spectres Raman résolus possèdent un fond spectral pouvant parfois constituer un obstacle à l'attribution des spectres. Ce type de données expérimentales étant très représentatif des données obtenues au cours des nombreuses analyses qui auront été effectuées au cours de ce travail, il semble important d'envisager l'apport d'une modification à l'algorithme de la méthode de façon à pouvoir apporter autant d'éléments de réponses aux questions posées qu'il sera possible.

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

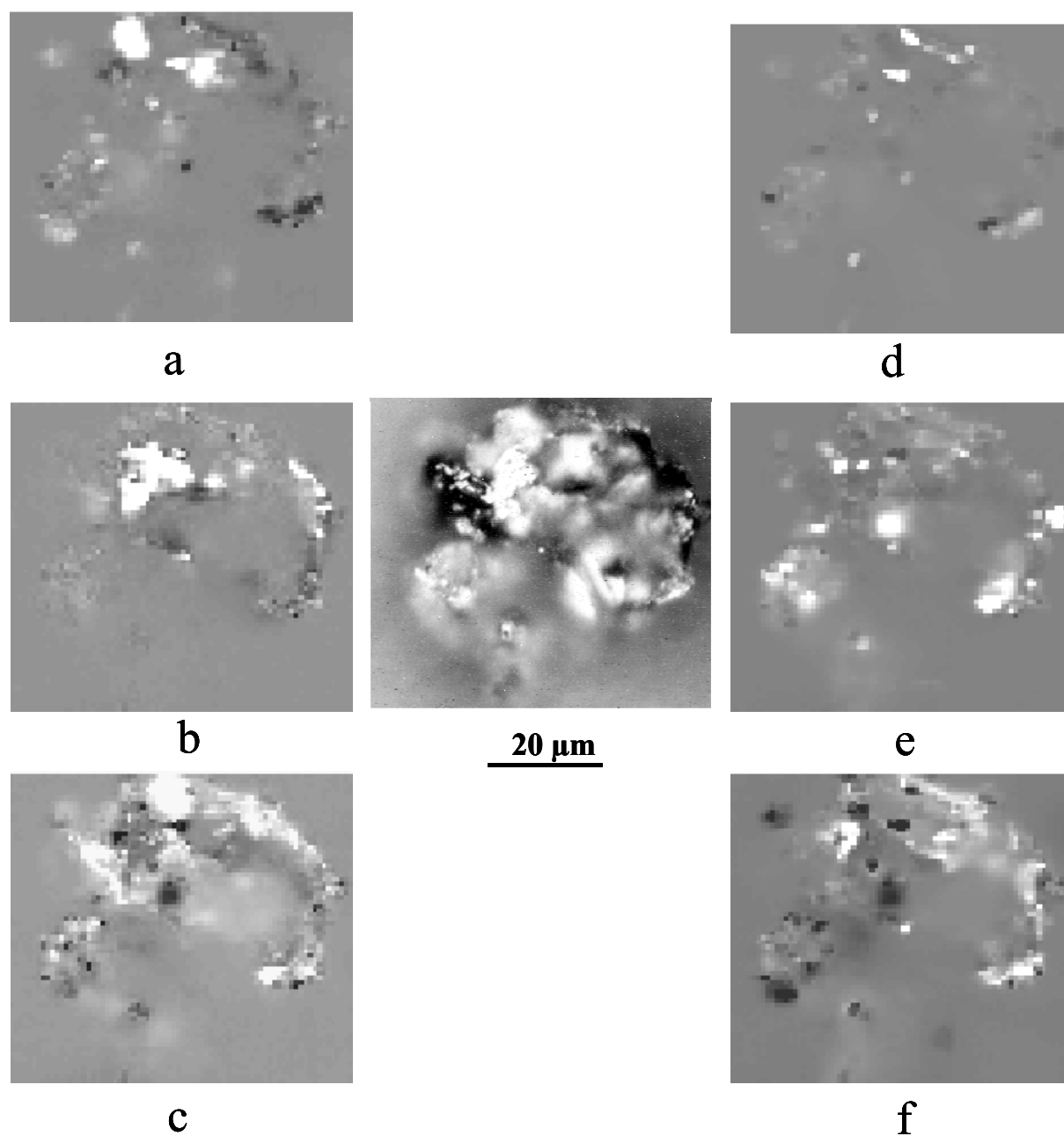


Planche 1. Cartographie des contributions des spectres Raman des espèces pures constituant le mélange, résolues par la méthode SIMPLISMA. a) anhyrite ( $\text{CaSO}_4$ ) ; b) pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) ; c) sulfure de zinc (würrzite,  $\text{ZnS}$ ) ; d) quartz ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) ; e) oxosulfate de plomb ( $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ) ; f) oxydes de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ).

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

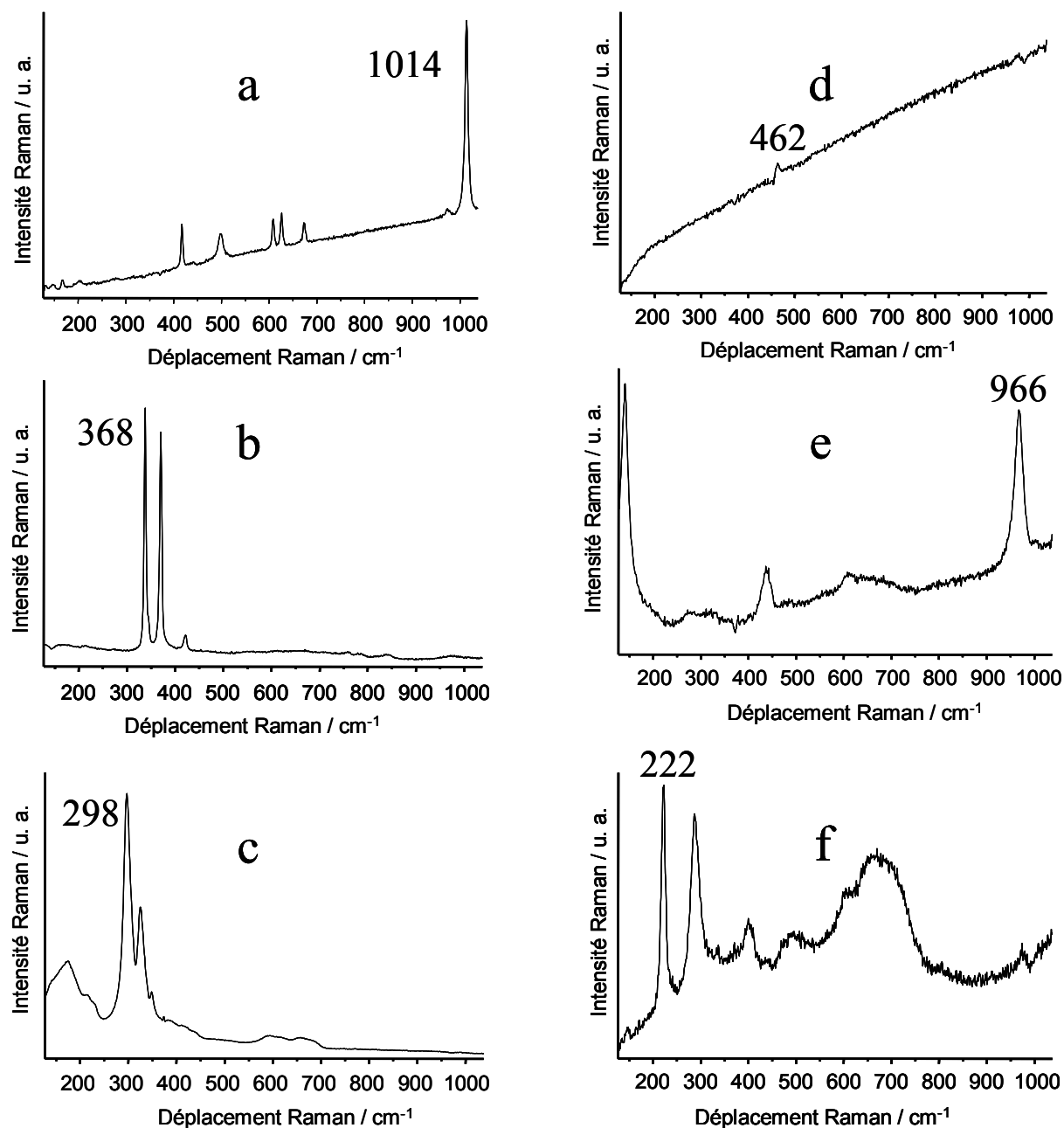


Figure 18. Spectres Raman des espèces pures constituant le mélange résolu par la méthode SIMPLISMA. a) anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) ; b) pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) ; c) sulfure de zinc (wurtzite,  $\text{ZnS}$ ) ; d) quartz ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) ; e) oxosulfate de plomb ( $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ) ; f) oxydes de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ). Les nombres figurant sur chaque spectre correspondent à la variable pure sélectionnée et sont donnés en  $\text{cm}^{-1}$ .

## V. MODIFICATIONS DE L'APPROCHE SIMPLISMA

### V.1. Présentation de la modification

Dans le cas de la plupart des applications présentées dans ce travail, à l'image de celle présentée dans la partie IV.2.6, les spectres de mélange présentent un fond intense et les spectres purs résolus par la méthode SIMPLISMA, fût-ce à partir des données conventionnelles ou deux fois dérivées restent insatisfaisants ce qui laisse en conséquence présumer de la validité des contributions résolues. Pour pouvoir envisager une modification de la méthode afin de pallier ce genre de problème, une première étape indispensable passe par l'examen de l'influence sur la résolution de données de mélanges d'un spectre et d'un fond spectral à partir des données conventionnelles puis deux fois dérivées.

#### V.1.1. Analyse de données simulées de mélanges d'un spectre de raie et d'un fond par la méthode SIMPLISMA

L'idée directrice consiste à considérer qu'un spectre constitué d'une seule raie possède un fond constitué d'une bande très large, à savoir d'une largeur à mi-hauteur grande devant celle de la raie du spectre. Ce fond va être artificiellement « mélangé » au spectre. Les données simulées sont générées comme suit. Deux profils lorentziens représentent les deux spectres représentés sur une région spectrale située entre  $850\text{ cm}^{-1}$  et  $1010\text{ cm}^{-1}$  avec un pas de  $0,5\text{ cm}^{-1}$ . Le premier est représentatif du fond et est constitué d'une raie centrée sur  $930\text{ cm}^{-1}$ , possède une largeur à mi-hauteur de  $180\text{ cm}^{-1}$  et une intensité de 100 unités arbitraires. Le second représente le spectre Raman, est centré sur  $900\text{ cm}^{-1}$  pour une largeur à mi-hauteur de  $5\text{ cm}^{-1}$  et une intensité de 100 unités arbitraires. La matrice des contributions (**C** de la partie III.1.1) a été générée de façon à pouvoir combiner les fond et spectre dans les proportions fond/spectre suivantes : 0,05/0,95 ; 0,075/0,925 ; 0,10/0,90 ; ... ; 0,90/0,10 ; 0,95/0,05. Dans un souci de fidélité vis-à-vis de la réalité expérimentale, un bruit de fond d'amplitude égale à 1% de

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

l'intensité maximum a été rajouté à chacun des 37 spectres de mélanges générés. Pour cela, une matrice de données aléatoires a été générée en imposant une distribution uniforme (i. e. une population avec une moyenne de 0 et une déviation standard de 1) comprise entre -1 et +1 puis ajoutée à la matrice des mélanges. La matrice de données obtenue (**D** de la partie III.1.1) est traitée selon le protocole décrit dans la partie III.5 avec une fenêtre de lissage de 9 points pour obtenir la matrice des spectres dérivés seconde (**D''** de la partie III.5). Les spectres obtenus sont tracés sur la Figure 19.

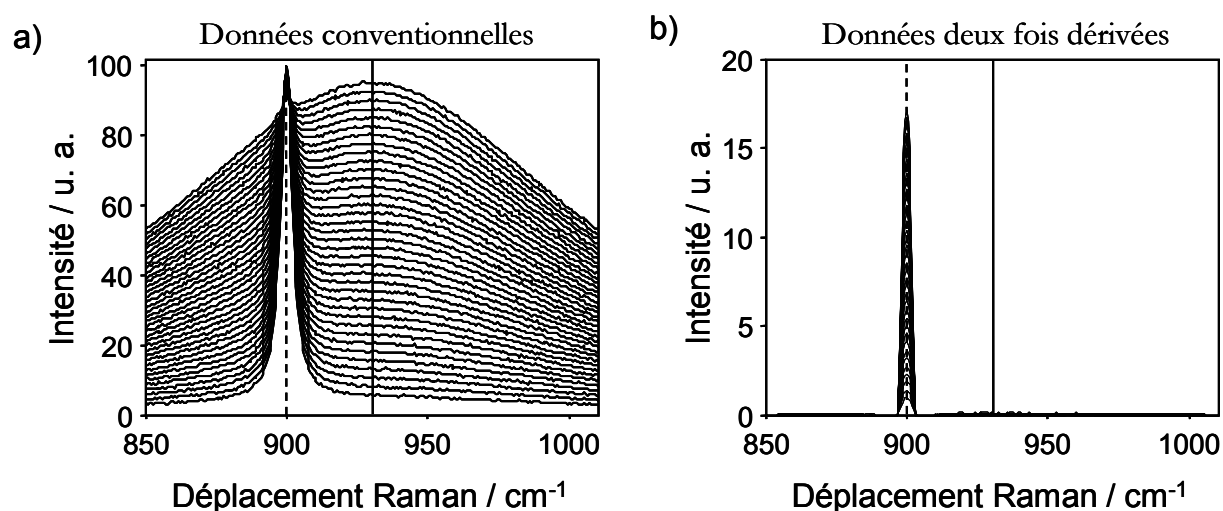


Figure 19. Spectres conventionnels (a) et deux fois dérivés (b) des données simulées. La droite verticale continue indique la variable pure sélectionnée pour l'extraction du fond, celle en pointillés, la variable pure sélectionnée pour l'extraction du spectre.

### V.1.1.1. Résolution à partir des données conventionnelles

L'application de la méthode SIMPLISMA à partir des données conventionnelles (Figure 19. a) avec une constante de décalage de 3 donne lieu à la sélection de deux variables. Spectres et contributions sont représentés sur la Figure 20.

La première variable sélectionnée est la variable proposée par le programme, à savoir  $937\text{ cm}^{-1}$  qui correspond au maximum du fond. Cette variable peut être considérée comme pure au sens prévu par la première définition de la pureté dans la mesure où elle possède des contributions ne provenant que du fond. La seconde variable sélectionnée est  $900\text{ cm}^{-1}$ . Comme cette variable possède des contributions provenant à la fois de la raie

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

fine et du massif large du mélange, ce qui apparaît clairement sur la Figure 19. a, elle ne peut être considérée comme pure.

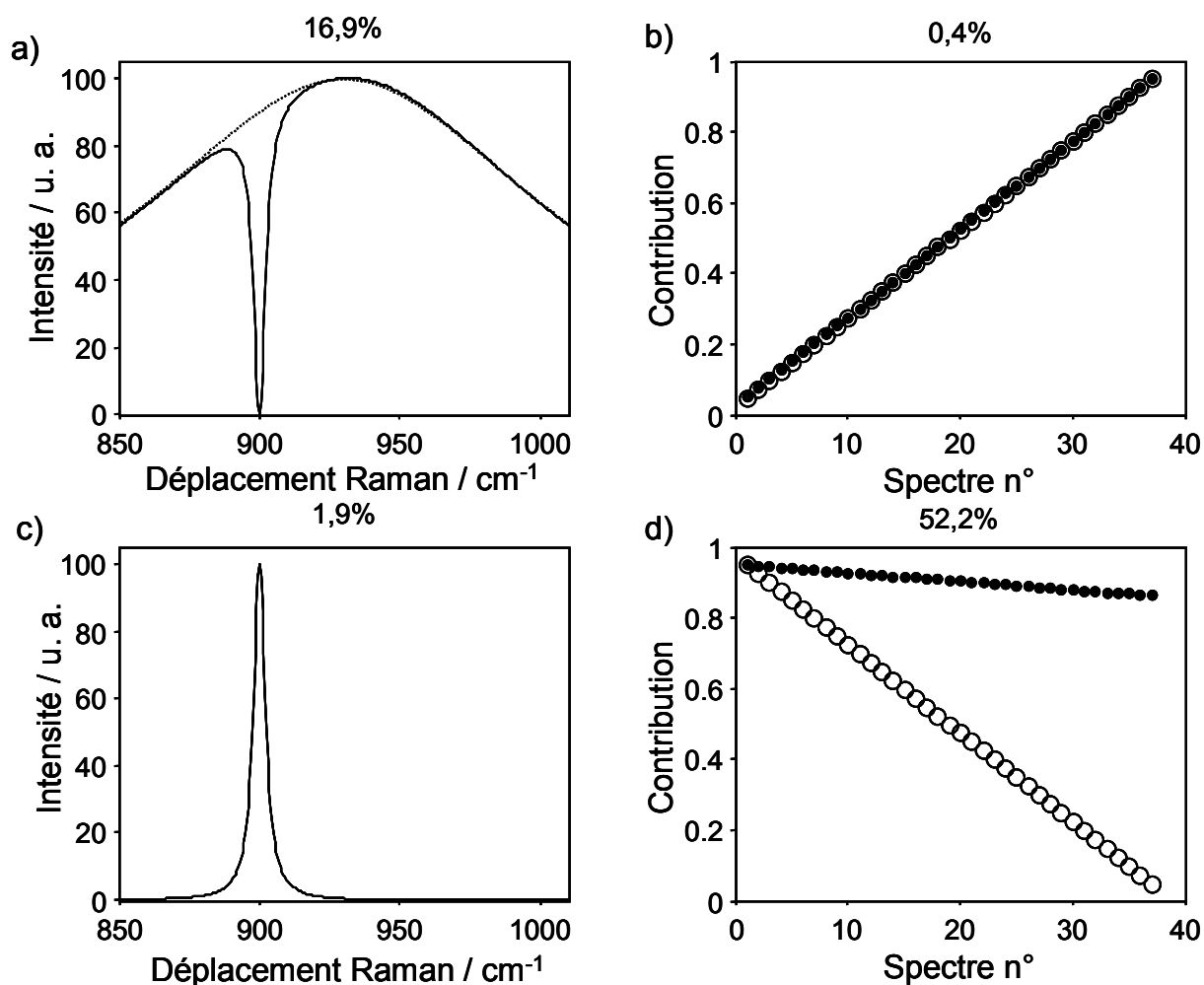


Figure 20. a), c) Spectres obtenus à partir de la matrice des données conventionnelles. Les spectres en trait continu sont les spectres résolus ; ceux en pointillés sont les spectres générés. b), d) Contributions résolues. Les points (●) représentent les contributions résolues ; les centres des cercles (○) représentent les contributions générées. Les résidus (cf. RRSSQ, Eqn. 18) comparant les données générées aux résultats sont donnés respectivement en pourcentage au-dessus des graphiques.

Il s'ensuit que la sélection de ces deux variables ne conduit pas à une résolution satisfaisante des données. Les spectres résolus, Figure 20. a et c, montrent que le profil correspondant au fond est amputé de la raie fine tandis que celui représentant la raie fine est assez bien résolu (résidu très faible, 2% environ). Par opposition, les contributions, Figure 20. b et d, sont très bonnes pour le fond, mais d'une grande médiocrité pour le spectre. Le résidu très faible des contributions du fond (4‰) était prévisible dans la mesure où la variable associée au fond est pure. Les contributions du spectre ont été générées de façon décroissante (cf. les cercles de la Figure 20. d) et cette

tendance se retrouve mais les valeurs résolues sont surestimées du fait de la présence de la contribution du fond. Comme la contribution du fond augmente avec le numéro du spectre, la surestimation augmente de la même manière.

En conclusion de cette première expérience, seules les variables associées au fond peuvent être déterminées à partir des données conventionnelles.

### V.1.1.2. Résolution à partir des données deux fois dérivées

D'après la Figure 19. b, le signal provenant du fond a quasiment disparu. L'analyse des données deux fois dérivées par SIMPLISMA ne consiste donc qu'en la sélection de la variable  $900\text{ cm}^{-1}$  désormais pure attribuée au profil étroit. La constante de décalage choisie lors de cette expérience est 10. Puisque les signaux de fond ont disparu des données dérivées, le spectre de pureté corrigé ne présente plus que du bruit suite à la sélection de la variable  $900\text{ cm}^{-1}$  et aucune variable ne pourra donc être déterminée pour le fond. Le spectre et la contribution associée résolus sont présentés dans la Figure 21.

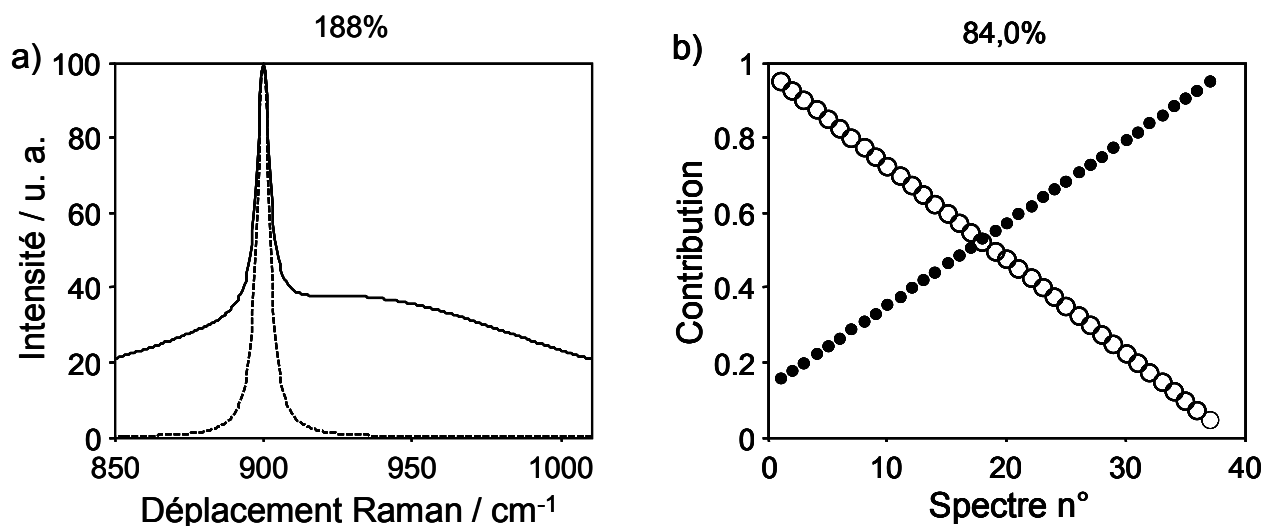


Figure 21. a) Spectre obtenu à partir de la matrice des données deux fois dérivées. Le spectre en trait continu est le spectre résolu ; celui en pointillés, le spectre généré. b) Contributions résolues. Les points (●) représentent les contributions résolues ; les centres des cercles (○) représentent les contributions générées. Les résidus (cf. RRSSQ, Eqn. 18) comparant les données générées aux résultats sont donnés respectivement en pourcentage au-dessus des graphiques.

Le spectre calculé, présenté sur la Figure 21. a, présente le fond surmonté de la raie étroite.

Ce type de comportement était celui observé dans l'image présentée sur la Planche 1 pour les spectres a, d, e et f de la Figure 18 et marque la limitation posée par l'utilisation de la méthode SIMPLISMA pour de telles données.

En conclusion de cette deuxième expérience, seules les variables associées au profil étroit représentatif du spectre peuvent être déterminées à partir des données dérivées.

### **V.1.2. Mise au point de la modification de l'algorithme**

Bien que SIMPLISMA permette de résoudre de nombreux problèmes de spectres de mélanges en utilisant soit les données conventionnelles, soit les données dérivées, il apparaît indubitable qu'aucune des deux méthodes ne suffise à apporter quelque réponse pertinente au problème posé ici. Une solution serait alors, d'après les conclusions tirées des parties V.1.1.1 et V.1.1.2, de combiner l'utilisation des données conventionnelles et dérivées.

Les variables pures qui ont pu être sélectionnées ainsi que les solutions subséquentement calculées à l'aide des données conventionnelles ont donné les résultats se rapprochant le plus de ce qui était attendu. C'est pourquoi le spectre de pureté conventionnel sera utilisé pour la mise au point de cette méthode de l'utilisation combinée des données conventionnelles et dérivées.

La différence repose sur le fait que l'utilisateur peut maintenant déterminer si les intensités des variables pures sélectionnées dans la matrice **C** proviennent soit des données conventionnelles, soit des données dérivées. En continuant sur les données simulées, l'utilisateur accepte donc la première variable pure  $937\text{ cm}^{-1}$  proposée par le programme et lui indique que ce sont les intensités provenant de la matrice de données conventionnelles (**D**) qui doivent être utilisées pour la résolution puisqu'il s'agit d'une variable provenant du profil large qui modélise le fond. Force est de remarquer qu'une connaissance a priori des données semble donc requise. Cela sera peu utile dans la mesure où la forme du spectre de pureté permet de juger assez facilement si la variable provient du fond ou d'un signal Raman. En effet, lorsqu'une variable proposée correspond à un



## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

signal qui provient d'un signal Raman, celle-ci est associée au maximum d'une raie fine, Figure 22. b, ce qui n'est pas le cas lorsqu'il s'agit d'une variable provenant du fond, Figure 22. a.

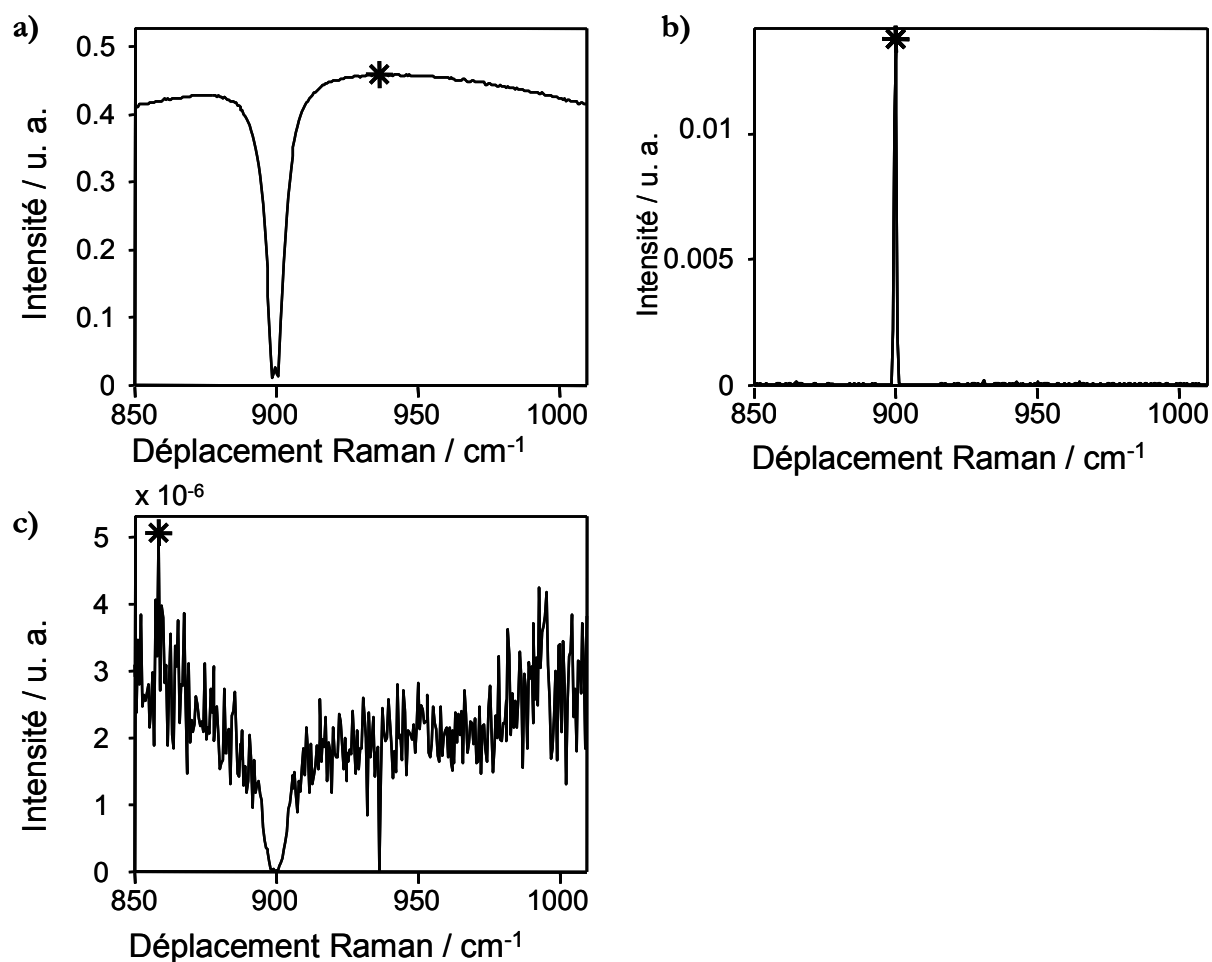


Figure 22. Spectres de pureté successifs avant la sélection de la variable 937  $\text{cm}^{-1}$  (a), après la sélection de la variable 937  $\text{cm}^{-1}$  (b), après la sélection de la variable 900  $\text{cm}^{-1}$  (c). Ce dernier spectre ne présente plus que du bruit. Les étoiles indiquent la variable possédant la plus grande pureté.

Le deuxième spectre de pureté présente la variable 900  $\text{cm}^{-1}$  comme la plus pure (Figure 22. b). Il n'est pourtant pas sûr que cette raie du spectre de pureté présente un quelconque recouvrement avec d'autres caractéristiques spectrales. Dans le cas où il n'y a pas de recouvrement, ce sont les intensités des données conventionnelles qui sont utilisées dans la matrice **C**. Sinon, ce sont celles des données dérivées qui seront utilisées. Pour décider si ce doit être la variable conventionnelle ou bien dérivée qui doit être utilisée, il suffit de regarder les données de mélange et/ou les spectres moyens et de

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

déviations standard qui permettront de pouvoir juger si la variable proposée présente des recouvrements.

En observant les données de mélange de la Figure 19. a, il est clair que le pic proposé dans la Figure 22. b est recouvert par le fond. Il s'ensuit que c'est donc l'intensité des données dérivées qui est sélectionnée pour cette variable. La correction du spectre de pureté suite à la sélection des deux variables sélectionnées donne le troisième spectre de pureté (Figure 22. c) qui ne comporte plus que du bruit. L'étape de sélection des variables est donc terminée.

Les deux variables,  $937\text{ cm}^{-1}$  et  $900\text{ cm}^{-1}$ , ont été sélectionnées en n'utilisant que les spectres de pureté calculés à partir des données conventionnelles. L'utilisateur a indiqué que les intensités conventionnelles sont utilisées pour la variable  $937\text{ cm}^{-1}$ , les intensités dérivées pour la variable  $900\text{ cm}^{-1}$ . Dans les termes de l'Eqn. 6, cela signifie que les intensités conventionnelles (de la matrice **D**) de la variable  $937\text{ cm}^{-1}$  sont placées dans la première colonne de la matrice **C** et que les intensités dérivées (de la matrice **D'**) de la variable  $900\text{ cm}^{-1}$  vont dans la deuxième colonne de la matrice **C**. Les données conventionnelles sont alors résolues pour déterminer les spectres d'espèces pures ainsi que leurs contributions respectives comme présenté dans la Figure 23. Ces solutions obtenues à partir de la combinaison des données sont celles attendues contrairement à celles obtenues par l'utilisation de la méthode SIMPLISMA classique que ce soit à partir des données conventionnelles seules ou dérivées seules. La similarité entre les données simulées et les données reconstruites est évaluée par le calcul du résidu (RRSSQ, Eqn. 18) qui vaut 0,3%.

A ce stade de la mise au point de cette modification, il importe de déterminer si cette approche est optimale. Il existe en effet plusieurs façons de déterminer les variables pures des données conventionnelles et dérivées. Deux sont décrites ci-après.

a) Les variables pures des données conventionnelles et dérivées sont déterminées à partir des spectres de pureté conventionnels. Il faut indiquer si ce sont les intensités conventionnelles ou dérivées qui doivent être utilisées. C'est l'approche qui fut présentée ci-dessus.

b) Utiliser les spectres de pureté conventionnels pour déterminer les variables pures conventionnelles, utiliser les spectres de pureté dérivés pour déterminer les variables pures des données dérivées.

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

Cette dernière approche est problématique car un traitement conjoint des spectres de pureté conventionnels et dérivés est dès lors nécessaire. Si par exemple une variable pure provenant des données dérivées est acceptée, le spectre de pureté dérivé doit être corrigé de cette variable (cf. Eqn. 12) pour déterminer le suivant, tout comme le spectre de pureté des données conventionnelles puisque la même composante est présente dans les données conventionnelles.

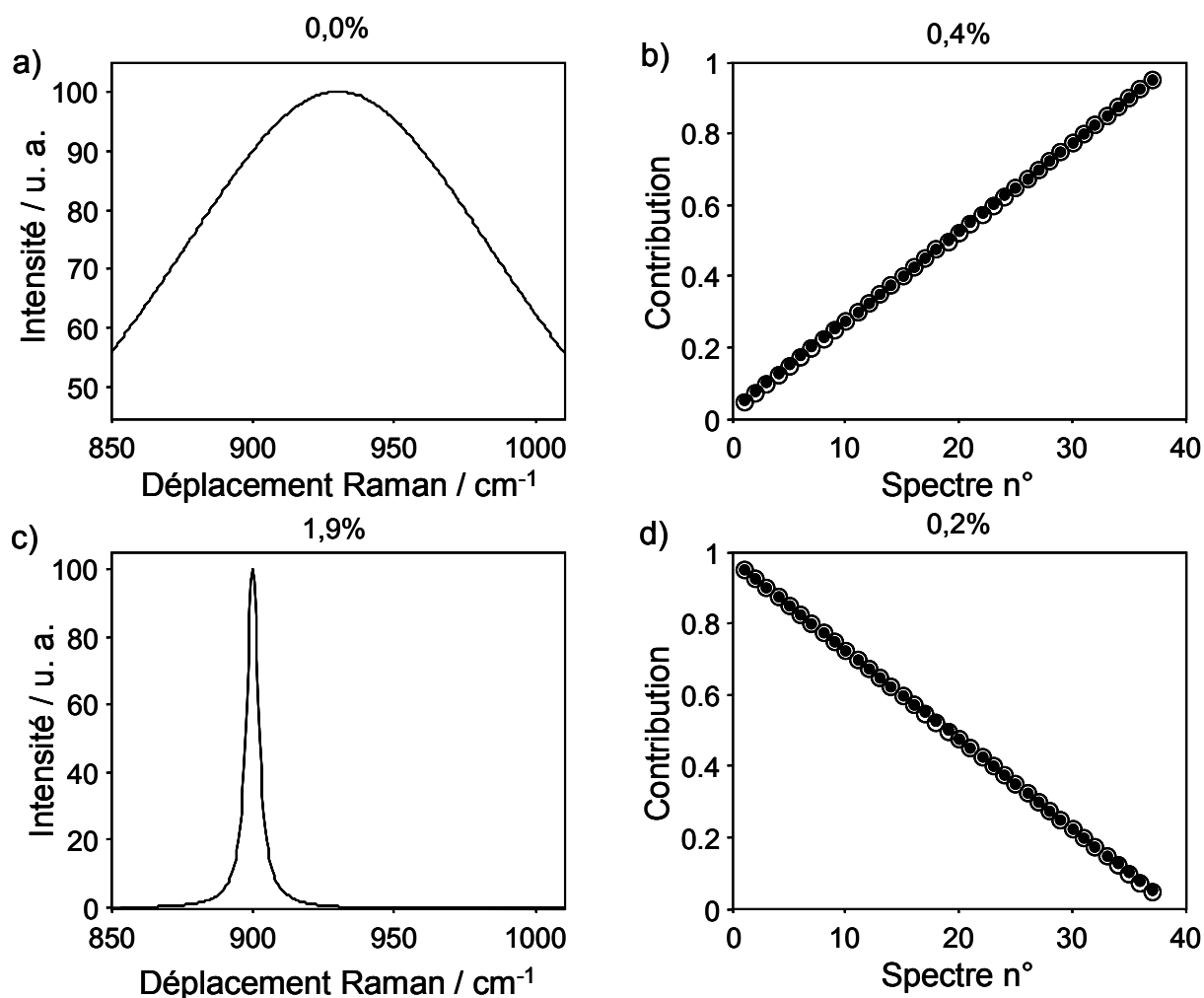


Figure 23. a) Spectre résolu à partir de la variable  $937\text{ cm}^{-1}$  dont les intensités ont été sélectionnées à partir de la matrice de données conventionnelles ; c) Spectre résolu à partir de la variable  $900\text{ cm}^{-1}$  dont les intensités ont été sélectionnées de la matrice de données deux fois dérivées. b) et d) Contributions résolues. Les points (●) représentent les contributions résolues ; les centres des cercles (○) représentent les contributions générées. Les résidus (cf. RRSSQ, Eqn. 18) comparant les données générées aux résultats sont donnés respectivement en pourcentage au-dessus des graphiques.

Néanmoins, les variables pures sélectionnées à partir du spectre de pureté conventionnel peuvent être présentes dans le spectre dérivé ou en être absentes, notamment pour les

variables de fond qui y sont annulées. Quand les intensités d'une variable sont nulles, des problèmes de singularité se posent dans l'expression de l'Eqn. 12. L'utilisation en parallèle des spectres de pureté conventionnels et dérivés ne se révèle donc pas pratique. En revanche, l'avantage de l'approche a) est que SIMPLISMA ne montre que les spectres de pureté conventionnels qui restent plus faciles à mettre en relation avec les spectres de mélanges comparé aux spectres de pureté dérivés. Les données dérivées ne servent donc qu'à la résolution. La seule chose que l'utilisateur doit faire est de préciser lors de la sélection des variables si ce sont les intensités conventionnelles ou dérivées qui seront utilisées lors de l'étape de résolution. Cela constitue une différence importante avec l'utilisation originale des données dérivées dans le programme SIMPLISMA où c'étaient les spectres de pureté dérivés qui y étaient utilisés.

L'approche a) sera donc utilisée lors de l'étude de résultats expérimentaux pour laquelle ce type d'analyse sera le plus approprié.

## **V.2. Application de la modification à des données expérimentales**

Cette méthode modifiée a été appliquée aux mêmes données collectées sur la particule de poussière prélevée dans la fonderie de zinc et introduite dans la partie 0. Les répartitions spatiales résolues sont représentées sur la Planche 2. La différence avec la Planche 1 est notable dans la mesure où cette fois onze spectres Raman sont obtenus et représentés sur la Figure 24 à l'issue de l'extraction de 13 variables pures sélectionnées réparties en 11 variables pures dont les intensités des spectres dérivés deux fois furent sélectionnées, 2 dont les intensités des spectres conventionnels furent sélectionnées associées à la présence de fond spectral. Le spectre du quartz<sup>121</sup> est débarrassé de son fond spectral mais présente un signal globalement faible vu le rapport signal sur bruit du spectre Raman correspondant (Figure 24 i). L'extraction des variables pures a permis en outre de mettre en évidence la présence d'anatase sans ambiguïté,<sup>122</sup> (Figure 24 h) sur seulement quelques pixels parmi les 5320 analysés (Planche 2, image h) expliquant l'impossibilité de la mettre en évidence par la méthode SIMPLISMA classique. Il est en outre remarquable que les intensités des pixels sont d'une amplitude moins grande

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

---

comparées à celles des images de la Planche 1. Cette constatation est à mettre en relation directe avec l'extraction du fond spectral indépendamment de celles des spectres Raman des espèces pures. En effet, la présence d'un fond sur les spectres de mélange induit une variation de l'intensité des raies Raman des différents composés purs plus grande ce qui s'accompagne d'une variation plus importante des contributions des spectres purs lorsque ceux-ci sont résolus par la méthode SIMPLISMA classique. Il en résulte une impression globale de diminution du contraste des images de la Planche 2 par rapport à celle de la Planche 1.

L'autre intérêt des résultats issus de ces nouvelles cartographies est l'interprétation physico-chimique à laquelle ils vont permettre d'accéder. En effet, trois problèmes sont soulignés à travers l'observation des spectres Raman obtenus. Celui de l'oxydation photoinduite du sulfure de plomb qui fera l'objet d'une partie de ce travail en continuité d'un travail antérieur. En effet, les espèces moléculaires identifiées contenant du plomb (Planche 2 images et Figure 24 g, j et k) correspondent aux produits d'oxydation de la galène induite par la source excitatrice qui fut employée ici. Il est en effet remarquable que l'observation des images g, j et k de la Planche 2 montre une répartition analogue des oxydes et oxosulfates de plomb. Il sera établi plus loin que la puissance à l'échantillon de 10 mW utilisée lors de cette expérience pour une radiation dont la longueur d'onde est de 632,8 nm et focalisée par un objectif 100× photodécompose la galène en divers produits d'oxydation.

Le spectre attribué avec la prudence qui s'impose à de l'oxyde de fer rend compte de la complexité des oxydes de fer tant sur les plans chimique que physico-chimique. Enfin, outre le fait que deux spectres de sulfure de zinc ont été résolus ici, un effet de polarisation des spectres est à noter. Cette polarisation est induite par la présence du réseau du spectromètre dont la constitution physique peut permettre de le considérer comme pouvant assumer le rôle d'un analyseur, tandis que le laser est par nature polarisé linéairement. Ce dernier problème sera étudié plus avant dans une autre partie de ce travail.

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

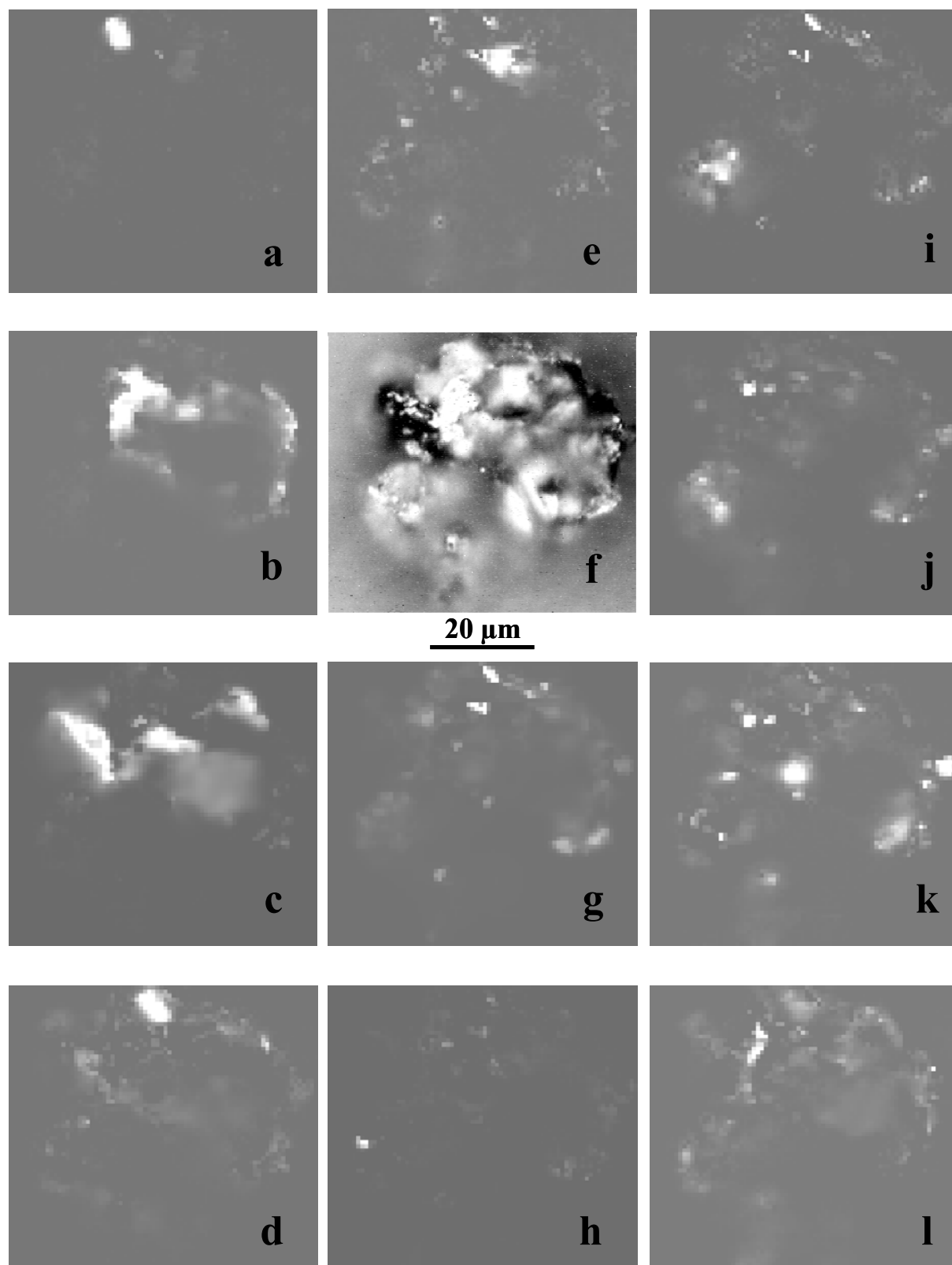


Planche 2. Cartographie des contributions des spectres Raman des espèces pures constituant le mélange, résolues par la méthode SIMPLISMA modifiée. a) anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) ; b) pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) ; c) sulfure de zinc (wurtzite,  $\text{ZnS}$ ) ; d) sulfure de zinc (sphalérite,  $\text{ZnS}$ ) ; e) gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ; f) image digitale de la particule ; g) oxosulfate de plomb ( $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ) ; h) anatase ( $\text{TiO}_2$ ) ; i) quartz ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) ; j) oxosulfate de plomb ( $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ) ; k) oxyde de plomb ( $\beta\text{-PbO}$ ) ; l) oxydes de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ).

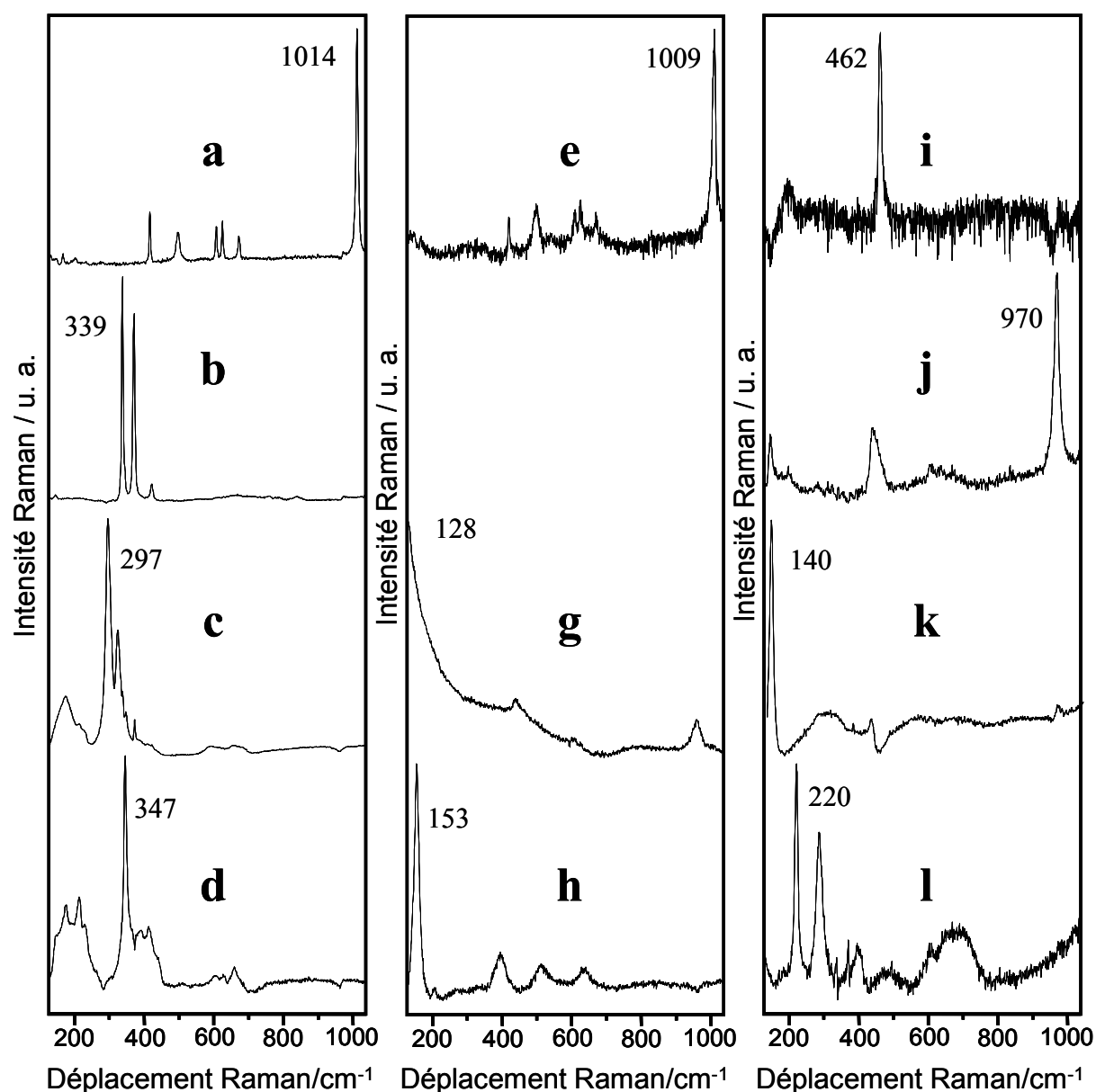


Figure 24. Spectres Raman des espèces pures constituant le mélange résolu par la méthode SIMPLISMA modifiée. a) anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) ; b) pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) ; c) sulfure de zinc (wurtzite,  $\text{ZnS}$ ) ; d) sulfure de zinc (sphalérite,  $\text{ZnS}$ ) ; e) gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ; f) image digitale de la particule ; g) oxosulfate de plomb ( $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ) ; h) anatase ( $\text{TiO}_2$ ) ; i) quartz ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) ; j) oxosulfate de plomb ( $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ) ; k) oxyde de plomb ( $\beta\text{-PbO}$ ) ; l) oxydes de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ). Les nombres figurant sur chaque spectre correspondent à la variable pure sélectionnée et sont donnés en  $\text{cm}^{-1}$ .

## BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- 1 N. H. Nie, C. H. G. Hull, J. G. Jenkins, K. Steinbreuner, W. H. Brent, Statistical Package for the Social science, 2nd ed. , Mc Graw-Hill : New-York, 1975
- 2 W. Windig, J. Guilment, Interactive self-modeling mixture analysis, *Anal. Chem.*, 1991, 63 (14), 1425-32.
- 3 W. Windig, J. L. Lippert, M. J. Robbins, K. R. Kresinske, J. P. Twist, A. P. Snyder, Interactive self-modeling multivariate analysis, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1990, 9 (1), 7-30.
- 4 A. P. Snyder, W. Windig, J. P. Toth, Interactive self-modeling multivariate analysis of thermolysis mass spectra, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1991, 11 (2), 149-60.
- 5 E. R. Malinowski, Obtaining the key set of typical vectors by factor analysis and subsequent isolation of component spectra, *Anal. Chim. Acta*, 1982, 134, 129-37.
- 6 W. Windig, J. Haverkamp, P. G. Kistemaker, Interpretation of sets of pyrolysis mass spectra by discriminant analysis and graphical rotation, *Anal. Chem.*, 1983, 55 (1), 81-8.
- 7 W. Windig, H. L. C. Meuzelaar, Non supervised numerical component extraction from pyrolysis mass spectra of complex mixtures, *Anal. Chem.*, 1984, 56 (13), 2297-303.
- 8 W. Windig, E. Jakab, J. M. Richards, H. L. C. Meuzelaar, Self-modeling curve resolution by factor analysis of a continuous series of pyrolysis mass spectra, *Anal. Chem.*, 1987, 59 (2), 317-23.
- 9 W. Windig, S. A. Liebman, M. B. Wasserman, A. P. Snyder, Fast self-modeling curve-resolution method of time-resolved mass spectral data, *Anal. Chem.*, 1988, 60 (15), 1503-10.
- 10 W. Windig, D. A. Stephenson, Self-modeling mixture analysis of second-derivative near-infrared spectral data using the SIMPLISMA approach, *Anal. Chem.*, 1992, 64 (22), 2735-42.
- 11 W. Windig, S. Markel, Simple-to-use interactive self-modeling mixture analysis of FTIR microscopy data, *J. Mol. Struct.*, 1993, 292, 161-70.
- 12 J. Guilment, S. Markel, W. Windig, Infrared chemical micro-imaging assisted by interactive self-modeling multivariate analysis, *Appl. Spectrosc.*, 1994, 48 (3), 320-6.
- 13 W. Windig, The use of second-derivative spectra for pure-variable based self-modeling mixture analysis techniques, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1994, 23 (1), 71-86.
- 14 W. Windig, Spectral data files for self-modeling curve resolution with examples using the SIMPLISMA approach, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1997, 36 (1), 3-16.
- 15 W. Windig, C. E. Heckler, F. A. Agblevor, R. J. Evans, Self-modeling mixture analysis of categorized pyrolysis mass spectral data with the SIMPLISMA approach, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1992, 14 (1-3), 195-207.
- 16 W. Windig, Self-modeling mixture analysis of spectral data with continuous concentration profiles, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1992, 16 (1), 1-16.



## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

---

- 17 J. M. Phalp, A. W. Payne, W. Windig, The resolution of mixtures using data from automated probe mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 1995, 318 (1), 43-53.
- 18 E. S. Mansueto, C. A. Wight, Pure component analysis of chain length distributions from solid state polymerization of formaldehyde, *Appl. Spectrosc.*, 1992, 46 (12), 1799-803.
- 19 J. Toft, F. Cuesta-Sanchez, B. van den Bogaert, F. O. Libnau, D. L. Massart, Resolution of overlapping mid-infrared spectra using SIMPLISMA and the second-order derivative approach, *Vibrat. Spectrosc.*, 1996, 10 (2), 125-38.
- 20 S. Sasic, V. H. Segtnan, Y. Ozaki, Self-modeling curve resolution study of temperature-dependent near-infrared spectra of water and the investigation of water structure, *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106 (5), 760-6.
- 21 F. Cuesta-Sanchez, J. Toft, B. van den Bogaert, D. L. Massart, S. S. Dive, P. Hailey, Monitoring powder blending by NIR spectroscopy, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1995, 352 (7-8), 771-8.
- 22 B. M. Weckhuysen, A. A. Verberckmoes, A. R. de Baets, R. A. Schoonheydt, Diffuse reflectance spectroscopy of supported chromium oxide catalysts: A self-modeling mixture analysis, *J. Catal.*, 1997, 166 (2), 160-71.
- 23 B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts, *Catal. Today*, 1999, 49 (4), 441-51.
- 24 A. A. Verberckmoes, B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, K. Ooms, I. Langhans, In situ UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy - on line activity measurements of supported chromium oxide catalysts: relating isobutane dehydrogenation activity with Cr-speciation via experimental design, *J. Mol. Catal. A*, 2000, 151 (1-2), 115-31.
- 25 A. A. Verberckmoes, B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, K. Ooms, I. Langhans, Chemometric analysis of diffuse reflectance spectra of Co<sup>2+</sup>-exchanged zeolites: spectroscopic fingerprinting of coordination environments, *Anal. Chim. Acta*, 1997, 348 (1-3), 267-72.
- 26 Verberckmoes, A. A.; Weckhuysen, B. M.; Schoonheydt, R. A. In *Progress in Zeolite and Microporous Materials/Studies in Surface Science and Catalysis*; Chon, H., Ihm, S.-K., Uh, Y.S., Eds.; Elsevier Science, 1997, 105, 623-30.
- 27 I. Gener, A. Moissette, C. Brémard, Electron transfer mechanisms of biphenyl sorption in M-ZSM-5 (M = H<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>) zeolites, *Chem. Commun.*, 2000, 17, 1563-4.
- 28 C. Brémard, G. Buntinx, V. De Waele, C. Didierjean, I. Gener, O. Poizat, Time-resolved absorption and resonance Raman investigations of short-lived intermediates in solution or occluded in zeolites, *J. Mol. Struct.*, 1999, 480-481, 69-81.
- 29 R. Gargallo, F. Cuesta-Sanchez, A. Izquierdo-Ridorsa, D. L. Massart, Application of eigenstructure tracking analysis and SIMPLISMA to the study of the protonation equilibria of cCMP and several polynucleotides, *Anal. Chem.*, 1996, 68 (13), 2241-2247.

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

---

- 30 A. A. S. C. Machado, J. C. G. Esteves da Silva, J. A. C. Maia, Multi-wavelength analysis of synchronous fluorescence spectra of the complexes between a soil fulvic acid and Cu(II), *Anal. Chim. Acta*, 1994, 292 (1-2), 121-32.
- 31 J. C. G. Esteves da Silva, A. A. S. C. Machado, M. S. S. D. S. Pinto, The complexation of Cu(II) by anthropogenic fulvic acids extracted from composted urban and livestock wastes, *Journal of environmental science and health Part B Pesticides food contaminants and agricultural wastes*, 1997, 32 (4), 469-82.
- 32 J. C. G. Esteves da Silva, A. A. S. C. Machado, M. S. S. D. S. Pinto, Study of the complexation of Cu(II) by fulvic acids extracted from a sewage sludge and its compost, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1997, 357 (7), 950-7.
- 33 J. C. G. Esteves da Silva, A. A. S. C. Machado, C. J. S. Oliveira, M. S. S. D. S. Pinto, Fluorescence quenching of anthropogenic fulvic acids by Cu(II), Fe(III) and  $\text{UO}_2^{2+}$ , *Talanta*, 1998, 45 (6), 1155-65.
- 34 D. S. Smith, J. R. Kramer, Multisite metal binding to fulvic acid determined using multiresponse fluorescence, *Anal. Chim. Acta*, 2000, 416 (2), 211-20.
- 35 J. C. G. Esteves da Silva, A. A. S. C. Machado, C. J. S. Oliveira, Effect of pH on Complexation of Fe(III) with Fulvic Acids, *Environ. Toxicol. Chem.*, 1998, 17 (7), 1268-73.
- 36 J. C. G. Esteves da Silva, A. A. S. C. Machado, A combination of synchronous fluorescence spectroscopy with chemometric treatment and internal standards in non-aqueous potentiometric titrations of fulvic acids, *Talanta*, 1994, 41 (12), 2095-104.
- 37 J. C. G. Esteves da Silva, A. A. S. C. Machado, C. J. S. Oliveira, Study of the interaction of Al(III) with a soil fulvic acid in the acid pH range by self-modeling mixture analysis of synchronous fluorescence spectral data, *Anal. Chim. Acta*, 1997, 349 (1-3), 23-31.
- 38 J. C. G. Esteves da Silva, A. A. S. C. Machado, C. J. S. Oliveira, Study of the interaction of a soil fulvic acid with  $\text{UO}_2^{2+}$  by self-modelling mixture analysis of synchronous molecular fluorescence spectra, *Analyst London*, 1996, 121 (10), 1373-9.
- 39 H. S. Shin, K. H. Hong, M. H. Lee, Y. H. Cho, C. W. Lee, Fluorescence quenching of three molecular weight fractions of a soil fulvic acid by  $\text{UO}_2(\text{II})$ , *Talanta*, 2001, 53 (4), 791-9.
- 40 T. Saito, S. Nagasaki, S. Tanaka, Evaluation of the complexation behavior between humic acid and  $\text{UO}_2^{2+}$  with fluorescence spectroscopy and its mixture analysis, *Radiochimica Acta*, 2002, 90 (1), 27-33.
- 41 J. C. G. Esteves da Silva, A. A. S. C. Machado, M. A. Ferreira, F. Rey, Method for the differentiation of leaf litter extracts and study of their interaction with Cu(II) by molecular fluorescence, *Can. J. Chem.*, 1998, 76 (8), 1197-209.
- 42 J. C. G. Esteves da Silva, A. I. Herrero, A. A. S. C. Machado, E. Barrado, Effect of the pH on the complexation of Cu(II), Ni(II) and Fe(III) ions by a vine leaf litter extract by fluorescence quenching, *Mikrochim. acta*, 1998, 130 (1-2), 63-9.

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

- 43 D. S. Smith, J. R. Kramer, Fluorescence analysis for multi-site aluminum binding to natural organic matter, *Environ. Int.*, 1999, 25 (2-3), 295-306.
- 44 P. B. Harrington, E. S. Reese, P. J. Rauch, L. Hu, D. M. Davis, Interactive Self-modeling mixture analysis of ion mobility spectra, *Appl. Spectrosc.*, 1997, 51 (6), 808-16.
- 45 E. S. Reese, P. D. Harrington, The analysis of methamphetamine hydrochloride by thermal desorption ion mobility spectrometry and SIMPLISMA, *J. Forensic Sci.*, 1999, 44 (1), 68-76.
- 46 L. A. Shaw, P. B. Harrington, Seeing through the smoke with dynamic data analysis - Detection of methamphetamine in forensic samples contaminated with nicotine, *Spectroscopy*, 2000, 15, 41-5.
- 47 T. L. Buxton, P. B. Harrington, Rapid multivariate curve resolution applied to identification of explosives by ion mobility spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 2001, 434 (2), 269-82.
- 48 P. J. Rauch, P. B. Harrington, D. M. Davis, Near real-time self-modeling mixture analysis, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1997, 39 (2), 175-85.
- 49 P. B. Harrington, P. J. Rauch, C. S. Cai, Multivariate curve resolution of wavelet and Fourier compressed spectra, *Anal. Chem.*, 2001, 73 (14), 3247-56.
- 50 G. X. Chen, P. B. Harrington, Real-time interactive self-modeling mixture analysis, *Appl. Spectrosc.*, 2001, 55 (5), 621-9.
- 51 P. J. Rauch, P. B. Harrington, D. M. Davis, Chemometric resolution of mixture components by cleardown rates, *Anal. Chem.*, 1998, 70 (4), 716-23.
- 52 V. Vacqué, N. Dupuy, B. Sombret, J. P. Huvenne, P. Legrand, Self modeling mixture analysis applied to FT-Raman spectral data of hydrogen peroxide activation by nitriles, *Appl. Spectrosc.*, 1997, 51 (3), 407-15.
- 53 A. Moissette, I. Gener, C. Brémard, Constrained Conformations of 2,2'-Bipyridine Occluded in Non Acidic-MFI Zeolites, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105 (24), 5647-56.
- 54 A. Moissette, C. Brémard, Sorption of 4,4'-bipyridine in NanZSM-5 zeolites: spectroscopic and modelling studies, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, 47 (2-3), 345-57.
- 55 A. Moissette, Y. Batonneau, C. Brémard, Conformation and Protonation of 2,2'-Bipyridine and 4,4'-Bipyridine in Acidic Aqueous Media and Acidic ZSM-5 Zeolites: A Raman Scattering Study, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123 (49), 12325-34.
- 56 G. Mestl, C. Linsmeier, R. Gottschall, M. Dieterle, J. Find, D. Herein, J. Jäger, Y. Uchida, R. Schlögl, Molybdenum oxide based partial oxidation catalyst: 1. Thermally induced oxygen deficiency, elemental and structural heterogeneity and the relation to catalytic performance, *J. Mol. Catal. A*, 2000, 162 (1-2), 463-92.
- 57 K. Artyushkova, J. E. Fulghum, Identification of chemical components in XPS spectra and images using multivariate statistical analysis methods, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2001, 121 (1-3), 33-55.

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

---

- 58 B. V. Grande, R. Manne, Use of convexity for finding pure variables in two-way data from mixtures, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2000, 50 (1), 19-33.
- 59 H. L. Shen, Y. Z. Liang, O. M. Kvalheim, R. Manne, Determination of chemical rank of two-way data from mixtures using subspace comparisons, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2000, 51 (1), 49-59.
- 60 S. Gourvénec, D. L. Massart, D. N. Rutledge, Determination of the number of components during mixture analysis using the Durbin–Watson criterion in the Orthogonal Projection Approach and in the SIMPLEx-to-use Interactive Self-modelling Mixture Analysis approach, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2002, 61 (1-2), 51-61.
- 61 D. S. Bu, C. W. Brown, Self-modeling mixture analysis by interactive principal component analysis, *Appl. Spectrosc.*, 2000, 54 (8), 1214 – 21.
- 62 S. Sasic, Y. Ozaki, A. Olinga, H. W. Siesler, Comparison of various chemometric evaluation approaches for on-line FT-NIR transmission and FT-MIR/ATR spectroscopic data of methyl methacrylate solution polymerization, *Anal. Chim. Acta*, 2002, 452 (2), 265-76.
- 63 M. Vives, F. Gargallo, R. Tauler, Study of the intercalation equilibrium between the polynucleotide poly(adenylic)-poly(uridylic) acid and the ethidium bromide dye by means of Multivariate Curve Resolution and the multivariate extension of the continuous variation and mole ratio methods, *Anal. Chem.*, 1999, 71 (19), 4328-37.
- 64 R. Gargallo, R. Tauler, F. Cuesta-Sanchez, D. L. Massart, Validation of alternating least-squares multivariate curve resolution for chromatographic resolution and quantitation, *Trends Anal. Chem.*, 1996, 15 (7), 279-86.
- 65 P. Geladi, H. Isaksson, L. Lindqvist, S. Wold, K. Esbensen, Principal component analysis of multivariate images, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1989, 5 (3), 209-20.
- 66 P. Geladi, K. Esbensen, Regression on multivariate images: principal component regression for modeling, prediction and visual diagnostic tools, *J. Chemom.*, 1991, 5 (2), 97-111.
- 67 K. Esbensen, P. Geladi, Strategy of multivariate image analysis (MIA), *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1989, 7 (1-2), 67-86.
- 68 P. Geladi, E. Bengtsson, K. Esbensen, H. Grahn, Image analysis in chemistry. I: Properties of images, greylevel operation, the multivariate image, *Trends Anal. Chem.*, 1992, 11 (1), 41-53.
- 69 P. Geladi, H. Grahn, K. Esbensen, E. Bengtsson, Image analysis in chemistry. II: Multivariate image analysis, *Trends Anal. Chem.*, 1992, 11 (3), 121-30.
- 70 P. van Espen, G. Janssens, W. Vanhoolst, P. Geladi, Imaging and image processing in analytical chemistry, *Anal. Chem.*, 1992, 20 (3), 81-90.
- 71 F. Ros, S. Guillaume, V. Bellon-Maurel, D. Bertrand, Building and preprocessing of image data using indices of representativeness and classification applied to granular product characterization, *J. Chemom.*, 1997, 11 (6), 469-82.

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

---

- 72 F. Pedersen, E. Bengtsson, B. Nordin, An extended strategy for exploratory multivariate image analysis including noise considerations, *J. Chemom.*, 1995, 9 (5), 389-409.
- 73 S. G. Nikolov, M. Hutter, M. Grasserbauer, De-noising of SIMS images via wavelet shrinkage, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1996, 34 (2), 263-73.
- 74 M. Hutter, C. Brunner, S. G. Nikolov, I. Schmitz, M. Grasserbauer, Comparison of wavelet filtering with established techniques for de-noising of EPMA images, *J. Trace Microprobe Tech.*, 1997, 15 (1), 33-49.
- 75 Y. Chtioui, D. Bertrand, M. -F. Devaux, D. Barba, Comparison of multilayer perceptron and probabilistic neural networks in artificial vision. application to the discrimination of seeds, *J. Chemom.*, 1997, 11 (2), 111-29.
- 76 J. J. Andrew, T. M. Hancewicz, Rapid analysis of Raman image data using two-way multivariate curve resolution, *Appl. Spectrosc.*, 1998, 52 (6), 797-807.
- 77 H. Grahn, N. M. Szeverenyi, M. W. Roggenbuck, F. Delaglio, P. Geladi, Data analysis of multivariate magnetic resonance images, I. A principal component analysis approach, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1989, 5 (4), 311-22.
- 78 S. Baronti, A. Casini, F. Lotti, S. Porcinai, Principal component analysis of visible and near-infrared multispectral images of works of art, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1997, 39 (1), 103-14.
- 79 P. M. Baldwin, D. Bertrand, B. Novales, B. Bouchet, G. Collobert, D. J. Gallant, Chemometric labeling of cereal tissues in multichannel fluorescence microscopy images using discriminant analysis, *Anal. Chem.*, 1997, 69 (21), 4339-48.
- 80 R. A. Shaw, H. H. Mantsch, Vibrational biospectroscopy: from plants to animals to humans. A historical perspective, *J. Mol. Struct.*, 1999, 480-481, 1-13 et références citées.
- 81 W. Windig, B. Antalek, Resolving nuclear magnetic resonance data of complex mixtures by three-way methods : Examples of chemical solutions and the human brain, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1999, 46 (2), 207-19.
- 82 W. Windig, B. Antalek, L. J. Sorriero, S. Bijlsma, D. J. Louwerse, A. K. Smilde, Applications and new developments of the direct exponential curve resolution algorithm (DECRA). Examples of spectra and magnetic resonance images, *J. Chemom.*, 1999, 13 (2), 95-110.
- 83 H. Witjes, A. W. Simonetti, L. Buydens, Better brain imaging with chemometrics, *Anal. Chem.*, 2001, 73 (19), 548A-56A.
- 84 K. Magnus-Aberg, S. P. Jacobsson, Pre-processing of three-way data by pulse-coupled neural networks - an imaging approach, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2001, 57 (1), 25-36.
- 85 P. Geladi, J. Swerts, F. Lindgren, Multiwavelength microscopic image analysis of a piece of painted chinaware: classification and regression, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1994, 24 (2), 145-67.

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

---

- 86 H. F. Grahn, J. Saaf, Multivariate image regression and analysis. Useful techniques for the evaluation of clinical magnetic resonance images, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1992, 14 (1-3), 391-6.
- 87 M. K. Winson, R. Goodacre, E. M. Timmins, A. Jones, B. K. Alsberg, A. M. Woodward, J. J. Rowland, D. B. Kell, Diffuse reflectance absorbance spectroscopy taking in chemometrics (drastic). a hyperspectral FT-IR-based approach to rapid screening for metabolite overproduction, *Anal. Chim. Acta.*, 1997, 348 (1-3), 273-82.
- 88 F. Pedersen, E. Bengtsson, B. Nordin, An extended strategy for exploratory multivariate image analysis including noise considerations, *J. Chemom.*, 1995, 9 (5), 389-409.
- 89 J. Huang, K. H. Esbensen, Applications of AMT (angle measure technique) in image analysis. II. Prediction of powder functional properties and mixing components using multivariate AMT regression (MAR), *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2001, 57 (1), 37-56.
- 90 N. Gouti, P. van Espen, M. H. Feinberg, Quantitative reconstruction of objects from spatially correlated image sequences, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1999, 47 (1), 21-31.
- 91 D. Wienke, W. H. A. M. van den Broek, L. M. C. Buydens, Identification of plastics among nonplastics in mixed waste by remote sensing near-infrared imaging spectroscopy. I: Image improvement and analysis by singular value decomposition, *Anal. Chem.*, 1995, 67 (20), 3753-9.
- 92 D. Wienke, W. H. A. M. van den Broek, L. M. C. Buydens, Identification of plastics among nonplastics in mixed waste by remote sensing near-infrared imaging spectroscopy. II: Multivariate image rank analysis for rapid classification, *Anal. Chem.*, 1995, 67 (20), 3760-6.
- 93 F. Ros, S. Guillaume, V. Bellon-Maurel, D. Bertrand, Building and preprocessing of image data using indices of representativeness and classification applied to granular product characterization, *J. Chemom.*, 1997, 11 (6), 469-82.
- 94 F. Ros, S. Guillaume, G. Rabatel, F. Sevila, D. Bertrand, Combining global and individual image features to characterize granular product populations, *J. Chemom.*, 1997, 11 (6), 483-500.
- 95 H. Hutter, C. Brunner, S. Nikolov, C. Mittermayer, M. Grasserbauer, Imaging surface spectroscopy for two- and three-dimensional characterization of materials, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1996, 355 (5-6), 585-90.
- 96 T. Stubbings, H. Hutter, Classification of analytical images with radial basis function networks and forward selection, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1999, 49 (2), 163-72.
- 97 N. Gouti, P. van Espen, M. H. Feinberg, Quantitative reconstruction of objects from spatially correlated image sequences, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1999, 47 (1), 21-31.
- 98 F. Lindgren, P. Geladi, Multivariate spectrometric image analysis. An illustrative study with two constructed examples of metal ions in solution, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1992, 14 (1-3), 397-412.

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

---

- 99 J. Huang, K. H. Esbensen, Applications of Angle Measure Technique (AMT) in image analysis Part I. A new methodology for in situ powder characterization, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2000, 54 (1), 1-19.
- 100 U. G. Indahl, T. Naess, Evaluation of alternative spectral feature extraction methods of textural images for multivariate modelling, *J. Chemom.*, 1998, 12 (4), 261-78.
- 101 K. Kvaal, J. P. Wold, U. G. Indahl, P. Baardseth, T. Naes, Multivariate feature extraction from textural images of bread, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1998, 42, (1-2), 141-58.
- 102 H. Grahn, N. M. Szeverenyi, M. W. Roggenbuck, P. Geladi, Tissue discrimination in magnetic resonance imaging: a predictive multivariate approach, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1989, 7 (1-2), 87-93.
- 103 P. Geladi, H. Bergner, L. Ringqvist, From experimental design to images to particle size histograms to multiway analysis. An example of peat dewatering, *J. Chemom.*, 2000, 14 (3), 197-211.
- 104 W. H. A. M. van den Broek, E. P. P. A. Derks, E. W. van de Ven, D. Wienke, P. Geladi, L. M. C. Buydens, Plastic identification by remote sensing spectroscopic NIR imaging using Kernel Partial Least Squares (KPLS), *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1996, 35 (2), 187-97.
- 105 R. Andrieu, The Angle Measure Technique : A new method for characterizing the complexity of geomorphic lines, *Math. Geol.*, 1994, 26 (1), 83-97.
- 106 J. Huang, K. H. Esbensen, Applications of AMT (angle measure technique) in image analysis. II. Prediction of powder functional properties and mixing components using multivariate AMT regression (MAR), *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2001, 57 (1), 37-56.
- 107 F. J. Knorr, J. H. Futrell, Separation of mass spectra of mixtures by factor analysis, *Anal. Chem.*, 1979, 51(8), 1236-41.
- 108 E. R. Malinowski, D. J. Howery, Factor analysis in Chemistry; R.E. Krieger Publishing Company: Malabar, FL, 1989.
- 109 A. Savitzky, M. J. E. Golay, Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures, *Anal. Chem.*, 1964, 36 (8), 1627-39.
- 110 C. G. Enke, T. A. Nieman, Signal-to-noise ratio enhancement by least-squares polynomial smoothing, *Anal. Chem.*, 1976, 48 (8), 705A-712A.
- 111 T. R. Griffiths, K. King, H. V. St. A. Hubbard, M. M. Schwing-Weill, J. Meullemeestra, Some aspects of the scope and limitations of derivative spectroscopy, *Anal. Chim. Acta*, 1982, 143, 163-76.
- 112 D. D. Gerow, S. C. Rutan, Background subtraction for fluorescence detection in thin-layer chromatography with derivative spectrometry and the adaptive Kalman filter, *Anal. Chim. Acta*, 1986, 184, 53-64.

## Chapitre II : Adaptation de la méthode SIMPLISMA à l'imagerie Raman

---

- 113 P. A. Gorry, General least-squares smoothing and differentiation by the convolution (Savitzky-Golay) method, *Anal. Chem.*, 1990, 62 (6), 570-3.
- 114 A. Trouvé, La mesure de la couleur. Principes, technique et produits du marché, AFNOR – CETIM, 1991, Chapitre 2, page 31.
- 115 F. Estienne, D. L. Massart, N. Zanier-Szydlowski, P. Marteau, Multivariate calibration with Raman spectroscopic data: a case study, *Anal. Chim. Acta*, 2000, 424 (2), 185-201.
- 116 H. Nguyen Quang, M. Jouan, N. Quy Dao, A simplified calibration model of spectral data for quantitative analysis with different Raman spectrometers, *Anal. Chim. Acta*, 1999, 379 (1-2), 159-67.
- 117 S. G. Skoulika, C. A. Georgiou, Univariate and multivariate calibration for the quantitative determination of methyl-parathion in pesticide formulations by FT-Raman spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, 2000, 54 (4), 747-52.
- 118 K. Murata, K. Kawakami, Y. Matsunaga, S. Yamashita, Determination of sulfate in brackish waters by laser Raman spectroscopy, *Anal. Chim. Acta*, 1997, 344 (1-2), 153-7.
- 119 K. H. Fung, D. G. Imre, I. N. Tang, Detection limits for sulfates and nitrates in aerosol particles by Raman spectroscopy, *J. Aerosol Sci.*, 45 (5), 734.
- 120 C. Bauer, B. Amram, M. Agnely, D. Charmot, J. Sawatzki, N. Dupuy, J. P. Huvenne, On line monitoring of a latex emulsion polymerization by fiber-optic FT-Raman spectroscopy. Part I : Calibration, *Appl. Spectrosc.*, 2000, 54 (4), 528-35.
- 121 H. G. M. Edwards, E. M. Newton, J. Russ, Raman spectroscopic analysis of pigments and substrata in prehistoric rock art, *J. Mol. Struct.*, 2000, 550-551, 245-56.
- 122 U. Balachandran, N. G. Eror, Raman spectra of titanium dioxide, *J. Solid State Chem.*, 1982, 42 (3), 276-82.



## **CHAPITRE III**

### **ETUDES PRELIMINAIRES PAR MICROSPECTROMETRIE RAMAN**

## I. EFFETS DE POLARISATION

### I.1. Introduction

Il a été établi dans le chapitre II que la résolution par l'approche SIMPLISMA de spectres Raman de mélanges était effective dès lors que les spectres caractéristiques des produits et leurs contributions étaient déterminés. Cela sous-entend qu'un composé pur soit associé à un unique spectre Raman, en l'absence d'interaction physico-chimique. Cela entraîne donc, qu'à l'issue de la sélection des variables associées à chacun des composés constituant le mélange, le spectre de pureté ne présente plus qu'un comportement erratique dû au seul bruit de fond. Or, ce n'est pas toujours le cas comme l'indique la Figure 1 présentant une partie du résultat de l'analyse par SIMPLISMA de spectres Raman enregistrés micron par micron sur la totalité de la surface d'un amas de poussières d'usine provenant du filtre situé en sortie de grillage de l'atelier de production de plomb.

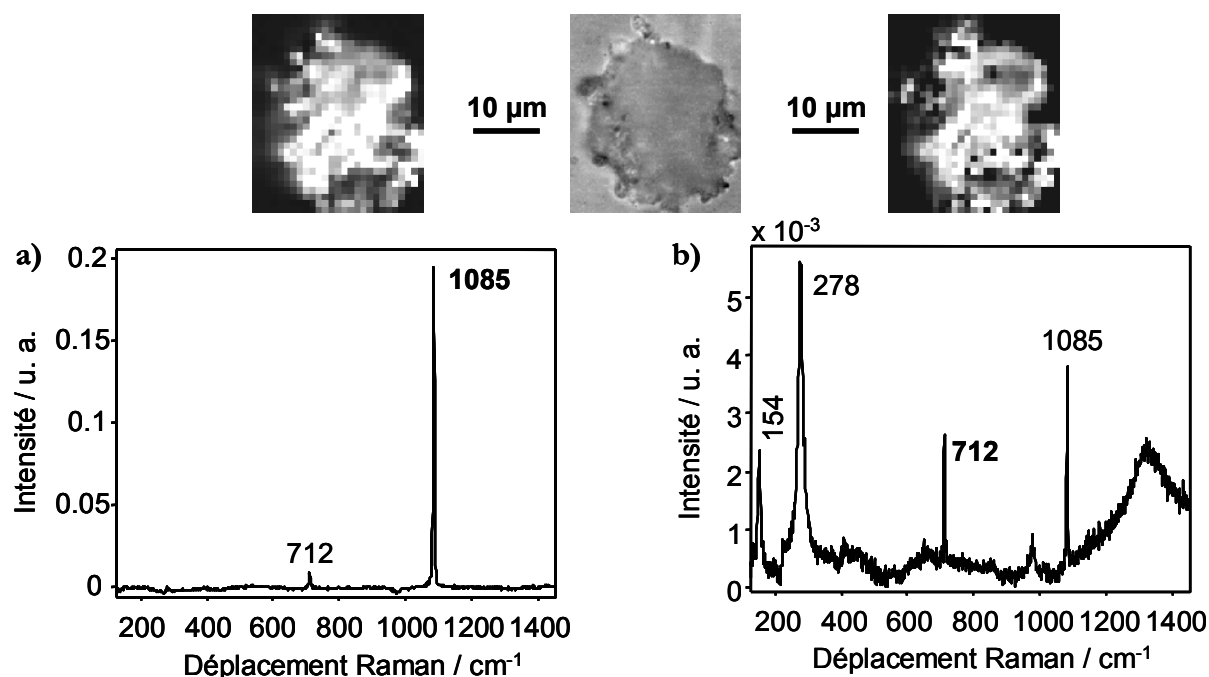


Figure 1. Spectres Raman et leurs répartitions spatiales respectives résolus par la méthode SIMPLISMA à partir de 837 spectres Raman enregistrés sur un amas de poussières d'usine dont l'image vidéo est située en haut au centre. Les déplacements Raman en gras indiquent les variables (dérivées) sélectionnées à partir desquelles ces spectres ont été résolus. 11 espèces moléculaires distinctes ont été identifiées au sein de cet amas.

## Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

Il apparaît en fait que les deux spectres a) et b) de la Figure 1 extraits par le calcul sont issus d'un même composé (la calcite,  $\text{CaCO}_3$ ). Par ailleurs, les répartitions spatiales ne semblent pas coïncider totalement. Cette observation se trouve confirmée par la résolution de deux autres spectres apparemment issus eux aussi d'un autre carbonate dont les répartitions spatiales ne se recouvrent pas totalement (Figure 2).

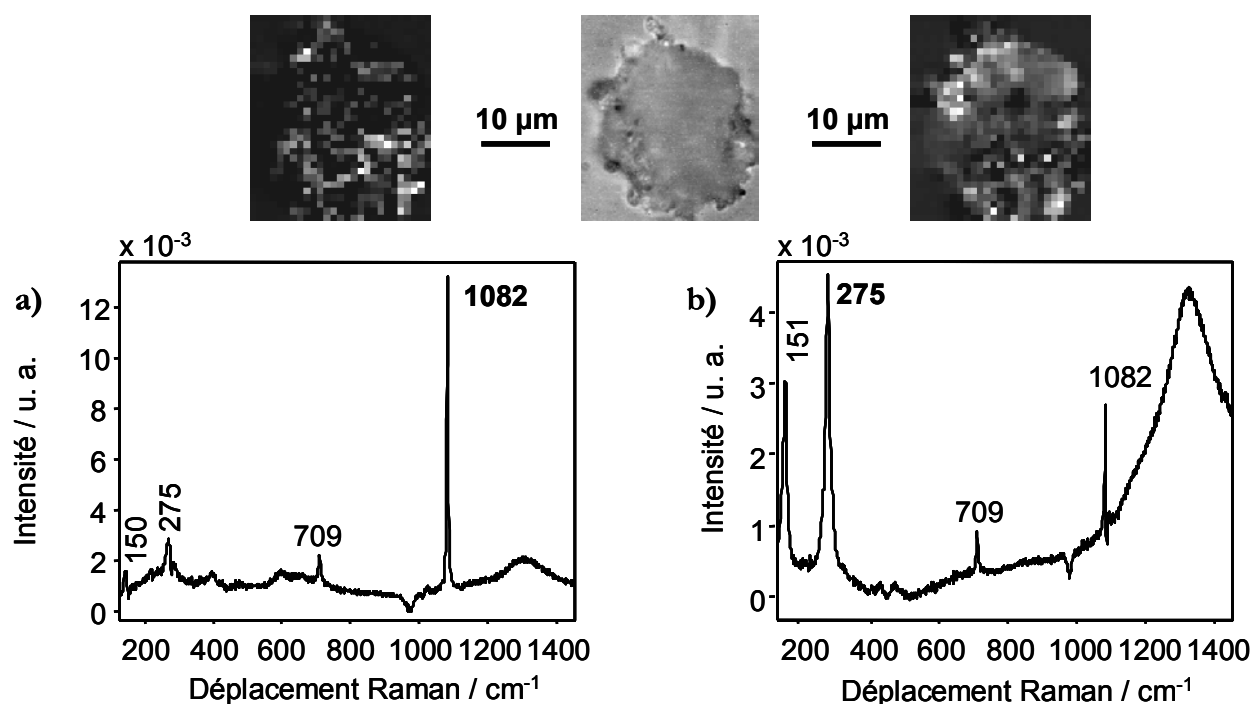


Figure 2. Spectres et leurs répartitions spatiales respectives résolus par la méthode SIMPLISMA d'un autre carbonate constituant l'amas de poussières présenté Figure 1. Les déplacements Raman en gras indiquent les variables (dérivées) sélectionnées à partir desquelles ces spectres ont été résolus. 11 espèces moléculaires distinctes ont été identifiées au sein de cet amas.

Les deux exemples précédents mettent en valeur les potentialités de la méthode SIMPLISMA pour la résolution de spectres Raman très semblables et dans de faibles proportions de mélanges complexes. Ces deux exemples mettent aussi en évidence les limites de la méthode de calcul basée sur la variance des intensités Raman. Par exemple, les spectres des Figure 1. b et Figure 2. b sont extraits simultanément avec une bande large issue du carbone amorphe contenu dans le mélange. Cette superposition apparaît comme une variation fortuite mais simultanée des intensités Raman à  $1320\text{ cm}^{-1}$  (pour le

carbone) et  $275\text{ cm}^{-1}$  (pour le carbonate) dans les régions spectrales analysées par microspectrométrie Raman.

Les Figures 1 et 2 mettent surtout en exergue la présence d'au moins deux spectres Raman extraits par le calcul SIMPLISMA respectivement caractéristiques d'un seul et même composé chimique. Cette constatation n'apparaît pas a priori due à un artéfact de la méthode SIMPLISMA mais plutôt comme une potentialité supplémentaire de la résolution d'une information spectroscopique existant dans les spectres enregistrés par un microspectromètre Raman sur des échantillons pulvérulents de matière cristallisée. La recherche de l'exploitation par le calcul de la totalité de l'information spectrale implique la mise en évidence de phénomènes physico-chimiques fondamentaux qui sont souvent négligeables par l'utilisation de spectromètres conventionnels mais qui deviennent évidents quand les cristallites sont de l'ordre de grandeur du spot de lumière laser focalisée par un objectif de forte ouverture utilisé sur les microspectromètres.

Dans ce chapitre, une analyse détaillée des possibilités de l'approche SIMPLISMA est proposée pour résoudre l'apparente contradiction évoquée par les deux exemples cités dans cette introduction.

Ce travail utilise les résultats d'études antérieures effectuées au laboratoire sur l'utilisation de la polarisation de la diffusion Raman issue de microcristaux et collectée par des microspectromètres Raman utilisant des objectifs de focalisation et de collection avec des grandes ouvertures numériques.

## **I.2. Analyse de spectres Raman de cristallites d'un même composé par la méthode SIMPLISMA.**

L'utilisation de l'approche SIMPLISMA suppose a priori que les composés du mélange présentent une diffusion Raman isotrope. Cette hypothèse est valable pour des composés effectivement isotropes ou pour des poudres fines disposées selon une orientation aléatoire. Par contre, cette hypothèse peut être mise en défaut pour des composés cristallisés de tailles supérieures ou égales à l'ordre de grandeur de la taille du spot laser focalisé à la surface de l'échantillon. L'intensité due à la diffusion Raman par les

### Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

---

cristaux correspond à des transitions vibrationnelles actives en Raman. Elle est déterminée par les règles de sélection des cristaux et dépend de l'orientation du cristal par rapport aux directions de propagation et de polarisation du faisceau incident d'une part, de celles de la lumière Raman collectée par l'objectif d'autre part. Cette propriété a été très utilisée dans le passé pour discriminer les modes Raman suivant la symétrie des vibrations en utilisant des cristaux orientés. L'effet d'objectif de large ouverture numérique utilisé pour focaliser le faisceau et pour assurer la collection du signal Raman a été précédemment évalué<sup>1</sup> et les notations sont issues de ces travaux.

Afin d'étudier l'effet dû à leur orientation, de nombreux spectres de poudres polycristallines sont enregistrés par microspectrométrie Raman. Les composés sur lesquels porte l'analyse sont des cristaux de taille et de formes différentes d'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ), de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et de sulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). Deux critères ont motivé ce choix. Le premier critère est d'ordre environnemental puisque ces composés sont souvent rencontrés dans des particules de sols ou de l'atmosphère avec une grande hétérogénéité en taille. Le second est d'ordre physique : ces composés sont bien connus tant sur le plan de leurs constantes physiques que sur celui de l'attribution des modes Raman effectuée par des études de cristaux orientés par spectroscopie Raman polarisée. L'accent sera mis sur le traitement des données par la méthode SIMPLISMA. Cette fois, les variations des intensités de chaque nombre d'onde ne seront plus dues aux concentrations des composés puisque ceux-ci sont purs, mais à l'orientation des cristaux analysés par rapport au repère fixe de l'appareil représenté par les directions des lumière incidente et collectée et par les directions des polarisations correspondantes. Les spectres résolus rendront quant à eux compte des éléments des tenseurs de polarisabilité. Le but initial de cette partie est donc de donner une explication rationnelle aux contradictions apparentes de l'analyse SIMPLISMA à partir d'invariants basés sur les éléments des tenseurs de diffusion Raman des différentes symétries des vibrations avec l'espoir de discriminer les spectres de poudres des spectres polarisés.

### **I.2.1. Structure cristalline et dénombrement des modes de vibration actifs en Raman**

Le rappel des principaux résultats du dénombrement des modes de vibration des cristaux utilisés et nécessaires à l'étude est résumé ci-après.

#### **I.2.1.1. Anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ )**

La structure cristalline de l'anhydrite (sulfate de calcium anhydre) appartient au groupe d'espace  $D_{2h}^{17}$  (Cmcm) et possède  $Z = 4$  motifs par maille élémentaire, soit 2 motifs par maille réduite puisque ce réseau est à base centrée (C). Les cristaux sont facilement clivés selon les plans cristallographiques (100), (010) et (001). Ils sont biaxes et faiblement biréfringents avec les valeurs d'indice de réfraction suivantes : 1,570 ; 1,575 et 1,614.<sup>2</sup> L'anion sulfate possède une symétrie  $T_d$  à l'état isolé. Le dénombrement de ses modes normaux de vibration conduit à :

$$\Gamma_{\text{sulfate}} = A_1 + E + 2F_2 \quad \text{Eqn. 1}$$

La position de chacun de ces atomes au sein de la maille de l'anhydrite permet d'identifier les groupes de site des cations calcium et anions sulfate qui sont de symétrie  $C_{2v}$ . Par ailleurs, le groupe d'espace de l'anhydrite indique que son groupe facteur est de symétrie  $D_{2h}$ . Le diagramme de corrélation de l'anhydrite établi à partir de la méthode du site de Halford est donc le suivant :

## Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

| Groupe moléculaire<br>$T_d$      | Groupe de site<br>$C_{2v(y)} (Ca^{2+}, SO_4^{2-})$ | Groupe facteur<br>$D_{2h}$                    |
|----------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| $\bar{\nu}_1$ $A_1$              | $A_1$                                              | $A_g$ $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ |
| $A_2$                            | $T_z$                                              | $B_{1g}$ $R_z$ $\alpha_{xy}$                  |
| $\bar{\nu}_2$ $E$                | $A_2$                                              | $B_{2g}$ $R_y$ $\alpha_{zx}$                  |
| $F_1$                            | $R_z$                                              | $B_{3g}$ $R_x$ $\alpha_{yz}$                  |
| $\bar{\nu}_3, \bar{\nu}_4$ $F_2$ | $B_1$ $T_x, R_y$                                   | $A_u$                                         |
|                                  | $B_2$ $T_y, R_x$                                   | $B_{1u}$ $T_z$                                |
|                                  |                                                    | $B_{2u}$ $T_y$                                |
|                                  |                                                    | $B_{3u}$ $T_x$                                |

Tableau 1. Diagramme de corrélation de l'anhydrite.

Ce cristal, constitué de 2 atomes de calcium par maille réduite, de 2 anions sulfate composés de 5 atomes présente donc 36 modes normaux de vibration dont 9 modes de translation optiques, 3 modes de translation acoustiques, 6 modes de libration et 18 modes de vibration internes dénombrés comme suit :

| $D_{2h}^{17}$ | Vibrations internes<br>( $SO_4^{2-}$ ) | Vibrations externes      |                       |            | Activité Raman |
|---------------|----------------------------------------|--------------------------|-----------------------|------------|----------------|
|               |                                        | translations acoustiques | translations optiques | librations |                |
| $A_g$         | 4                                      | 0                        | 2                     | 0          | 6              |
| $B_{1g}$      | 2                                      | 0                        | 2                     | 1          | 5              |
| $B_{2g}$      | 1                                      | 0                        | 0                     | 1          | 2              |
| $B_{3g}$      | 2                                      | 0                        | 2                     | 1          | 5              |
| $A_u$         | 1                                      | 0                        | 0                     | 1          | -              |
| $B_{1u}$      | 2                                      | 1                        | 1                     | 1          | -              |
| $B_{2u}$      | 4                                      | 1                        | 1                     | 0          | -              |
| $B_{3u}$      | 2                                      | 1                        | 1                     | 1          | -              |
| Total         | 18                                     | 3                        | 9                     | 6          | 18             |

Tableau 2. Dénombrement des modes normaux de vibration de l'anhydrite.

La représentation des 18 modes Raman fondamentaux s'écrit donc :

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 6A_g + 5B_{1g} + 2B_{2g} + 5B_{3g} \quad \text{Eqn. 2}$$

### I.2.1.2. Calcite ( $\text{CaCO}_3$ )

La structure cristalline de la calcite appartient au groupe d'espace  $D_{3d}^6$  ( $R\bar{3}/c$ ) et possède  $Z = 2$  motifs par maille élémentaire. Sa face la plus stable est  $[10\bar{1}4]$  (et ses faces équivalentes). La calcite est uniaxe et fortement biréfringente avec un indice optique ordinaire valant 1,6584 et un indice extraordinaire de 1,4865 dans le domaine des longueurs d'onde du visible. L'anion carbonate libre est de symétrie  $D_{3h}$ , son groupe de site est de symétrie  $D_3$  tandis que les ions calcium se trouvent dans des sites de symétrie  $S_6$ . Le groupe facteur de la calcite est de symétrie  $D_{3d}$ . Cinq modes fondamentaux de vibration actifs en Raman se décomposent en représentations irréductibles selon :

$$\Gamma_{\text{Raman}} = A_{1g} + 4E_g \quad \text{Eqn. 3}$$

### I.2.1.3. Gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

La structure cristallographique du gypse est monoclinique, de groupe d'espace  $C_{2h}^6$  ( $C2/c$ ) avec 2 motifs par maille réduite. Ce type de cristal présente un excellent clivage selon la direction (010) tandis que les faces [001] et [111] sont bien formées. Il est en outre biaxe et faiblement biréfringent avec les valeurs d'indice de réfraction suivantes : 1,5262 ; 1,5285 ; 1,5355 (à 488 nm).<sup>3</sup>

Calcium, groupement sulfate et eau se trouvent dans des sites de symétrie  $C_2$  et, de même que précédemment, le dénombrement des 72 modes normaux de vibration (l'eau libre étant de symétrie  $C_{2v}$ , le sulfate,  $T_d$ ) permet d'aboutir à :

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 16A_g + 20B_g \quad \text{Eqn. 4}$$



### I.2.1.4. Sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

La structure cristalline du sulfate d'ammonium étudié appartient au groupe d'espace  $D_{2h}^{16}$  (Pnma) avec  $Z = 4$  motifs par maille. Ce type de cristal présente des faces [001] bien définies. Quand bien même les deux cations ammonium constituant ce composé ne sont pas cristallographiquement équivalents, ces cations ainsi que l'anion sulfate occupent des sites de symétrie  $C_s$ . Le dénombrement des modes normaux de vibration mené selon la même méthode que celle présentée dans le paragraphe I.2.1.1 permet d'établir que la théorie des groupes prévoit 90 modes fondamentaux actifs en Raman dont la décomposition en représentations irréductibles adopte la forme suivante :

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 27A_g + 27B_{1g} + 18B_{2g} + 18B_{3g} \quad \text{Eqn. 5}$$

### I.2.2. Microspectrométrie Raman polarisée des cristaux

Quelques considérations théoriques de la diffusion Raman polarisée utilisant une focalisation des faisceaux excitateur et diffusé sont résumées. L'intensité Raman I diffusée par l'échantillon analysé qui est collectée par une microsonde Raman peut s'écrire sous la forme suivante :<sup>4</sup>

$$I = K \int_V \int_{\Omega} \left| \tilde{E}_e \cdot \alpha_{XYZ} \cdot E_d \right|^2 d\Omega \cdot dV \quad \text{Eqn. 6}$$

avec  $K = 4 \cdot \pi^2 \cdot \gamma^2 \cdot I_e (\bar{\nu}_0 - \Delta\bar{\nu})^4$ , où  $\gamma = 1/137$ .  $I_e$  est l'intensité de la source,  $\bar{\nu}_0$  est le nombre d'onde de la raie excitatrice et  $\Delta\bar{\nu}$ , le déplacement Raman de la radiation diffusée.  $E_e$  (respectivement  $\tilde{E}_e$ ) est le vecteur champ électrique de l'excitatrice (respectivement la transposée du vecteur champ électrique de l'excitatrice).  $E_d$  représente le vecteur champ électrique de la radiation diffusée,  $\alpha_{XYZ}$  désigne le tenseur Raman de l'échantillon dans le repère fixe XYZ (cf. Figure 3. a),  $V$  est le volume total d'échantillon irradié et  $\Omega$  est

l'angle solide de collection de la lumière diffusée défini par l'angle de demi ouverture de l'objectif du microspectromètre.

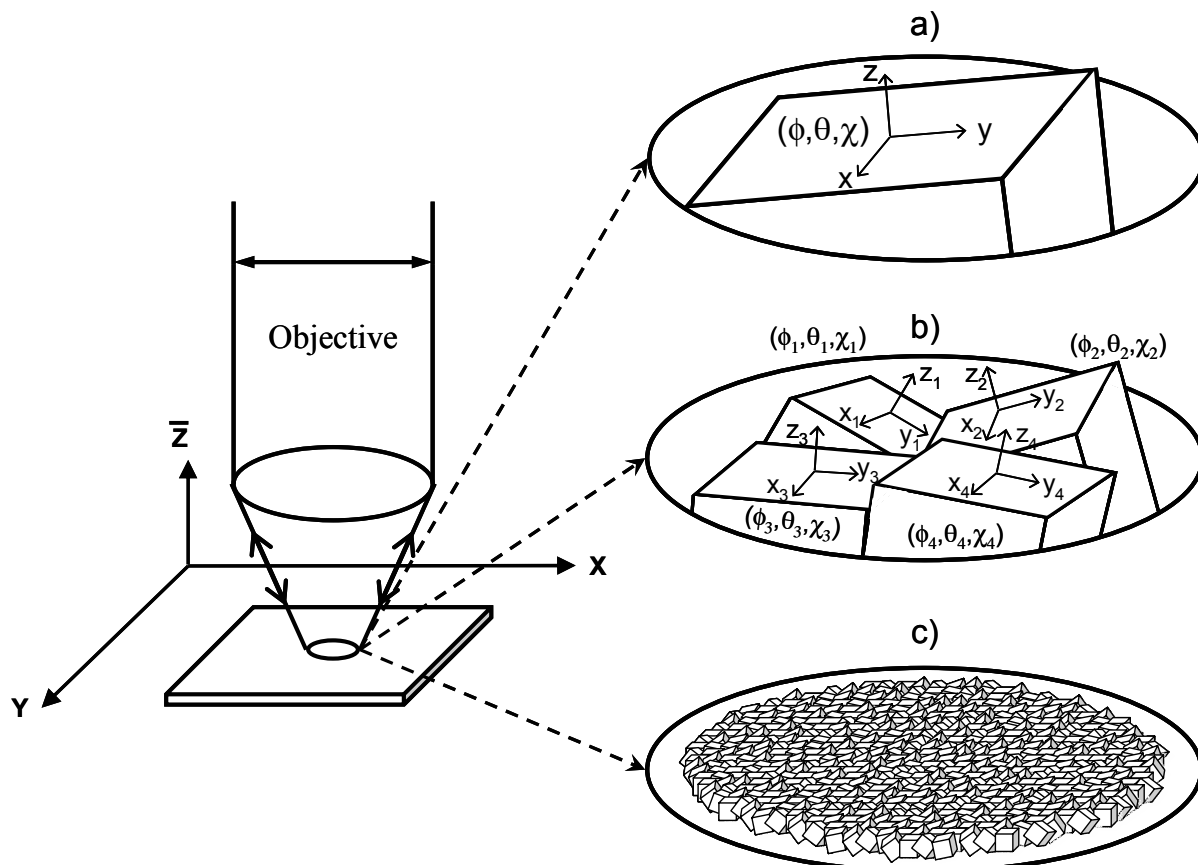


Figure 3. Schéma de la représentation de la surface d'un échantillon solide illuminé par une source d'excitation.  $XY\bar{Z}$  définit le repère fixe ; a) cas où une seule surface est illuminée par le faisceau.  $xyz$  définit le repère lié au cristal. Ces deux repères sont liés par les angles d'Euler  $(\theta\phi\chi)$  comme indiqué sur la Figure 4 ; b) cas de l'illumination simultanée de plusieurs surfaces cristallines.  $(x_iy_iz_i)_{1\leq i\leq 4}$  sont les repères liés aux cristaux et  $(\theta_i\phi_i\chi_i)_{1\leq i\leq 4}$  leurs angles d'Euler.

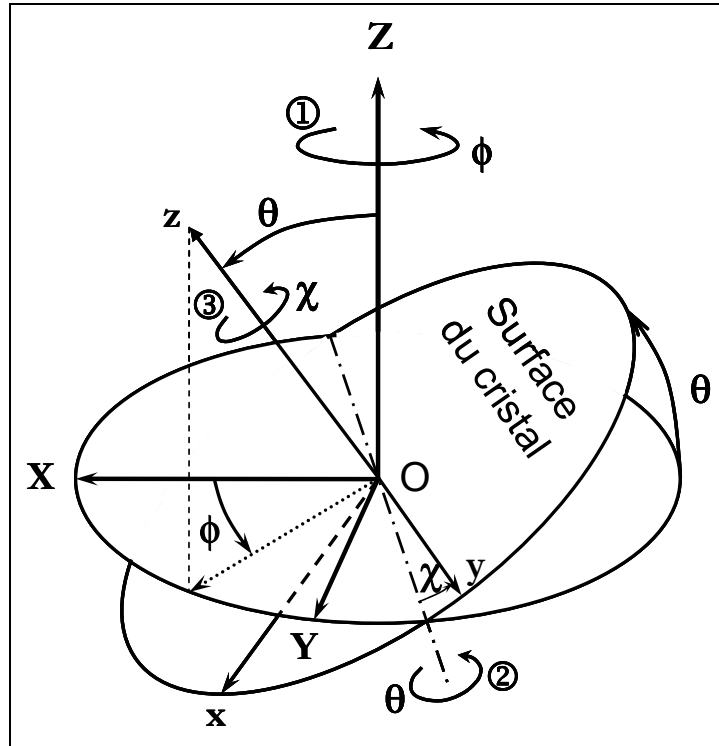


Figure 4. Définition et notations des angles d'Euler.<sup>5</sup>

Les tenseurs de polarisabilité  $\alpha_{XYZ}$  seront notés comme suit :

$$\alpha_{XYZ} = \begin{pmatrix} \alpha_{XX} & \alpha_{XY} & \alpha_{XZ} \\ \alpha_{YX} & \alpha_{YY} & \alpha_{YZ} \\ \alpha_{ZX} & \alpha_{ZY} & \alpha_{ZZ} \end{pmatrix} \quad \text{Eqn. 7}$$

L'équation 6 a été calculée (calcul ayant été récemment confirmé<sup>6</sup>) dans le cas d'une excitatrice polarisée linéairement et focalisée par un objectif de grande ouverture numérique en configuration rétrodiffusée. Si l'axe de révolution des cônes d'illumination et de collection est l'axe Z et si la direction de polarisation du faisceau incident est définie par l'axe Y (cf. Figure 3), l'équation 6 devient :

$$\begin{aligned} I_Y = & (\alpha_{XX}^2 A + \alpha_{XY}^2 B + \alpha_{XZ}^2 B) \cdot (2C_0 + C_2) \\ & + (\alpha_{YX}^2 A + \alpha_{YY}^2 A + \alpha_{YZ}^2 B) \cdot C_2 \\ & + (\alpha_{ZX}^2 A + \alpha_{ZY}^2 A + \alpha_{ZZ}^2 B) \cdot 4C_1 \end{aligned} \quad \text{Eqn. 8}$$

### Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

$C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $A$  et  $B$  sont des coefficients correctifs liés à l'objectif utilisé. Les coefficients  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  proviennent du terme  $\tilde{E}_e$  de l'équation 6. Ce sont des intégrales calculées sur le volume d'échantillon irradié par le faisceau excitateur focalisé. Ces coefficients dépendent donc des coordonnées du champ électrique excitateur  $E_e$  et de l'angle de demi ouverture effectif de l'objectif dans l'échantillon défini par le demi angle au sommet de son cône de collection et par l'indice de réfraction moyen du milieu irradié.

Les coefficients  $A$  et  $B$  proviennent quant à eux du terme  $E_d$  de l'équation 6. Ils caractérisent donc l'effet dû à la collection de la lumière diffusée par l'objectif et s'écrivent sous la forme d'un polynôme de degré 3 en cosinus de l'angle de demi ouverture effectif de l'objectif dans l'échantillon.

Ces coefficients ont été explicités analytiquement et calculés par ailleurs pour différentes ouvertures numériques et à différents indices de réfraction moyens (voir les références 1, 4, 7, 8 et 9).

L'utilisation d'un analyseur placé selon la direction  $X$  permet de supprimer les éléments  $\alpha_{XY}$ ,  $\alpha_{YX}$  and  $\alpha_{ZY}$  du tenseur de polarisabilité de l'équation 8 qui s'écrit alors :

$$\begin{aligned} I_{YX} = & (\alpha_{XX}^2 A + \alpha_{XZ}^2 B) \cdot C_2 \\ & + (\alpha_{YX}^2 A + \alpha_{YZ}^2 B) \cdot (2C_0 + C_2) \\ & + (\alpha_{ZX}^2 A + \alpha_{ZZ}^2 B) \cdot 4C_1 \end{aligned} \quad \text{Eqn. 9}$$

Pratiquement, cette configuration est choisie car elle permet d'obtenir des spectres avec un bon rapport signal sur bruit pour des temps d'intégration acceptables. En considérant en outre que les directions de polarisation et d'analyse sont strictement perpendiculaires, il est proposé dans ce qui suit de supposer que les effets d'objectif sont négligeables et traités comme une perturbation. L'équation 9 se réduit alors :

$$I_{YX} \propto \alpha_{YX}^2 \quad \text{Eqn. 10}$$

Le tenseur de polarisabilité lié au repère fixe  $XYZ$  peut être exprimé par rapport au repère lié au cristal  $xyz$  selon :

$$\alpha_{XYZ} = \tilde{\mathbf{R}} \cdot \alpha_{xyz} \cdot \mathbf{R} \quad \text{Eqn. 11}$$

Cette dernière équation n'est autre que l'écriture d'une opération de changement de base par une opération de rotations selon les angles d'Euler (Figure 4) :  $\mathbf{R}$  est la matrice de rotation du repère fixe au repère lié au cristal,  $\tilde{\mathbf{R}}$  est sa transposée qui égale son inverse puisque les repères sont orthonormaux.

En développant le calcul donné dans l'équation 8, une identification de proche en proche effectuée sur les éléments des matrices permet d'établir pour  $\alpha_{XY}$  :

$$\alpha_{YX} = (2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}) \cdot p_1 + (\alpha_{xx} - \alpha_{yy}) \cdot p_2 - \alpha_{xy} \cdot p_3 + \alpha_{xz} \cdot p_4 - \alpha_{yz} \cdot p_5 \quad \text{Eqn. 12}$$

Les coefficients  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$ ,  $p_4$  et  $p_5$  sont des fonctions des angles d'Euler et appelées fonctions d'orientation. Elles sont explicitées comme suit :

$$\begin{aligned} p_1 &= \sin 2\phi \sin^2 \theta \\ p_2 &= \sin 2\phi \cdot (1 + \cos^2 \theta) \cdot \cos 2\chi + 2 \cos 2\phi \cdot \cos \theta \cdot \sin 2\chi \\ p_3 &= \sin 2\phi \cdot (1 + \cos^2 \theta) \cdot \sin 2\chi - 2 \cos 2\phi \cdot \cos \theta \cdot \cos 2\chi \\ p_4 &= \sin \theta \cdot (\sin 2\phi \cdot \cos \theta \cdot \cos \chi + \cos 2\phi \cdot \sin \chi) \\ p_5 &= \sin \theta \cdot (\sin 2\phi \cdot \cos \theta \cdot \sin \chi - \cos 2\phi \cdot \cos \chi) \end{aligned}$$

De même pour  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{xz}$ ,  $\alpha_{yz}$  et  $\alpha_{zz}$  avec leurs fonctions d'orientation respectives  $p_6$  à  $p_{11}$ ,  $p_{12}$  à  $p_{16}$ ,  $p_{17}$  à  $p_{21}$  et  $p_{22}$  à  $p_{27}$  directement explicitées :<sup>19</sup>

## Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

$$\begin{aligned}
\alpha_{xx} = & \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \\
& + \frac{1}{6}(2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}) \cdot (3\cos^2\phi \cdot \sin^2\theta - 1) \\
& + \frac{1}{2}(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}) \cdot [\cos 2\chi \cdot (\cos^2\phi \cdot \cos^2\theta - \sin^2\phi) - \sin 2\phi \cdot \cos\theta \cdot \sin 2\chi] \\
& - \alpha_{xy} [\sin 2\chi \cdot (\cos^2\phi \cdot \cos^2\theta - \sin^2\phi) + \sin 2\phi \cdot \cos\theta \cdot \cos 2\chi] \\
& + \alpha_{xz} \cdot \sin\theta \cdot (2\cos^2\phi \cdot \cos\theta \cdot \cos\chi - \sin 2\phi \cdot \sin\chi) \\
& - \alpha_{yz} \cdot \sin\theta \cdot (2\cos^2\phi \cdot \cos\theta \cdot \sin\chi + \sin 2\phi \cdot \cos\chi)
\end{aligned} \quad \text{Eqn. 13}$$

$$\begin{aligned}
\alpha_{xz} = & \frac{1}{2}(2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}) \cdot \cos\phi \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta \\
& - \frac{1}{2}(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}) \cdot \sin\theta \cdot [\cos\phi \cdot \cos\theta \cdot \cos 2\chi - \sin\phi \cdot \sin 2\chi] \\
& + \alpha_{xy} \cdot \sin\theta \cdot (\cos\phi \cdot \cos\theta \cdot \sin 2\chi + \sin\phi \cdot \cos 2\chi) \\
& + \alpha_{xz} \cdot (\cos\phi \cdot \cos 2\theta \cdot \cos\chi - \sin\phi \cdot \cos\theta \cdot \sin\chi) \\
& - \alpha_{yz} \cdot (\cos\phi \cdot \cos 2\theta \cdot \sin\chi + \sin\phi \cdot \cos\theta \cdot \cos\chi)
\end{aligned} \quad \text{Eqn. 14}$$

$$\begin{aligned}
\alpha_{yz} = & \frac{1}{2}(2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}) \cdot \sin\phi \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta \\
& - \frac{1}{2}(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}) \cdot \sin\theta \cdot [\sin\phi \cdot \cos\theta \cdot \cos 2\chi + \cos\phi \cdot \sin 2\chi] \\
& + \alpha_{xy} \cdot \sin\theta \cdot (\sin\phi \cdot \cos\theta \cdot \sin 2\chi - \cos\phi \cdot \cos 2\chi) \\
& + \alpha_{xz} \cdot (\cos\phi \cdot \cos\theta \cdot \sin\chi - \sin\phi \cdot \cos 2\theta \cdot \cos\chi) \\
& - \alpha_{yz} \cdot (\sin\phi \cdot \cos 2\theta \cdot \sin\chi - \cos\phi \cdot \cos\theta \cdot \cos\chi)
\end{aligned} \quad \text{Eqn. 15}$$

$$\begin{aligned}
\alpha_{zz} = & \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \\
& + \frac{1}{6}(2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}) \cdot (3\cos^2\theta - 1) \\
& + \frac{1}{2}\sin^2\theta \cdot [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}) \cdot \cos 2\chi - 2\alpha_{xy} \cdot \sin 2\chi] \\
& - 2\sin\theta \cdot \cos\theta \cdot (\alpha_{xz} \cdot \cos\chi - \alpha_{yz} \cdot \sin\chi)
\end{aligned} \quad \text{Eqn. 16}$$

## Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

L'utilisation d'un objectif à grande ouverture implique en théorie l'utilisation complète de l'équation 9 dans laquelle les éléments du tenseur  $\alpha_{XYZ}$  sont remplacés par ceux du tenseur lié au cristal,  $\alpha_{xyz}$  et leurs fonctions d'orientation  $p_i$  données ci-dessus dans les équations 12 à 16. Avec l'objectif utilisé (100×, ouverture numérique = 0,9) pour l'ensemble des expériences dont les résultats seront présentés dans ce qui suit, les coefficients correctifs ont des valeurs relatives telles que :

$$C_0 > 10C_1 > 300C_2 \text{ et } A > 10B,$$

pour un indice de réfraction de 1,5 représentatif des indices des composés considérés ici. Il faut remarquer ici que ces corrections ne prennent pas en compte le brouillage de polarisation dû à la biréfringence. Ce dernier phénomène physique a été réduit à des contributions moindres en assurant des conditions de confocalité optimales au niveau du réglage des paramètres instrumentaux du microspectromètre et de l'utilisation du dispositif d'autofocalisation automatisé. L'équation 9 peut alors s'écrire de telle sorte que :

$$I_{YX} = \alpha_{YX}^2 + \sum \alpha_{IJ}^2 (C_0, C_1, C_2, A, B, \alpha_{ij}, p_k) \quad \text{Eqn. 17}$$

où I et J = X, Y ou Z et i et j = x, y ou z.

En supposant enfin que l'objectif exerce de faibles effets sur le brouillage de la polarisation, l'approximation consistant à supposer que  $I_{YX}$  est directement proportionnelle à  $\alpha_{YX}^2$  sera toujours effective dans les calculs pour des soucis de concision mais n'est pas un préalable au traitement SIMPLISMA.

### I.2.3. Le signal de fond

Malgré l'utilisation d'un filtre Notch pour éliminer les contributions élastiques et inélastiques aux très bas nombres d'onde de la lumière diffusée, une ligne de base non plane est observée lors de l'analyse de poudres très fines. Différentes causes de tels fonds

spectraux ont été décrites dans divers travaux.<sup>10, 11</sup> Le signal de fond issu de très fines poudres est attribué à la diffusion inélastique résiduelle et/ou à de faibles émissions de fluorescence dues à la présence d'impuretés. Les coefficients de diffusion sont approximativement inversement proportionnels à la taille des particules analysées.<sup>12</sup>

### I.3. Présentation des résultats

Les spectres Raman polarisés des composés étudiés ici ont été enregistrés à partir de monocristaux orientés et exploités dans des travaux antérieurs. Ces premiers sont connus dans la littérature et constituent une référence importante pour permettre une bonne interprétation des solutions fournies par la méthode SIMPLISMA. La Figure 3 est une représentation schématique de la taille et de l'orientation relatives de microcristaux par rapport à la taille du spot laser résultant de la focalisation de la source par l'objectif. L'acquisition des données a consisté en l'enregistrement automatique de nombreux spectres en mode point par point par pas d'incrément spatial minimum d' $1\ \mu\text{m}$  dans la configuration définie dans  $I_{YX}$  (cf. Eqn. 9) et  $I_{XX}$ . Dans les conditions expérimentales, la résolution latérale (dans le plan XY, Figure 3) est estimée à  $0,6\ \mu\text{m}$ . Le dispositif de focalisation automatique (selon Z, Figure 3) a été utilisé pour pallier les problèmes dus à la topologie des cristaux. Dans les conditions de confocalité, la profondeur d'échantillon vue par le détecteur est estimée à  $1\ \mu\text{m}$  ce qui correspond à la résolution axiale. Les spectres et autres résultats des traitements des données présentés sont représentatifs des multiples expériences menées aussi bien en configuration de polarisation-analyse parallèle ( $I_{XX}$ ) que croisée ( $I_{YX}$ ).

#### I.3.1. Anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ )

Des cristaux d'anhydrite naturelle ont été utilisés après un léger broyage aux pilon et mortier. La poudre ainsi obtenue a été alors disposée sur une lame de microscope (Figure 5). Les données expérimentales ont été obtenues avec les paramètres suivants : la zone d'analyse délimitée par un rectangle noir sur la Figure 5 est de dimensions  $45,9 \times 25$



### Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

$\mu\text{m}^2$  le long desquelles  $16 \times 10$  spectres ont été enregistrés (2 accumulations, 30 s, spectromètre centré sur  $679\text{ cm}^{-1}$ , ouverture de fente/trou =  $120\text{ }\mu\text{m}/300\text{ }\mu\text{m}$ ) dans une configuration de polarisation croisée ( $I_{VX}$ ).

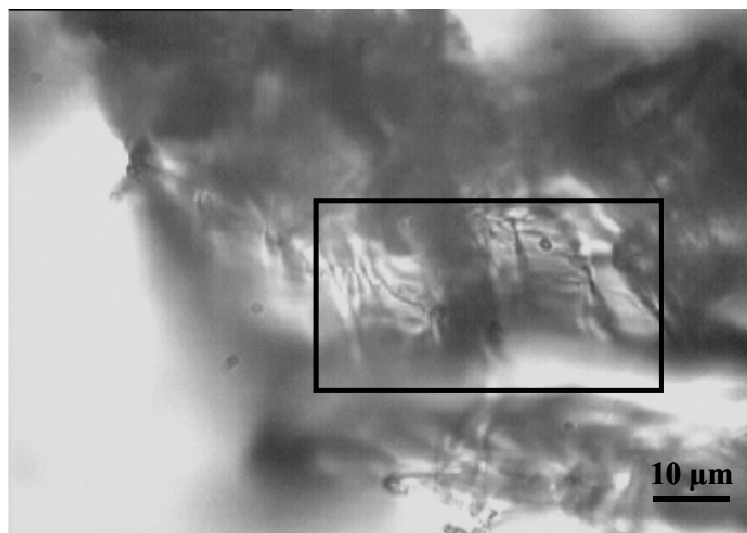


Figure 5. Image vidéo des cristaux d'anhydrite étudiés. Le cadre noir délimite la zone sur laquelle les spectres Raman ont été enregistrés.

Les 160 spectres d'anhydrite sont traités par la méthode SIMPLISMA modifiée sans prétraitement des données avec une constante de décalage de 3. L'analyse donne lieu à la sélection d'une variable pure conventionnelle à  $1195\text{ cm}^{-1}$  et de cinq variables issues des données dérivées. La première variable à  $1195\text{ cm}^{-1}$  correspond à un spectre de fond probablement causé par la diffusion inélastique ou par de faibles signaux de fluorescence dus à la présence d'impuretés. Ce nombre d'onde ne correspond pas à l'une des raies Raman de l'anhydrite. La correction du spectre de pureté consécutivement à cette sélection donne lieu à un nouveau spectre de pureté débarrassé de fond spectral : le signal restant est donc a priori seulement issu de diffusion Raman. En conséquence, les cinq variables suivantes sont successivement sélectionnées à partir des données dérivées. Les spectres résolus par SIMPLISMA à l'issue de cette sélection sont présentés sur la Figure 6. Les valeurs des variables sélectionnées y sont signalées en caractères gras, à savoir : 625, 1128, 608, 415 et  $497\text{ cm}^{-1}$ .

### Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

---

Cette analyse fournit donc un spectre de fond et cinq spectres Raman présentés ici dans la région spectrale correspondant essentiellement aux modes de vibration internes de l'anion sulfate. Le résidu rendant compte de la différence relative entre les données expérimentales et reconstruites (cf. RRSSQ, Eqn. 18 du chapitre II) est de 7,6%.

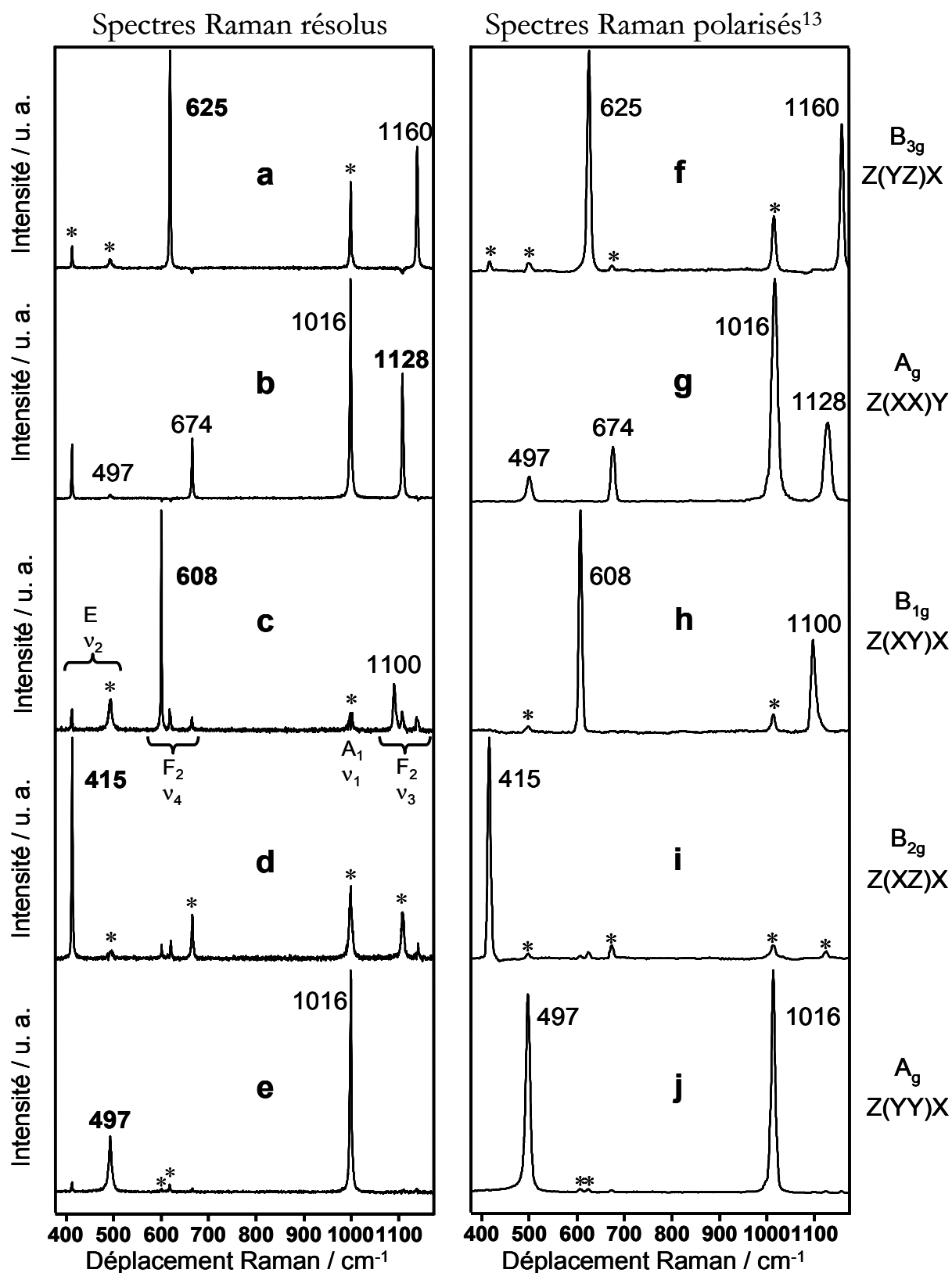


Figure 6. a) à e) spectres Raman résolus à partir des données dérivées suite à la sélection des variables indiquées en gras. f) à j) spectres Raman polarisés enregistrés sur des monocristaux orientés par Berenblut et al.<sup>13</sup> Les notations portées en dessous des modes auxquels correspondent les spectres polarisés sont les notations de Porto.<sup>14</sup> \* indique les extinctions incomplètes observées par Berenblut.

### Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

Bien que raisonnable, cette valeur rend compte du brouillage de la polarisation qui sera discuté par ailleurs. La colonne de droite de la Figure 6 présente les spectres Raman polarisés de monocristaux d'anhydrite naturelle orientés réalisés par Berenblut et al.<sup>13</sup> Ces spectres permettent d'isoler les carrés des éléments des tenseurs de polarisabilité  $\alpha_{xx}^2$  et  $\alpha_{yy}^2$ ,  $\alpha_{xy}^2$ ,  $\alpha_{xz}^2$  et  $\alpha_{yz}^2$  par l'orientation des axes xyz des monocristaux par rapport au repère fixe XYZ et permettent d'accéder à la mise en évidence exclusive des modes  $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $B_{3g}$ , respectivement.

L'analyse par la méthode SIMPLISMA de spectres simulés obtenus par une combinaison linéaire générée au hasard de ces spectres polarisés de monocristaux orientés a permis d'extraire effectivement les spectres présentés dans la colonne de droite de la Figure 6 avec une valeur de RRSSQ insignifiante (0,00%). Cette confirmation indispensable démontre la capacité de SIMPLISMA à extraire de tels spectres. En outre, ces spectres possèdent beaucoup de raies communes, ce qui pourrait apparaître problématique a priori vis-à-vis de leur « résolubilité » par cette approche. Quelques raies inattendues et de faible intensité subsistent parmi les spectres résolus de la colonne de gauche (Figure 6). Elles sont probablement dues aux brouillages de polarisation. Il faut remarquer par ailleurs que les raies Raman signalées par des astérisques (Figure 6. a à e) étaient déjà observées par Berenblut et al. (Figure 6. f à j) et interprétées comme étant dues à des fuites de polarisation.<sup>13</sup>

Le balayage d'un nombre  $n$  donné de cristallites supposées orientées de façon aléatoire sous le faisceau génère la création d'un ensemble d'angles d'Euler ( $\theta, \phi, \chi$ ) et ainsi un ensemble de fonctions d'orientation  $(p_i)_{1 \leq i \leq 27}$ , Eqn. 12 à 16. Cela implique que les intensités relatives contenues dans la matrice de données issues des 160 spectres enregistrés varient. La méthode SIMPLISMA fournit dès lors cinq spectres Raman résolus. Dans ce cas, la résolution consiste donc à résoudre la matrice des données  $\mathbf{D}$  selon :

$$\mathbf{D} = \mathbf{O} \cdot \mathbf{S}^T + \mathbf{E} \quad \text{Eqn. 18}$$

### Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

qui est une réécriture de l'équation 2 du chapitre II où cette fois, la matrice **O** contient les fonctions d'orientation : cette matrice dépend en effet des fonctions  $(p_i^2)_{1 \leq i \leq 27}$  (cf. Eqn. 17). La matrice **S** contient quant à elle les spectres Raman résolus présentés Figure 6. a à e. Ces spectres peuvent donc être interprétés d'après l'équation 18 en prenant en compte la position des repères xyz liés aux cristallites relativement à celle du repère fixe XYZ.

L'expression des règles de sélection pour l'anhydrite passe par le détail de ses tenseurs de polarisabilité par rapport au repère lié au cristal :<sup>15</sup>

$$\alpha_{xyz}^{A_g} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad \text{Eqn. 19} \quad \alpha_{xyz}^{B_{1g}} = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{Eqn. 20}$$

$$\alpha_{xyz}^{B_{2g}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{Eqn. 21} \quad \alpha_{xyz}^{B_{3g}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix} \quad \text{Eqn. 22}$$

Des différences non négligeables sont constatées au niveau des intensités relatives des modes  $A_g$  autorisés, d'éléments à éléments de tenseur. Il a été établi que les intensités relatives des spectres associés aux éléments  $\alpha_{yy}$  et  $\alpha_{zz}$  sont très voisines ( $b = \alpha_{yy} \approx \alpha_{zz} = c$ ) mais différentes de celles du spectre associé à  $\alpha_{xx} = a$  (Eqn. 19). Fort de ces dernières considérations, les équations 10, 12 et 17 permettent d'écrire les contributions des différents modes  $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $B_{3g}$  à l'intensité diffusée pour un déplacement Raman  $\bar{\nu}$  donné :

$$I_{YX}(A_g, \bar{\nu}) \propto (2c - a - b)^2 \cdot p_1^2 + (a - b)^2 \cdot p_2^2 + 2 \cdot (2c - a - b) \cdot (a - b) \cdot p_1 \cdot p_2$$

cela peut être réécrit comme suit:

$$I_{YX}(A_g, \bar{\nu}) \propto (b - a)^2 \cdot (p_1 + p_2)^2 \quad \text{Eqn. 23}$$

Pour  $B_{1g}$  :

$$I_{YX}(B_{1g}, \bar{\nu}) \propto d^2 \cdot p_3^2 \quad \text{Eqn. 24}$$

Pour  $B_{2g}$  :

$$I_{YX}(B_{2g}, \bar{\nu}) \propto e^2 \cdot p_4^2 \quad \text{Eqn. 25}$$

Pour  $B_{3g}$  :

$$I_{YX}(B_{3g}, \bar{\nu}) \propto f^2 \cdot p_5^2 \quad \text{Eqn. 26}$$

L'intensité diffusée résultante à un déplacement Raman  $\bar{\nu}$  donné vaut donc :

$$I_{YX}(\bar{\nu}) = (b-a)^2 \cdot (p_1 + p_2)^2 + d^2 \cdot p_3^2 + e^2 \cdot p_4^2 + f^2 \cdot p_5^2 \quad \text{Eqn. 27}$$

Les fonctions d'orientation théoriques  $(p_1+p_2)^2$ ,  $p_3^2$ ,  $p_4^2$  et  $p_5^2$  peuvent être identifiées aux fonctions contenues dans la matrice **O** (Eqn. 18) ; de même pour les fonctions  $(b-a)^2$ ,  $d^2$ ,  $e^2$  et  $f^2$  contenues dans la matrice **S**.

La comparaison des spectres résolus avec les spectres polarisés de la littérature, Figure 6, permet de constater une similarité des déplacements Raman et une analogie au niveau des intensités relatives. Cela démontre que SIMPLISMA parvient à extraire les contributions spécifiques des modes  $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $B_{3g}$  actifs en Raman à partir de poudres microcristallines. Néanmoins, les intensités relatives des modes  $A_g$  diffèrent quelque peu de ceux obtenus par Berenblut et al.

### I.3.2. $\text{CaCO}_3$ (Calcite)

#### I.3.2.1. Poudres fines

Une première étape d'analyse de la calcite a consisté à enregistrer des spectres de poudre très fine dont les particules sont largement submicrométriques. C'est pourquoi, les cristallites sont d'une taille telle qu'il est difficile de les distinguer à l'œil nu sur l'image vidéo qui n'est donc par montrée ici. Les données spectrales sont collectées sur une zone de dimensions  $29,1 \times 18,4 \mu\text{m}^2$  à raison de  $20 \times 18$  spectres avec 6 accumulations par spectre de 20s, sans filtre de densité. Le spectromètre est centré sur  $694,9 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui permet de couvrir la région spectrale  $135\text{-}1210 \text{ cm}^{-1}$ , pour des ouvertures de fente/trou confocal =  $120/300 \mu\text{m}$ .

L'analyse des données par SIMPLISMA résulte en la sélection d'une première variable dans les données conventionnelles à  $1201 \text{ cm}^{-1}$  et trois variables à  $1086$ ,  $282$  et

713  $\text{cm}^{-1}$ . Après plusieurs tentatives de sélection de différents lots de variables et d'optimisation des différents paramètres d'offset, ou de fenêtre de dérivation de la matrice des données expérimentales, tous les résultats convergent vers l'obtention d'un unique spectre Raman présentant quatre raies sur la région spectrale explorée, Figure 7. La valeur du résidu vaut ici :  $\text{RRSSQ} = 5,7\%$ .

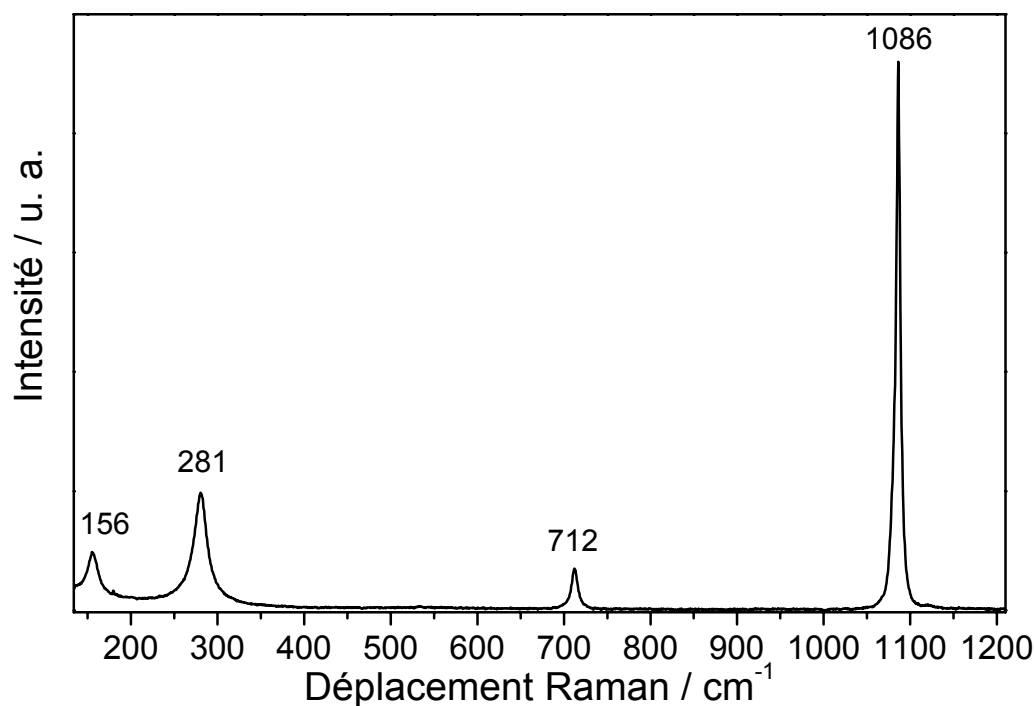


Figure 7. Spectre Raman de poudre fine de calcite résolu par l'approche SIMPLISMA.

#### I.3.2.2. Cristallites de dimensions plus grandes

La seconde étape de cette étude de la calcite consiste alors à accomplir la même démarche sur des cristaux plus grands en taille (taille moyenne d'environ 7  $\mu\text{m}$ ) faciles à distinguer sur la Figure 8.

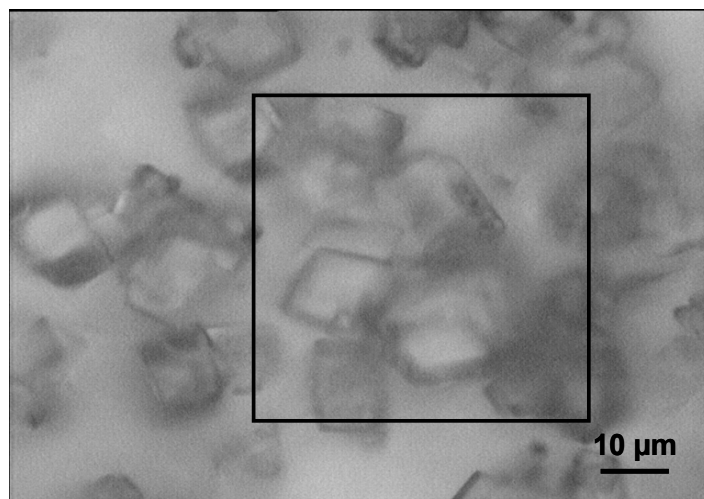


Figure 8. Image vidéo des cristaux de calcite étudiés. Le cadre noir délimite la zone sur laquelle les spectres Raman ont été enregistrés ( $48,2 \times 49,7 \mu\text{m}^2$ ).

25×25 spectres ont été enregistrés selon les deux directions respectives en procédant à une accumulation de 8 s sans filtre de densité, le spectromètre étant centré sur  $669,2 \text{ cm}^{-1}$  permettant de détecter les intensités correspondant aux déplacements Raman situés entre  $107$  et  $1187 \text{ cm}^{-1}$ . Fente et trou confocal avaient pour ouverture  $150$  et  $200 \mu\text{m}$ , respectivement. L'analyse de ces 625 spectres recouvrant la zone de vibration interne des ions carbonate et de vibrations externes des cation calcium et anion carbonate et enregistrés en configuration de polarisation croisée ( $I_{YX}$ ) est effectuée par SIMPLISMA avec une constante de décalage fixée à 3%. Elle consiste à sélectionner la variable conventionnelle  $1186 \text{ cm}^{-1}$  et trois variables dérivées  $1086$ ,  $282$  et  $713 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre résolu et associé à la variable  $1186 \text{ cm}^{-1}$  correspond au spectre Raman de poudre fine avec une ligne de base imputée à la diffusion inélastique. La correction du spectre de pureté consécutivement à cette sélection donne lieu à un nouveau spectre de pureté débarrassé de fond spectral : le signal restant est donc a priori seulement issu de la diffusion Raman. Une information spectrale insignifiante reste à l'issue de la sélection de ces quatre variables. Par conséquent, cette analyse fournit un spectre de fond et trois spectres Raman correspondant présentant les modes de vibrations inventoriés plus haut : ces spectres sont présentés sur la Figure 9.



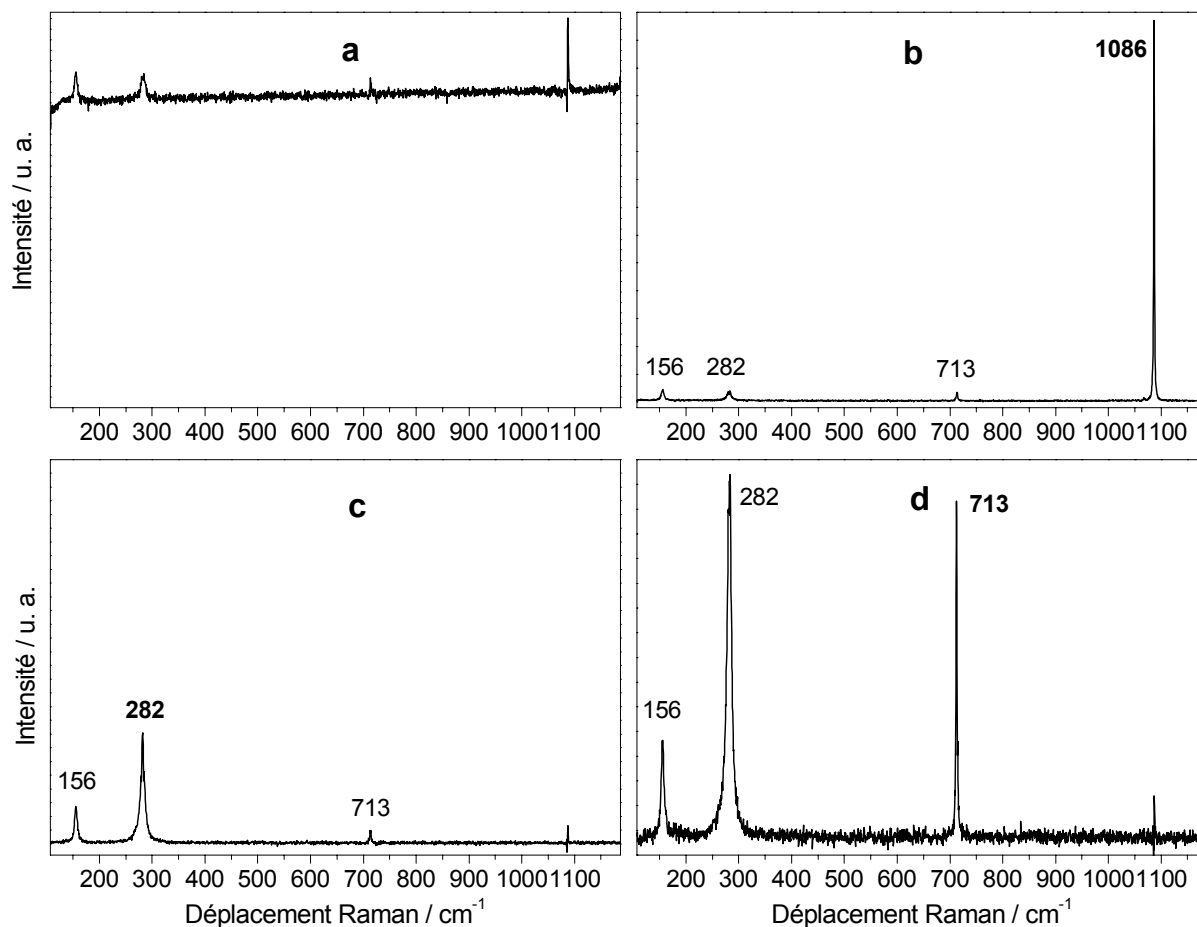


Figure 9. Spectres Raman résolus par la méthode SIMPLISMA à partir de spectres de calcite microcristalline. a) spectre Raman résolu consécutivement à la sélection de la variable conventionnelle 1186  $\text{cm}^{-1}$  ; b) à d) Spectres Raman résolus après la sélection des variables dérivées imprimées en caractères gras.

La valeur du résidu est un peu élevée ( $\text{RRSSQ} = 9\%$ ) mais reste raisonnable en remarquant l'ampleur de la taille matrice des données (625 spectres  $\times$  2042 intensités = 1276250 données). Cette valeur témoigne en fait des brouillages qui pourraient être dus à la forte biréfringence de la calcite et à des fonctions d'orientation non spécifiques (voir plus bas).

Les tenseurs de diffusion des modes  $A_{1g}$  et  $E_g$  valent :<sup>15</sup>

$$\alpha_{xyz}^{A_{1g}} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad \text{Eqn. 28}$$

---

Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

---

$$\alpha_{xyz}^{E_g} = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \quad \text{Eqn. 29}$$

$$\alpha_{xyz}^{E_g} = \begin{pmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{Eqn. 30}$$

Les contributions des différents modes  $A_{1g}$  et  $E_g$  à l'intensité diffusée pour un déplacement Raman  $\bar{\nu}$  donné et déduites des équations 10, 12 et 17 valent :

$$I_{YX}(A_{1g}, \bar{\nu}) \propto (b-a)^2 \cdot p_1^2 \quad \text{Eqn. 31}$$

pour  $E_g$

$$I_{YX}(E_g, \bar{\nu}) \propto 4c^2 \cdot p_2^2 + d^2 \cdot p_5^2 - 4cd \cdot p_2 p_5 \quad \text{Eqn. 32}$$

$$I_{YX}(E_g, \bar{\nu}) \propto c^2 \cdot p_3^2 + d^2 \cdot p_4^2 - 2cd \cdot p_3 p_4 \quad \text{Eqn. 33}$$

L'intensité diffusée résultante à un déplacement Raman  $\bar{\nu}$  donné peut être exprimée à partir des équations 31 à 33 :

$$\begin{aligned} I_{YX}(\bar{\nu}) = & (b-a)^2 \cdot p_1^2 + c^2 \cdot [2p_2 \cdot (2p_2 - p_5) + p_3 \cdot (p_3 - p_4)] \\ & + d^2 \cdot [p_5 \cdot (p_5 - 2p_2) + p_4 \cdot (p_4 - p_3)] \\ & + (c-d)^2 \cdot [2p_2 \cdot p_5 + p_3 \cdot p_4] \end{aligned} \quad \text{Eqn. 34}$$

Les fonctions d'orientation théoriques  $p_1^2$ ,  $[2p_2 \cdot (2p_2 - p_5) + p_3 \cdot (p_3 - p_4)]$ ,  $[p_5 \cdot (p_5 - 2p_2) + p_4 \cdot (p_4 - p_3)]$  et  $[2p_2 \cdot p_5 + p_3 \cdot p_4]$  sont contenues dans la matrice **O** (Eqn. 18) ; de même pour les fonctions  $(b-a)^2$ ,  $c^2$ ,  $d^2$  ou  $(c-d)^2$ , contenues dans la matrice **S** (Figure 9). La comparaison des trois spectres Raman extraits par la méthode SIMPLISMA (Figure 9. b à d), et les spectres polarisés enregistrés sur des monocristaux orientés par Porto et al.<sup>16</sup>

### Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

indique une forte analogie en nombres d'onde et intensités relatives entre les raies Raman. Le spectre  $S((b-a)^2)$  présenté Figure 9. b peut être directement comparé au spectre polarisé  $\alpha_{xx}^2 = a^2$  qui montre la raie Raman à  $1086\text{ cm}^{-1}$  attribuée au mode totalement symétrique  $A_{1g}$ . Il faut remarquer la présence de trois raies de très faible intensité (modes  $E_g$ ) qui sont aussi présents dans les spectres polarisés présentés par Porto et al.<sup>16</sup> dans le cas de la configuration polarisation-analyse selon  $Z(XX)Y$  (notations de Porto<sup>14</sup>). Du fait de la présence simultanée des éléments  $a$  et  $b$  dans l'équation 31, il faut regretter que SIMPLISMA ne puisse pas parvenir à résoudre le spectre analogue au spectre polarisé  $\alpha_{zz}^2 = b^2$  mis en évidence par Porto et al.<sup>16</sup> dans une configuration de polarisation-analyse  $Y(ZZ)X$ . Cette constatation ne s'explique pas seulement par la forme quadratique liant les éléments  $a$  et  $b$  dans les équations 31 et 34 mais aussi en partie par le fait que la raie à  $1086\text{ cm}^{-1}$  constitue à elle seule un spectre polarisé ( $\alpha_{zz}^2 = b^2$ ) tout en étant présente dans le spectre polarisé  $\alpha_{xx}^2 = a^2$  où les modes  $A_{1g}$  et  $E_g$  sont présents simultanément.

Les spectres  $S(c^2)$  et  $S(d^2)$  résolus par SIMPLISMA, Figure 9. c et d respectivement sont quant à eux tout à fait analogues aux spectres  $\alpha_{xy}^2 = c^2$  et  $\alpha_{zx}^2 = d^2$  isolés par Porto et al. Ces spectres résolus contiennent les trois raies attribuées aux modes  $E_g$  avec néanmoins de faibles signaux à  $1086\text{ cm}^{-1}$  rémanents ( $A_{1g}$ ). Quelques différences au niveau des intensités relatives sont à noter entre les spectres résolus et ceux polarisés. Elles peuvent être attribuées à des « interférences » apposées par le dernier terme d'orientation  $[2p_2 \cdot p_5 + p_3 \cdot p_4]$  de l'équation 34 pondérant le facteur  $(c-d)^2$  combinant les deux éléments  $c$  et  $d$  des tenseurs de diffusion Raman. Des résultats tout à fait similaires ont été obtenus en travaillant avec des cristallites plus petites (taille située entre  $7$  et  $1\text{ }\mu\text{m}$ ). Les données collectées à partir de telles cristallites ont donc permis d'isoler quatre spectres : l'un de poudre fine superposé à un fond spectral et trois contributions spécifiques des modes  $A_{1g}$  et  $E_g$ . Par contre, les données obtenues à partir de poudres finement divisées, un spectre de fond et un seul spectre de poudre ont été résolus.

### I.3.2.3. Gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

20×12 spectres enregistrés en configuration de polarisation-analyse croisée ( $I_{YX}$ ), sur une zone de  $19,6 \times 11,6 \mu\text{m}^2$  d'un amas de taille inférieure à  $15 \mu\text{m}$  de cristallites de taille située autour d'1 à  $2 \mu\text{m}$  avec les paramètres instrumentaux : 6 accumulations, 25 s, spectromètre centré à  $673,0 \text{ cm}^{-1}$ , ouvertures fente/trou =  $120 \mu\text{m}/300 \mu\text{m}$ , sont analysés par la méthode SIMPLISMA. La variable conventionnelle  $791 \text{ cm}^{-1}$  et les quatre variables dérivées  $493 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_g$ ),  $415 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_g$ ),  $670 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_g$ ) et  $1134 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_g$ ) sont sélectionnées. La Figure 10 montre le spectre résolu correspondant à la première variable ( $791 \text{ cm}^{-1}$ ).

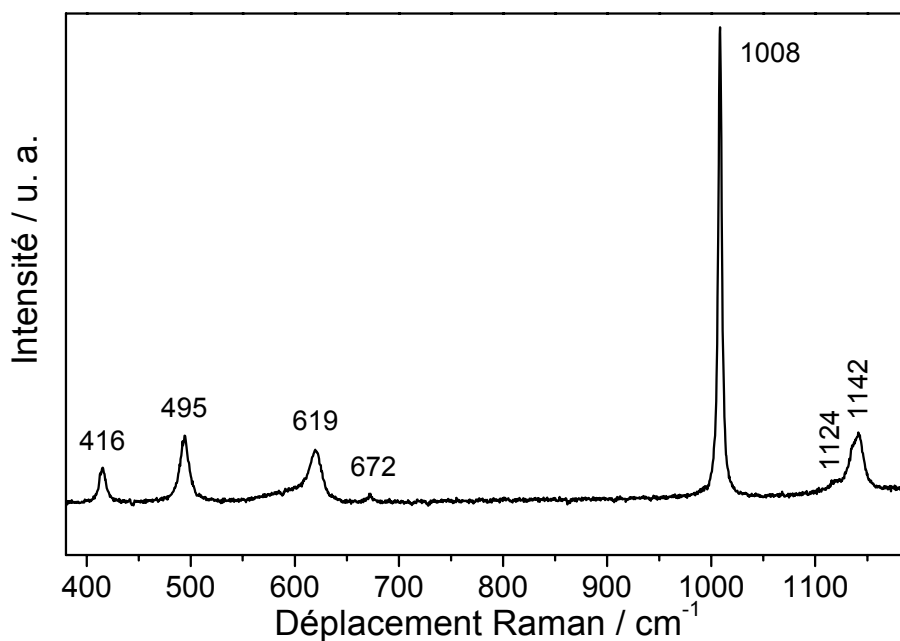


Figure 10. Spectre de poudre résolu par le biais de SIMPLISMA suite à la sélection de la variable conventionnelle  $791 \text{ cm}^{-1}$  de spectres enregistrés à partir de cristallites de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Ce premier spectre correspond au spectre Raman de gypse pulvérulent surmontant un fond spectral causé par la diffusion inélastique.

Les spectres résolus par SIMPLISMA et associés aux différentes variables dérivées sélectionnées sont présentés sur la Figure 11. Ces variables y sont typographiées en gras.

## Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

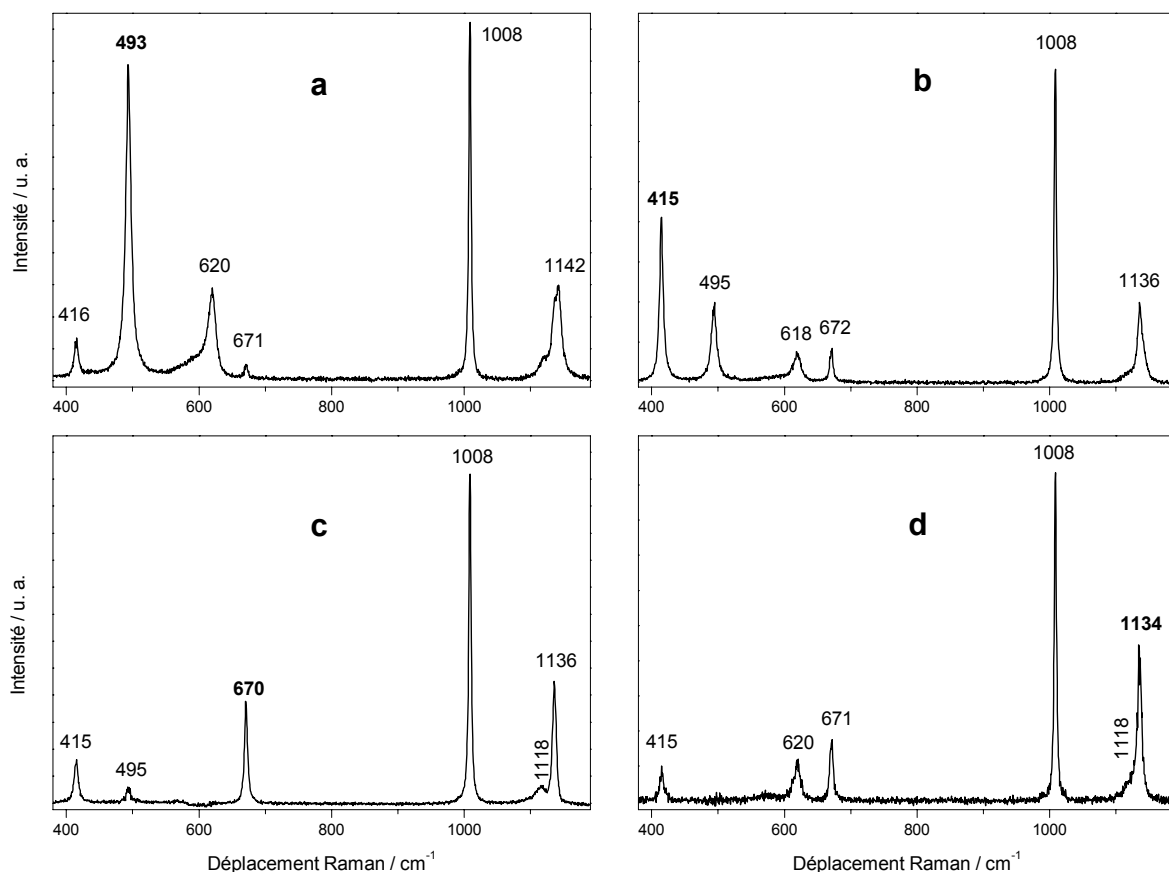


Figure 11. Solutions issues de la méthode SIMPLISMA à partir de spectres de gypse. Les déplacements Raman en gras signalent la variable dérivée associée.

Le résidu obtenu s'élève à 7,4% dont une partie est imputée au brouillage qui pourrait être dû à des fonctions d'orientation non spécifiques. Les tenseurs de diffusion sont de la forme :

$$\alpha_{xyz}^{A_g} = \begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix} \quad \text{Eqn. 35} \quad \alpha_{xyz}^{B_g} = \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix} \quad \text{Eqn. 36}$$

Les contributions des modes  $A_g$  et  $B_g$  à l'intensité diffusée pour un déplacement Raman  $\bar{\nu}$  donné et déduites des équations 10, 12 et 17 valent :

---

Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

---

$$\begin{aligned}
I_{YX}(A_g, \bar{\nu}) \propto & (2c - a - b)^2 \cdot (p_1^2 - p_1 \cdot p_2 - p_1 \cdot p_4) \\
& + (a - b)^2 \cdot (p_2^2 - p_1 \cdot p_2 - p_2 \cdot p_4) \\
& + d^2 \cdot p_4 \cdot (p_4 - p_1) \\
& + 4 \cdot (c - b)^2 \cdot p_1 \cdot p_2 \\
& + (a - b + d)^2 \cdot p_2 \cdot p_4 \\
& + (2c - a - b + d)^2 \cdot p_1 \cdot p_4
\end{aligned}
\tag{Eqn. 37}$$

et pour  $B_g$  :

$$I_{YX}(B_g, \bar{\nu}) \propto e^2 \cdot p_3 \cdot (p_3 - p_4) + f^2 \cdot p_4 \cdot (p_4 - p_3) + (e - f)^2 \cdot p_3 \cdot p_4 \tag{Eqn. 38}$$

Les fonctions d'orientation théoriques sont contenues dans la matrice **O**, Eqn. 18, les éléments des tenseurs de diffusion, (a, b, c, d, e et f), dans la matrice **S**. La confrontation des quatre spectres de la Figure 11 avec les spectres Raman polarisés  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{zz}$ ,  $\alpha_{xy}$  et  $\alpha_{yz}$  enregistrés par Berenblut et al.<sup>3</sup> indique les effets de polarisation présents dans les spectres résolus. Les intensités relatives dépendent fortement des variables sélectionnées et des raies Raman attribués aux modes  $A_g$  sont observées dans les spectres présentant les modes  $B_g$ , Figure 11. c et d, ce qui est notamment le cas pour la raie correspondant au mode totalement symétrique  $A_g$  apparaissant à 1008  $\text{cm}^{-1}$ . En effet, les fonctions d'orientation contenues dans la matrice **O** associées aux spectres de la matrice **S** n'apparaissent pas comme des fonctions d'orientation spécifiques des éléments respectifs des tenseurs de diffusion ainsi que cela peut être constaté dans les équations 37 et 38. De telles caractéristiques ne permettent donc pas de résoudre parfaitement les modes  $A_g$  et  $B_g$  à partir des spectres enregistrés de ces cristallites par la méthode SIMPLISMA modifiée quand bien même les spectres ainsi obtenus présentent de très fortes similitudes avec les spectres polarisés enregistrés par Berenblut et al. Cette tendance se confirme notamment en observant les zones de faibles déplacements Raman par comparaison avec celles de la littérature.

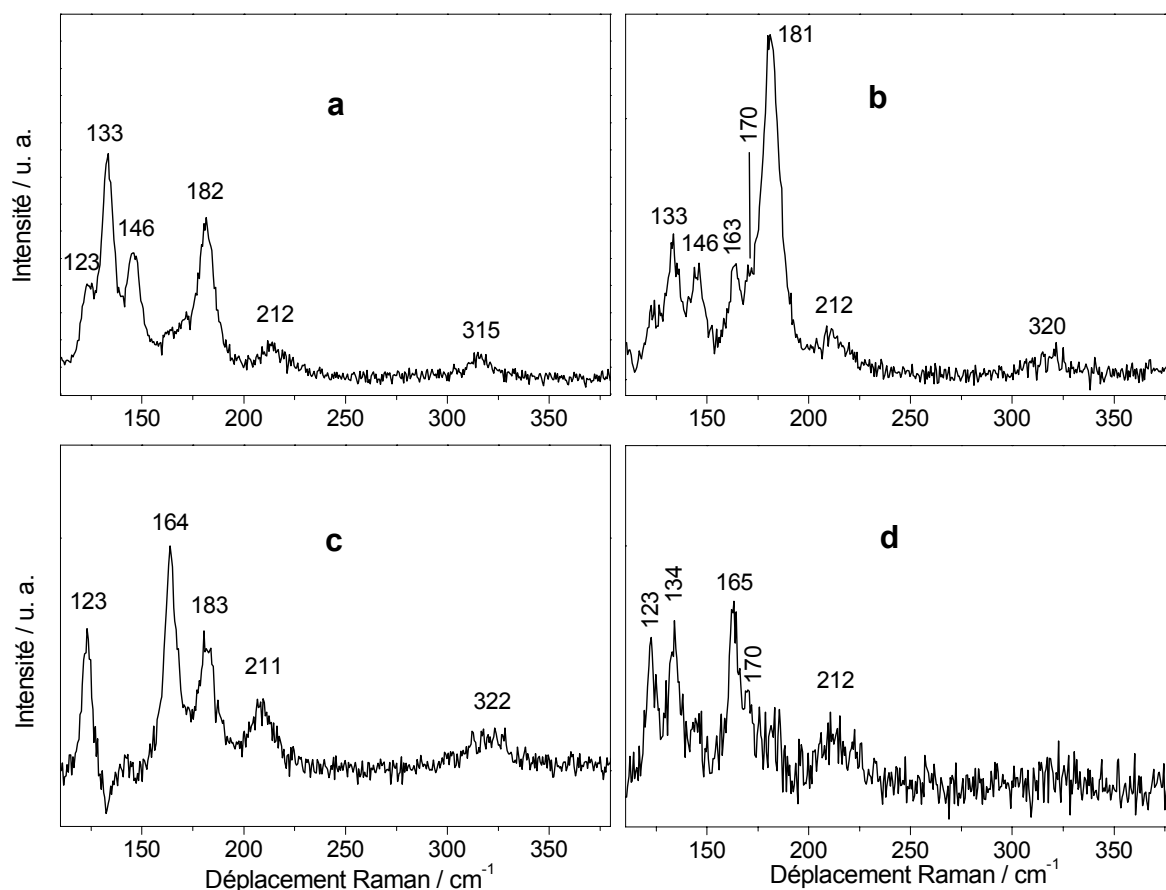


Figure 12. Zone des faibles déplacements Raman des spectres résolus par SIMPLISMA complémentaires de la Figure 11.

#### I.3.2.4. Sulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Ce dernier composé a été analysé pour mettre en évidence l'importance de la résolution spectrale dans la résolution des spectres de polarisation. 19×6 spectres ont pour cela été enregistrés sur une zone de 37,4×10,2 μm<sup>2</sup> recouverte par un amas de cristallites accolées de dimensions moyennes de l'ordre de 1 à 2 μm<sup>2</sup>. Chaque spectre a été accumulé 4 fois pendant 50 secondes, le spectromètre étant centré sur 662,0 cm<sup>-1</sup>, les fente d'entrée et trou confocal étant ouverts respectivement à 120 μm et 300 μm. la sélection des variables a été opérée avec une constante de décalage de 3% du maximum du spectre moyen. L'analyse a donné lieu au choix d'une variable conventionnelle à 1176 cm<sup>-1</sup> avec diverses variables dérivées prises parmi les suivantes : 451, 616, 626, 976 et 1061 cm<sup>-1</sup>.

## Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

La sélection de la variable conventionnelle  $1176\text{ cm}^{-1}$  donne lieu à la résolution d'un spectre de poudre doté d'une ligne de base causée par la diffusion inélastique (Figure 13).

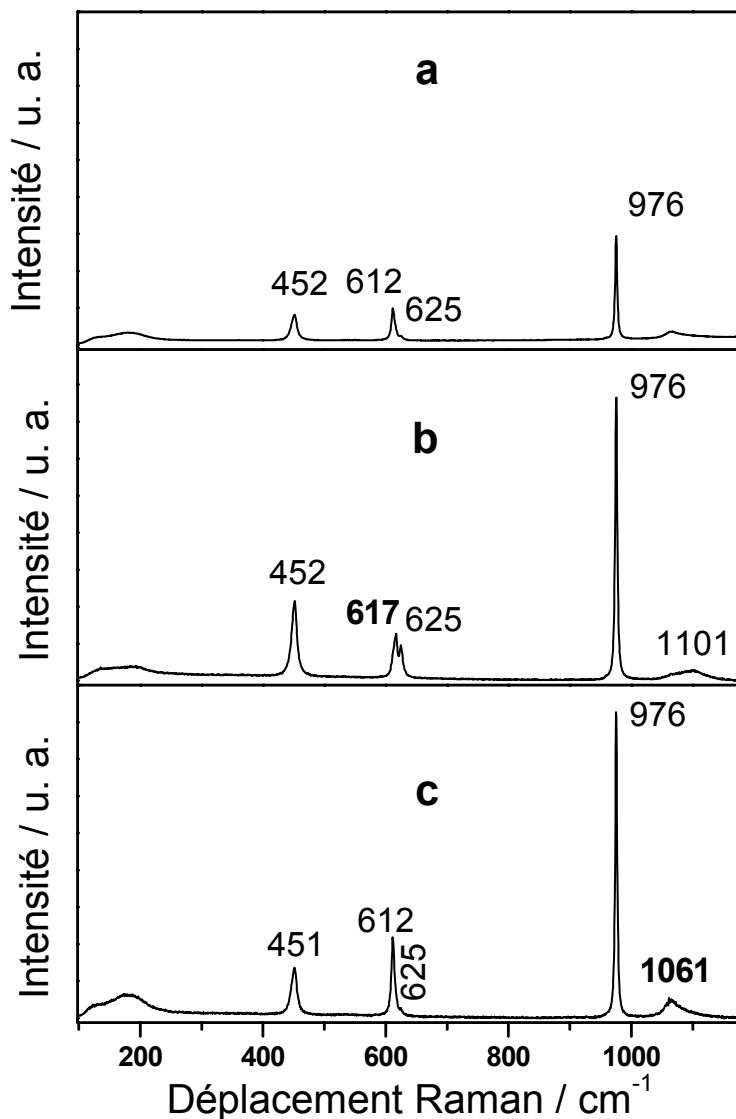


Figure 13. Spectres résolus par la méthode SIMPLISMA à partir de spectres de cristallites de sulfate d'ammonium. a) spectre Raman de poudre résolu suite à la sélection de la variable conventionnelle  $1176\text{ cm}^{-1}$ ; b, c) spectres résolus associés aux variables sélectionnées (en gras). Ces trois spectres sont représentés sur la même échelle d'intensités.

De nombreuses tentatives de combinaisons des variables dérivées énoncées ci-dessus ont été menées pour résoudre les raies Raman générées par les effets statiques et dynamiques des vibrations de l'anion sulfate au sein du cristal de sulfate d'ammonium. Les spectres résolus dans chaque cas sont relativement analogues et deux spectres sont finalement résolus pour un résidu de 13% (Figure 13. b et c).



Le groupe facteur du sulfate d'ammonium est identique à celui de l'anhydrite ( $D_{2h}$ ) et le dénombrement de ses modes normaux actifs en Raman est donc constitué des mêmes espèces de symétrie. Les tenseurs de diffusion Raman du sulfate d'ammonium sont donc identiques à ceux de l'anhydrite (cf. Eqn. 19 à 22). Un examen critique des spectres résolus et des spectres polarisés  $\alpha_{ij}$  publiés<sup>17</sup> révèle que les spectres issus des termes diagonaux du tenseur de polarisabilité,  $\alpha_{ii}$  ( $A_g$ ) sont très semblables en nombre d'onde et en intensités tout en présentant, dans le même temps, de nombreuses raies communes, ou du moins non résolues spectralement, avec celles des spectres polarisés  $\alpha_{zy}$  ( $B_{1g}$ ),  $\alpha_{xz}$  ( $B_{2g}$ ) et  $\alpha_{xy}$  ( $B_{3g}$ ). D'où la difficulté de résoudre ce système pour ne pouvoir mettre en évidence qu'un spectre contenant des raies des modes  $A_g$ , Figure 13. b, et un contenant celles des modes  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $B_{3g}$ , Figure 13. c. De plus, le mode apparaissant à  $976\text{ cm}^{-1}$  supposé posséder une composante dans chacun des spectres polarisés  $A_g$  et  $B_{1g}$  comme le prévoit la théorie des groupes, est détecté dans les spectres polarisés des modes  $B_{2g}$  et  $B_{3g}$ . Ces aberrations de polarisation (spillover) pourraient résulter d'erreurs inévitables de géométries de diffusion et d'imperfections du cristal.<sup>17</sup>

#### I.4. Discussion des résultats

Les exemples choisis montrent la potentialité de l'approche SIMPLISMA à résoudre plus d'un spectre Raman caractéristique d'un produit unique à l'état pulvérulent à partir d'un lot de spectres enregistrés par microspectrométrie Raman confocale. La taille des cristallites, comprise entre moins d'un demi micron et 10 microns, par rapport à celle du spot de l'excitatrice (d'un diamètre situé autour du micron, cf. chapitre I) focalisée par l'objectif sur l'échantillon apparaît comme un facteur expérimental important. Les phénomènes physiques fondamentaux à prendre en considération sont les effets cristallins statiques et dynamiques.<sup>15, 18</sup> Dans le cas de l'anhydrite par exemple, les ions sulfate, dont la structure moléculaire admet une symétrie  $T_d$  à l'état libre, occupent des sites  $C_{2v}$  d'une symétrie inférieure, ce qui entraîne un éclatement des modes dégénérés de l'ion libre. En outre, chaque mode se dédouble en un mode de coordonnée normale paire et un de coordonnée normale impaire (cf. corrélation groupe de site-groupe facteur, Tableau 1).

### Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

Cela implique des changements non seulement au niveau du nombre de raies et au niveau des nombres d'onde, mais aussi au niveau des intensités relatives.<sup>15, 18</sup> La diffusion Raman enregistrée peut être considérée comme résultant de la contribution de plusieurs éléments du tenseur de polarisabilité en fonction de la symétrie des modes de vibration. Les spectres Raman d'échantillons pulvérulents sont généralement enregistrés à l'aide de spectromètres Raman conventionnels (collection transversale de la lumière diffusée) ou au moyen de spectromètres Raman à Transformée de Fourier avec un spot lumineux d'une taille grande devant celle des cristallites. Cela entraîne que l'intensité enregistrée est représentative d'orientations statistiques des cristallites et donc d'une contribution moyenne des différents tenseurs associés aux symétries des modes considérés. De plus, les spectres Raman de poudre présentent souvent un fond spectral. Une approche théorique a été présentée à cet égard comme une extension de la théorie de Kubelka et Munk.<sup>12</sup> Dans tous les cas passés en revue ici, la sélection des variables au sein des données conventionnelles permet d'accéder à ce type de spectre après résolution des données par la méthode SIMPLISMA modifiée.

Les éléments des tenseurs  $\alpha_{ij}(\bar{\nu})$  ( $i, j = x, y, \text{ ou } z$ ) sont déterminés expérimentalement en enregistrant le spectre Raman de grands monocristaux orientés. Pour ce faire, il faut éclairer le monocristal de telle sorte que le champ électrique du faisceau incident soit parallèle à  $i$ , et munir le spectromètre d'un analyseur afin de pouvoir n'observer que la lumière diffusée parallèlement à l'axe  $j$ . Le choix des éléments du tenseur à déterminer dépend directement de la symétrie des modes de vibration du composé. En outre, l'intensité des raies Raman est proportionnelle à  $\alpha_{ij}^2(\bar{\nu})$ . La variation de l'orientation du cristal par rapport au repère lié à l'appareil entraînera alors une variation de l'intensité relative des raies Raman. Cette variation de l'orientation se traduit analytiquement par une variation des angles d'Euler : c'est cette variation qui a été exploitée lors de l'utilisation de la méthode SIMPLISMA modifiée afin de résoudre les spectres représentatifs des éléments des tenseurs  $\alpha_{ij}^2(\bar{\nu})$  ou de combinaisons de ces éléments de tenseurs selon les cas. Pour cela, les variables sont sélectionnées au sein de la matrice de données dérivées.

La réussite de cette analyse dépend de différents facteurs liés notamment aux nombres d'onde attribués aux raies polarisées. En effet, des problèmes peuvent être

## Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

---

rencontrés lorsque deux spectres polarisés possèdent des raies communes (cas de  $\text{CaCO}_3$ ) ou trop proches les unes des autres pour pouvoir être résolues spectralement (cas de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). Il n'en reste pas moins vrai que de fortes analogies entre les spectres résolus par SIMPLISMA et les spectres polarisés de la littérature obtenus dans le cas de l'anhydrite et de la calcite sont justifiées de façon précise par les équations théoriques liant l'intensité des raies aux éléments de tenseur liés au cristal et aux fonctions d'orientation par rapport au repère fixe (équations 27 et 34). En ce qui concerne le sulfate d'ammonium, les effets statiques et dynamiques liés aux groupes de site des anion et cation génèrent de trop faibles séparations des raies (splitting) pour permettre une bonne résolution des données dérivées par SIMPLISMA. En effet, le choix d'une faible ouverture de la fenêtre de dérivation ne peut en aucun cas venir supplanter la résolution de spectromètre.

Dans le cas du gypse, les formes des tenseurs ne permettent pas de définir des fonctions d'orientation spécifiques (équations 37 et 38) si bien que les spectres résolus par SIMPLISMA ne sont pas directement comparables aux spectres polarisés de la littérature malgré de très fortes similitudes.

Un autre facteur est lié aux propriétés optiques des composés analysés et à l'objectif. Les propriétés optiques des cristaux étudiés induisent des brouillages de polarisation tandis que la grande ouverture de l'objectif utilisé est responsable d'effets indésirables de dépolarisation. Ces effets conjoints sont plus ou moins compensés par une bonne résolution spatiale due à la confocalité du dispositif expérimental. Cette dernière est assurée par l'utilisation du dispositif de focalisation automatique et au mode ponctuel d'enregistrement des spectres. Il faut enfin noter que les résidus (RRSSQ) obtenus contiennent une contribution provenant de ces effets ainsi que de la biréfringence selon les cas.

### I.5. Conclusion

L'utilisation de la méthode SIMPLISMA modifiée pour analyser des données issues de spectres Raman de poudre d'un même composé analysé par microsonde apporte des résultats inattendus et pertinents. Contrairement à l'hypothèse initiale posée par

### Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

---

SIMPLISMA, la solution proposée ne consiste pas en un spectre unique associé à une matrice unidimensionnelle de contributions constantes à l'ensemble des spectres expérimentaux. Cette constatation est directement imputable à des effets d'orientation et aux propriétés vibrationnelles fondamentales des cristaux. Sous certaines conditions, cette méthode permet de parvenir à des spectres présentant une analogie certaine avec les spectres polarisés enregistrés à partir de monocristaux orientés. Il importera donc de tenir compte de cette observation lors de l'analyse de spectres de mélange enregistrés sur les échantillons d'origines naturelles ou industrielles ainsi que pour la réalisation des images Raman des espèces moléculaires identifiées par ce biais.

Ces résultats pourraient trouver d'autres applications intéressantes portant sur l'orientation moléculaire étudiée par exemple dans les cristaux liquides<sup>19, 20, 21</sup> ou sur la cartographie de l'orientation de copolymères.<sup>6, 22, 23, 24, 25, 26, 27</sup>

SIMPLISMA pourrait aider à la résolution de spectres avec des forts recouvrements dans des mélanges très hétérogènes, mais surtout apporter des images d'orientations moléculaires en utilisant les paramètres d'ordre  $P_2$  et  $P_4$ .

## II. ANALYSE DU SULFURE DE PLOMB PAR MICROSPECTROMETRIE RAMAN

### II.1. Introduction

Le sulfure de plomb (PbS), dont le nom minéralogique est la galène est un composé dont l'étude est incontournable dans le cadre de ce travail. La galène est le minerai de plomb le plus connu et le plus abondant à partir duquel est fabriqué le plomb d'œuvre. Ce composé a en outre été reconnu comme la source de pollution par le plomb la plus abondamment émise dans l'atmosphère par des fonderies pyrométallurgiques de plomb.<sup>28</sup>  
<sup>29</sup> Cette constatation prend toute son importance pour le Programme de Recherches Concertées sur la pollution par les métaux d'un secteur de la région Nord-Pas de Calais. En effet, il a été établi que le sulfure de plomb fait partie des composés majoritaires des poussières rejetées dans l'atmosphère par les usines de fabrication de plomb du secteur pollué.<sup>30</sup>

Outre les préoccupations liées à la problématique de ce travail, l'étude du sulfure de plomb entre dans un contexte scientifique plus large.

Les publications intéressant ce composé sont bien trop nombreuses pour les citer toutes. A l'heure actuelle, PbS est étudié pour améliorer l'enrichissement en minerais de plomb sont abondamment présents dans la nature, intimement mêlés à des minerais d'autres sulfures. Ainsi beaucoup d'auteurs s'intéressent-ils actuellement à sa séparation par flottation chimique<sup>31, 32, 33</sup> ou biochimique.<sup>34, 35</sup>

Il est bon de rappeler ici que PbS est utilisé comme détecteur photoconductif pour l'analyse du domaine proche infrarouge en pouvant couvrir le domaine 900-2500 nm avec une bonne détectivité.<sup>36</sup> Ce composé a été identifié dans le cadre de travaux archéologiques récents montrant une attirance par ce produit dans la composition des fards en des temps reculés où les effets des composés du plomb sur la santé n'étaient pas connus.<sup>37, 38, 39</sup>

Le recours à des méthodes quantiques ab initio vient compléter les résultats des différents travaux effectués tant sur la structure électronique de ce minéral<sup>40</sup> que pour

## Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

simuler des observables de mesure (calcul de l'énergie de liaison d'orbitales de soufre de PbS, pour l'attribution de photopics<sup>41, 42</sup>) ou des figures de microscopie à force atomique (AFM).

La diffusion Raman a été exploitée pour des études fondamentales à très basse température de nanocristaux de sulfure de plomb (quantum dots).<sup>43, 44, 45, 46</sup> Par ailleurs, quelques études font part de résultats ayant trait à la caractérisation du sulfure de plomb par spectroscopie Raman. Les spectres semblent présenter des incohérences par rapport à un dénombrement théorique des bandes permises en fonction de la structure cristalline et des règles de sélection.<sup>47, 48</sup> Des conditions expérimentales inappropriées ont probablement été responsables d'une transformation chimique des échantillons sous le faisceau laser.

En conséquence, cette partie propose de mieux comprendre les mécanismes chimiques induits par l'interaction entre la source laser et la galène en étudiant l'influence de différents facteurs expérimentaux : la longueur d'onde et la puissance de la radiation excitatrice, la focalisation du faisceau ainsi que la température.

## II.2. Etude par spectroscopie Raman de la galène

### II.2.1. Structure cristalline et propriétés vibrationnelles de PbS

PbS appartient au groupe IV-VI des chalcogénures de plomb. Il possède une structure type NaCl de groupe d'espace  $O_h^5$  ( $Fm\bar{3}m$ ), de paramètre de maille  $a = 5,94\text{\AA}$ <sup>49</sup>, avec  $Z = 4$  motifs par maille, soit un motif par maille réduite. La structure et les propriétés électroniques et vibrationnelles de ce composé sont bien documentées.<sup>50, 51, 52, 53, 54, 55</sup> Les ions de plomb et de soufre occupent des sites de symétrie  $O_h$ . Six modes normaux de vibration sont donc dénombrés et décomposés en les deux représentations irréductibles  $T_{1u}$  qui sont triplement dégénérées. Un premier mode  $T_{1u}$  est attribué au mode acoustique tandis que le second est un mode optique actif en infrarouge au centre de la zone de Brillouin. L'impairité de ces modes implique qu'aucun mode fondamental

## Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

n'est actif en Raman. Toutefois, la première harmonique sera active en Raman d'après les règles de combinaison. En effet :

$$T_{1u} \times T_{1u} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$

Les nombres d'onde des phonons de plus hautes longueurs d'onde ont été mesurés dans le cas d'une propagation selon la direction de plus haute symétrie par diffusion inélastique des neutrons.<sup>56</sup> Le mode optique  $T_{1u}$  se divise en mode Optique Longitudinal (LO), observé à  $209 \text{ cm}^{-1}$ ,<sup>46</sup> et un mode Optique Transversal (TO), observé à  $65 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>56, 57</sup> En diffusion Raman de résonance excitée à une longueur d'onde coïncidant avec celle d'une transition excitonique, plusieurs modes sont actifs : TO, LO, 2LO ainsi que des raies de plus faible intensité attribuées à des modes de surface ou à des couplages exciton-phonon. Les déplacements Raman observés dépendent de la taille des cristaux et de la rugosité de leur surface,<sup>46</sup> mais différent de ceux des phonons de la masse.<sup>57</sup> Les intensités relatives et les rapports des intensités des modes fondamentaux et des harmoniques varient de façon substantielle avec la longueur d'onde excitatrice.<sup>58</sup>

### II.2.2. Spectre Raman de la galène

Un cristal de galène fraîchement clivé est disposé sur la platine de telle sorte que l'axe optique de l'objectif du microscope soit orthogonal au plan réticulaire (100) du cristal. Les résultats du dosage des éléments présents à l'état de traces dans ce cristal sont exposés dans le Tableau 3.

| Sb   | Hg  | Cu | Fe | Zn  |
|------|-----|----|----|-----|
| 1100 | 235 | 50 | 75 | 265 |

Tableau 3. Quantités relatives des éléments présents à l'état de traces dans le cristal étudié. Les valeurs sont données en ppm massiques ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Dosages réalisés par ICP-AES et spectrométrie d'absorption atomique.

Les spectres Raman sont excités par une radiation de longueur d'onde située dans le rouge (632,8 nm). Cette radiation est située en-dehors de tout massif d'absorption

## Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

électronique significatif de PbS. Les spectres sont enregistrés en différentes positions de l'échantillon.

Une puissance laser inférieure à 5mW est délivrée à l'échantillon de façon à éviter toute décomposition thermique et/ou photochimique éventuelle (voir plus loin). Les spectres obtenus en utilisant des objectifs d'ouvertures numériques différentes sont similaires. Chaque spectre est représentatif d'une surface d'environ  $1\mu\text{m}^2$  de l'échantillon en utilisant un objectif de grande ouverture numérique. Toutefois, la surface « vue » par le détecteur augmente lorsque l'ouverture numérique augmente.<sup>59</sup>

Un spectre Raman obtenu à partir de la surface (100) de la galène est représenté Figure 14. Une raie est observée à  $451\text{ cm}^{-1}$  à la température du laboratoire. D'après des travaux antérieurs,<sup>57, 58, 60</sup> cette raie faible peut être attribuée à la première harmonique du mode LO de phonon. L'intensité de cette raie 2LO ne varie pas après rotation du cristal dans le plan (100).

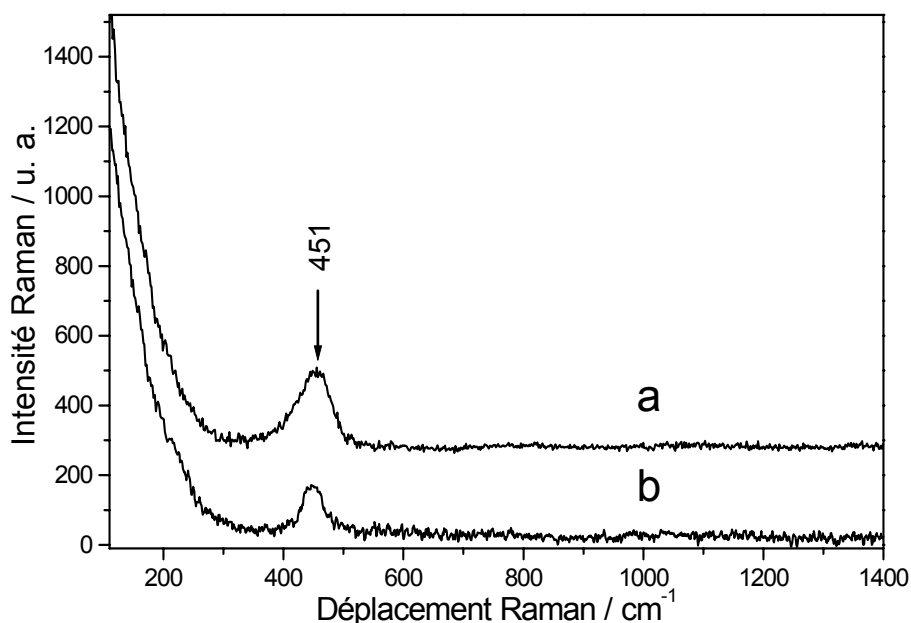


Figure 14. Spectre Raman obtenu après focalisation de la source excitatrice sur le plan (100) d'un cristal de galène. Longueur d'onde :  $632,8\text{ nm}$  ; objectif :  $100\times$  à longue distance de travail ; puissance laser :  $1,5\text{ mW}$  ; température du milieu :  $300\text{ K}$  (a),  $100\text{ K}$  (b).

La raie observée à  $451\text{ cm}^{-1}$  a une largeur à mi-hauteur qui diminue en refroidissant le cristal à une température proche de celle de l'azote liquide (Figure 14. b).



### Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

Toutefois, il arrive que des changements de la ligne de base dans la région des bas déplacements Raman accompagnés d'une forte diminution de l'intensité de la raie à  $451\text{ cm}^{-1}$  soient observés en certains points de la surface (Figure 15).

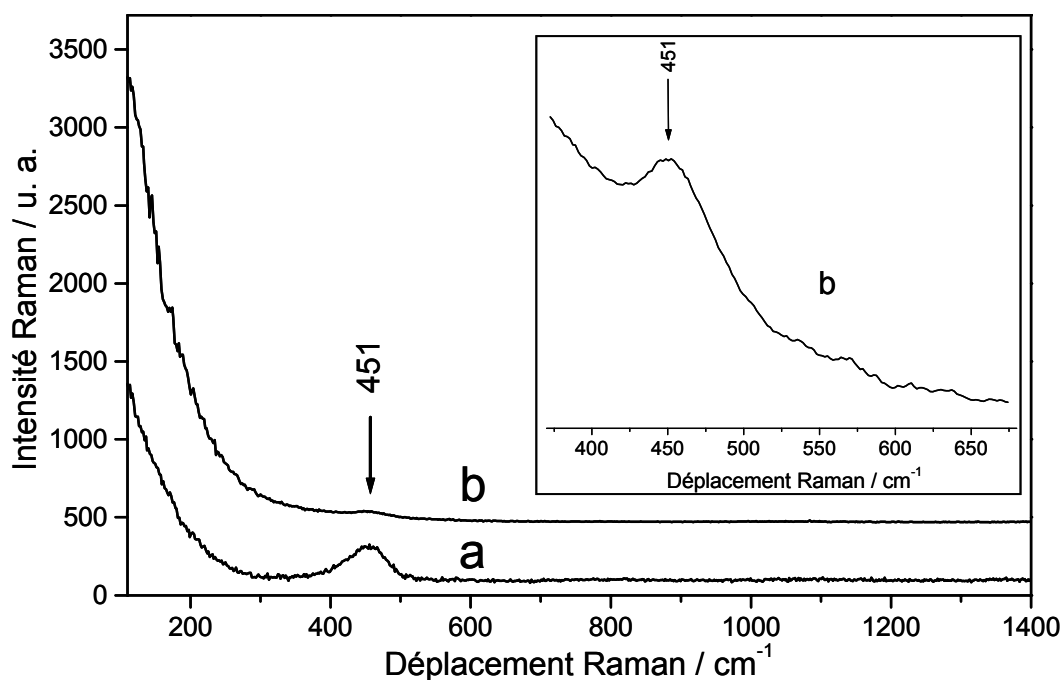


Figure 15. Spectres Raman enregistrés en différents points du plan (100) d'un cristal de galène. Longueur d'onde :  $632,8\text{ nm}$  ; objectif :  $100\times$  à longue distance de travail ; puissance laser :  $1,5\text{ mW}$  ; température du laboratoire. a) domaines cristallisés ; b) domaines désordonnés.

Cette tendance reste inchangée en refroidissant le cristal à une température proche de celle de l'azote liquide. Ce comportement est représentatif de certains domaines du cristal et est attribué de ce fait à des défauts de cristallisation ou à la présence d'impuretés luminescentes à l'état de traces.

Des spectres sont enregistrés avec un objectif  $50\times$  à longue distance de travail en chauffant le milieu jusqu'à une température de  $600\text{ K}$  et avec une puissance délivrée par la source à l'échantillon inférieure à  $5\text{ mW}$ . Aucune raie supplémentaire ne fut observée dans cette configuration. Seule l'intensité de la raie à  $451\text{ cm}^{-1}$  diminue tandis qu'aucune dégradation de l'échantillon ne semble manifester du point de vue de la sensibilité à la diffusion Raman dans les conditions expérimentales observées ici ( $632,8\text{ nm}$ ,  $1,5\text{ mW}$ ). Il est à remarquer que des spectres analogues sont obtenus lors de mesures effectuées sur des cristaux de taille de l'ordre du micron dans les mêmes conditions expérimentales.

## II.3. Photodégradation de la galène

### II.3.1. Microspectrométrie Raman

En irradiant un cristal de galène avec une puissance laser supérieure à 5 mW, pour une longueur d'onde de 632,8 nm en utilisant un objectif 100× à longue distance de travail, de nouvelles raies Raman apparaissent. De plus, l'intensité de ces raies augmente avec l'ouverture de l'objectif utilisé à puissance constante. Elles apparaissent avec des déplacements Raman caractéristiques de modes de vibrations d'ions sulfate.

Les Figures 16 et 17 présentent les spectres Raman enregistrés à différentes puissances laser pour une longueur d'onde de 632,8 nm.

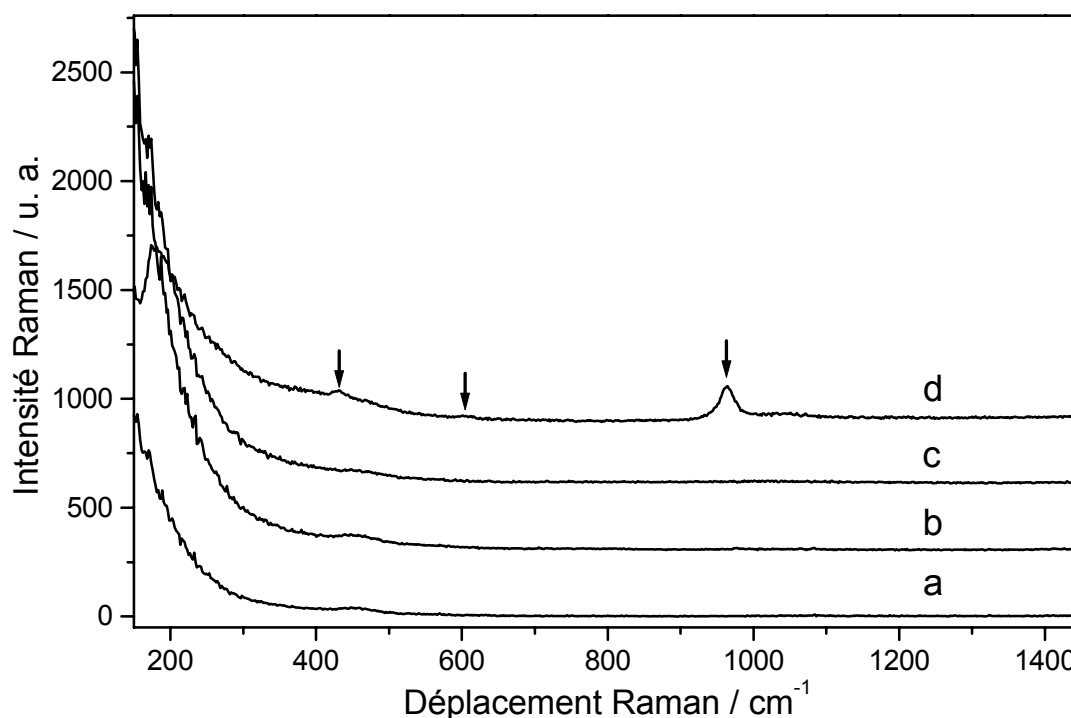


Figure 16. Spectres Raman du plan (100) d'un cristal de galène enregistré à température ambiante pour différentes puissances d'illumination. Longueur d'onde : 632,8 nm ; objectif : 100× à longue distance de travail ; puissances laser : a) 1,5 ; b) 3,8 ; c) 7,5 ; d) 15 mW, mesurées en sortie de révoluer.

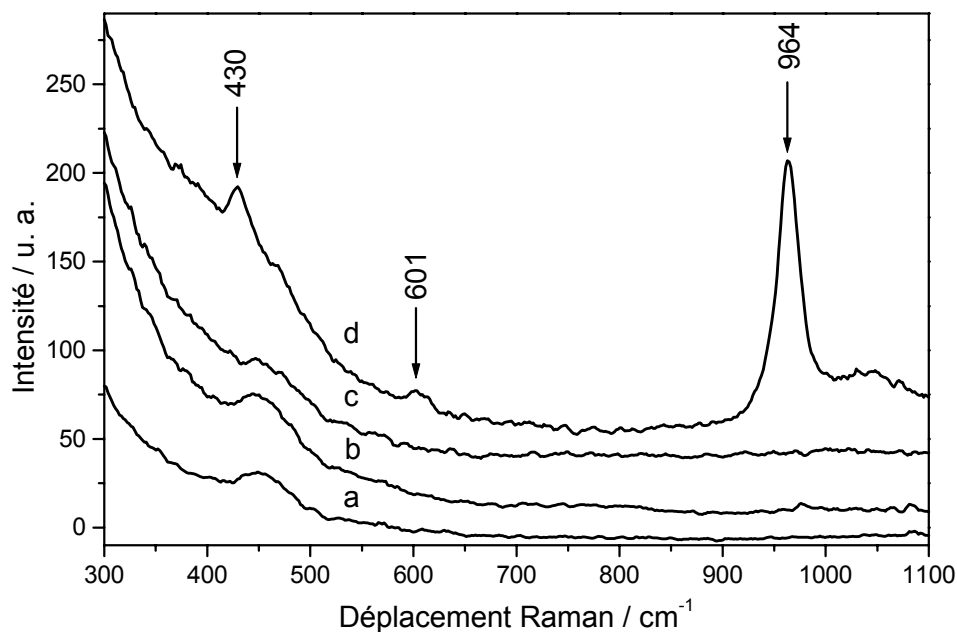


Figure 17. Agrandissement de la zone de déplacements Raman présentant les raies apparues sur les spectres de la Figure 16.

Les composés formés suite à cette expérience de destruction par laser sont caractérisés en enregistrant leurs spectres Raman dans des conditions de faible puissance d'illumination à différents temps.

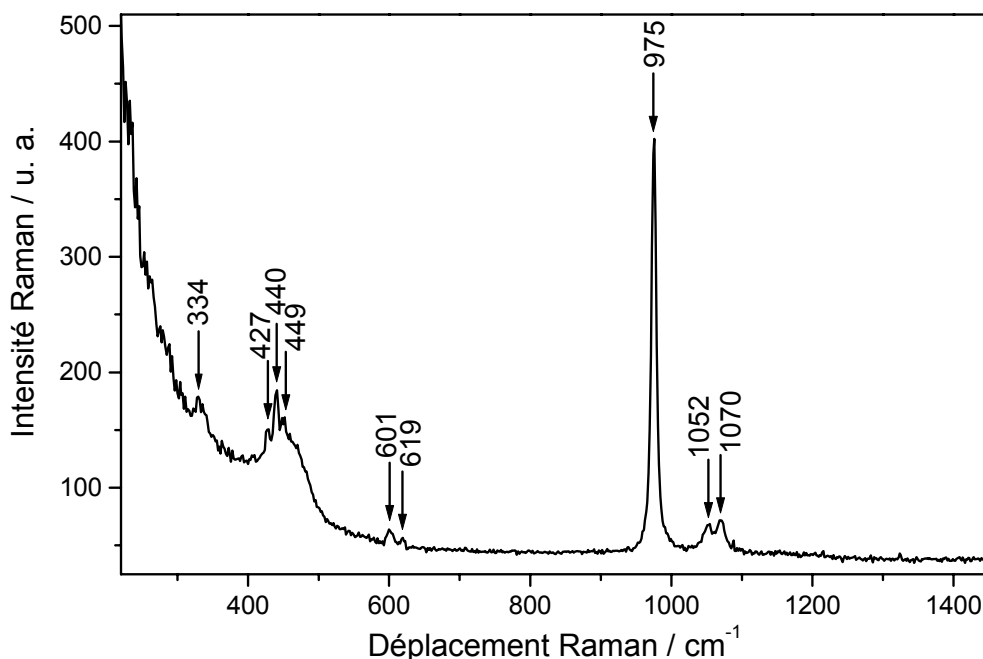


Figure 18. Spectre Raman de la zone de galène irradiée (632,8 nm ; 15 mW) enregistré un jour après l'irradiation à température ambiante. Objectif : 100 $\times$  à longue distance de travail ; puissance : 1,5 mW.

## Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

Le spectre enregistré un jour après l'irradiation de la zone endommagée (Figure 18) présente un changement notoire par rapport aux spectres présentés sur la Figure 16.

La comparaison de ces spectres à ceux de composés de référence  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ,  $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  présentent de fortes similarités. Les spectres Raman des composés de référence sont présentés sur la Figure 19 et peuvent être trouvés par ailleurs parmi d'autres spectres de composés contenant des oxydes de plomb.<sup>61</sup>

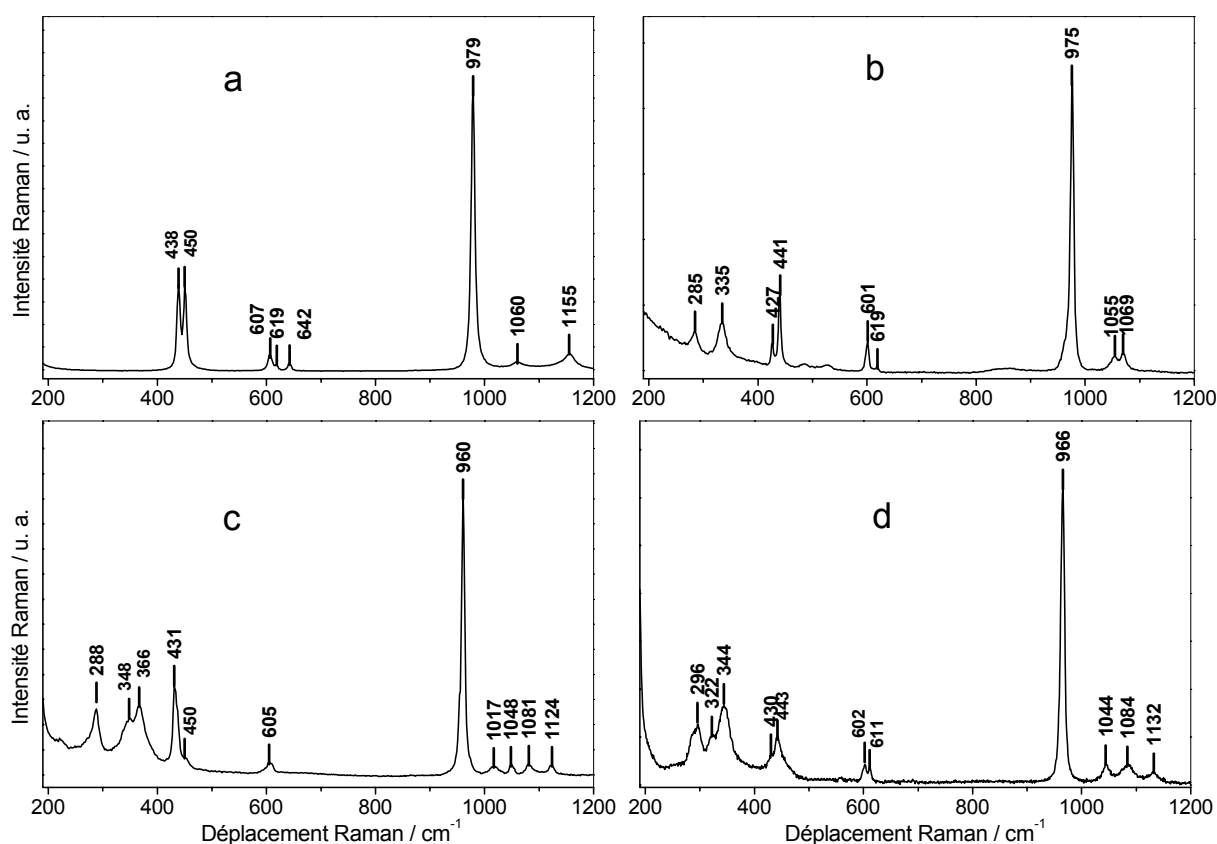


Figure 19. Spectres Raman de référence de poudre de composés de référence : a)  $\text{PbSO}_4$  ; b)  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  ; c)  $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ; d)  $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ . Longueur d'onde de l'excitatrice : 632,8 nm ; objectif : 100× à longue distance de travail ; puissance : 1,5 mW.

Le spectre enregistré immédiatement après l'irradiation est caractérisé par des déplacements Raman et des intensités relatives proches des spectres des composés  $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  et  $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Figure 17 et Figure 19). Celui enregistré un jour après est très analogue à celui de  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  (Figure 18 et Figure 19).

## Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

Une deuxième expérience est réalisée en utilisant une radiation plus énergétique. La radiation laser (488,0 nm ; 1 mW) est focalisée par un objectif 80× à longue distance de travail sur la surface d'un cristal fraîchement clivé. Le spectre Raman enregistré pendant l'irradiation correspond au spectre du composé PbO (variété allotropique  $\beta$  d'oxyde de plomb, de structure orthorhombique, portant le nom minéralogique de massicot). Un autre spectre est enregistré quelques minutes après l'irradiation dans des conditions non destructives précédemment établies (632,8 nm ; 1,5 mW). L'information apportée indique la présence d'espèces de type oxosulfates de plomb dans la zone irradiée et dans son voisinage. La nature des oxosulfates dépend de la position du point analysé par rapport à la zone irradiée.

La photolyse d'un petit cristal de galène ( $1,5 \times 1,0 \mu\text{m}^2$ ) dans les mêmes conditions que celles de la deuxième expérience donne lieu à la formation de  $\beta$ -PbO.

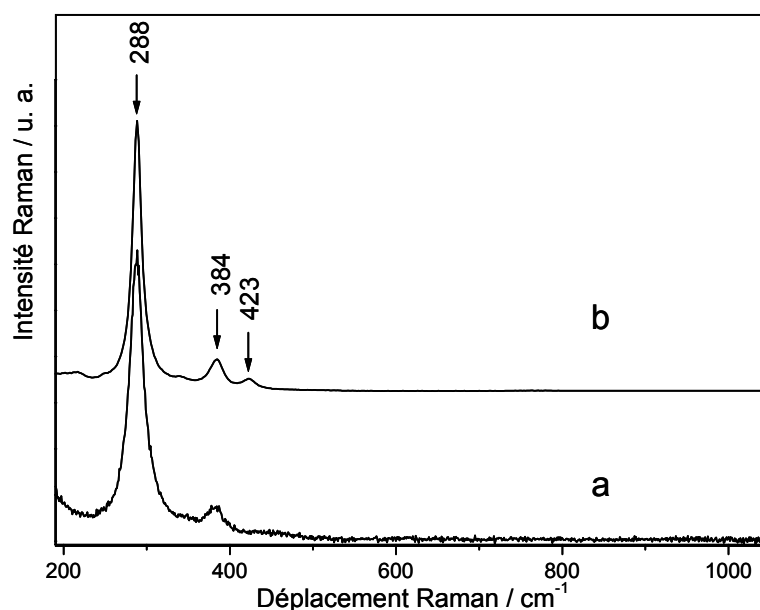


Figure 20. a) Spectre Raman du produit issu de la dégradation d'un petit cristal de galène ( $2 \mu\text{m}$ ). Sources laser utilisées : 488,0 ou 632,8 nm ; objectif 100× à longue distance de travail ; puissance : 15 mW. b) Spectre de référence du composé  $\beta$ -PbO. Longueur d'onde de la source laser utilisée : 632,8 nm ; objectif 100× à longue distance de travail ; puissance de la radiation à l'échantillon : 1,5 mW.

De plus, aucune raie caractéristique des vibrations du groupement sulfate n'a été détectée par enregistrement de spectres Raman dans des conditions non destructives vis-à-vis de la galène, que ce soit plusieurs minutes, plusieurs jours ou plusieurs mois après la photolyse (Figure 20). La puissance laser délivrée à l'échantillon pour enregistrer les spectres Raman

de référence de  $\beta$ -PbO est 1,5 mW (Figure 20. b) et non 15 mW comme dans le cas du spectre présenté sur la Figure 20. a. Par ailleurs, l'enregistrement du spectre de référence de  $\beta$ -PbO avec une puissance laser de 15 mW conduit à la saturation du détecteur par une diffusion Raman très intense.

### II.3.2. Imagerie Raman

La mise en œuvre et l'exploitation d'une analyse par imagerie en mode point par point confirme l'oxydation et la disparition de l'élément soufre accompagnées de la formation de  $\beta$ -PbO à l'emplacement fortement irradié de la surface du cristal. Toutefois, pour des cristaux de taille supérieure à la zone irradiée, l'oxyde de plomb photogénéré induit une transformation supplémentaire avec le sulfure de plomb environnant qui n'est pas immédiate.

Un point du plan (100) d'un cristal de galène est irradié pendant 10 secondes par le faisceau de longueur d'onde 488,0 nm d'un laser argon ionisé (10 mW) focalisée sur la surface du cristal par un objectif 50 $\times$  à longue distance de travail. Une large auréole<sup>62</sup> de forme circulaire de diamètre environ égal à 5  $\mu$ m est alors observée après cette opération d'endommagement par laser (cf. Figure 21).

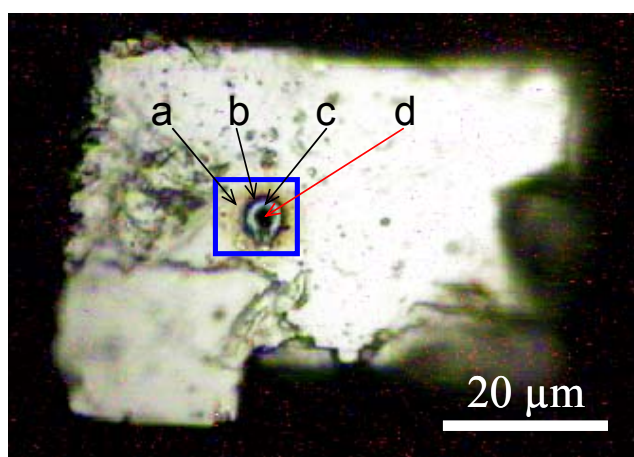


Figure 21. Image optique d'un cristal de galène (environ 60 $\times$ 40  $\mu$ m<sup>2</sup> pour une épaisseur d'environ 5  $\mu$ m). Les pointés notés de a à d repèrent différents points de l'auréole où un spectre fut enregistré immédiatement après l'illumination destructive (cf. Figure 22). La zone encadrée en bleu délimite l'image Raman représentée dans les Planche 1 et Planche 2.

## Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

Plusieurs spectres sont enregistrés immédiatement après l'irradiation en différents points de l'auréole. En effet, la réalisation d'une image Raman sur une zone de  $16 \times 16 \mu\text{m}^2$  centrée sur l'auréole serait trop longue pour avoir une image Raman instantanée de la zone. Des spectres Raman sont donc enregistrés sur la périphérie orangée de l'auréole, puis sur les anneaux respectivement bleu foncé et bleu ciel ainsi que dans le centre de l'auréole (Figure 21. a à d) tout de suite après l'irradiation du cristal. La région spectrale correspondant aux vibrations de valence symétrique des groupements sulfate est présentée sur la Figure 22.

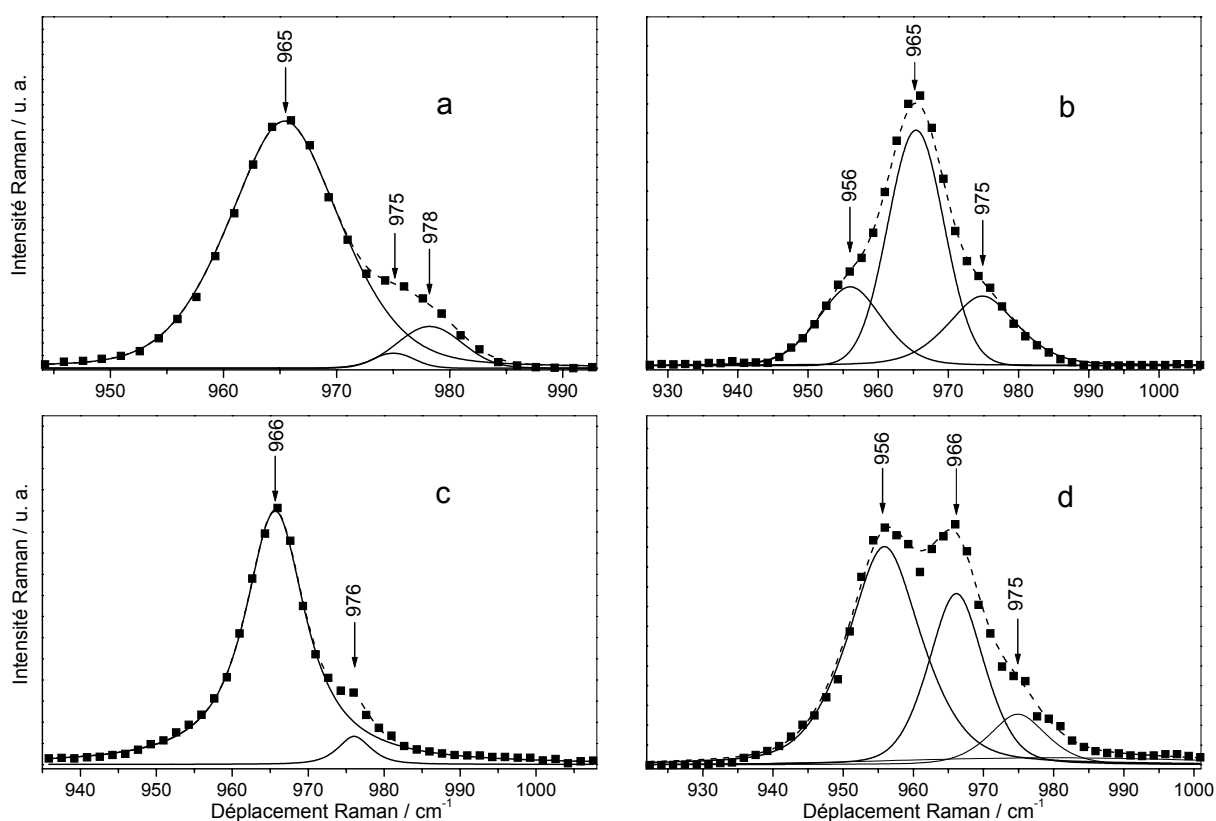


Figure 22. Décompositions spectrales des raies correspondant aux vibrations de valence symétriques des groupements sulfate des spectres Raman (a, b, c et d) respectivement enregistrés en les points a, b, c et d repérés sur la Figure 21 immédiatement après l'irradiation du cristal par un laser bleu (488,0 nm ; 10 mW ; objectif 50 $\times$  à longue distance de travail). Paramètres instrumentaux utilisés lors de l'enregistrement des spectres : 632,8 nm ; objectif : 100 $\times$  à longue distance de travail ; puissance : 1,5 mW. Les spectres expérimentaux sont représentés par des carrés pleins, les composantes des raies sont représentées en traits pleins, leur somme est représentée en traits pointillés.

### Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

La comparaison des spectres obtenus avec les spectres de référence des oxosulfates de plomb (Figure 19) montre que les zones sondées aux différents points de l'auréole sont représentatives de mélanges. En effet, les décompositions spectrales des raies correspondant aux vibrations de valence symétrique de groupements sulfate montrent la contribution de différents signaux Figure 22. Quelques minutes après l'irradiation, la périphérie orangée de l'auréole contient  $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  majoritairement,  $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  et  $\text{PbSO}_4$  minoritairement. L'anneau bleu foncé contient  $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  majoritairement,  $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  minoritairement. L'anneau bleu ciel contient majoritairement  $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  et  $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  très minoritairement. Le centre de l'auréole contient quant à lui un mélange de  $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et de  $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  ainsi que  $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  minoritairement.

Le traitement par la méthode SIMPLISMA de huit spectres enregistrés dans les vingt minutes suivant l'étape d'irradiation en différents points de l'auréole permet d'extraire deux spectres attribués à  $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et à  $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  en tant qu'espèces majoritaires en plus de celui de PbS. Afin de caractériser l'échantillon stable chimiquement, un enregistrement exhaustif de spectres est effectué quatre semaines après son irradiation dans des conditions non destructives vis-à-vis de la galène établies précédemment. Une image d'une zone de  $16\times 16\text{ }\mu\text{m}^2$  centrée autour de l'auréole est réalisée par un balayage en mode point par point avec une incrémentation spatiale de la table d' $1\mu\text{m}$  selon les deux directions. Les 256 spectres ainsi obtenus sont ensuite analysés par la méthode SIMPLISMA. Les spectres résolus sont attribués à PbS,  $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  et  $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  ainsi qu'aux raies caractéristiques de  $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Une plus faible contribution de composés de type  $\text{PbSO}_4$  semble être présente. L'identification de ces composés est réalisée par comparaison avec les spectres des composés purs présentés sur les Figures 14, 15 et 19.

Les contributions relatives des composés respectifs à chacun des pixels sont résolues par la méthode SIMPLISMA et représentées en intensités de couleurs (Planche 1). La couleur rouge est attribuée aux contributions du spectre de PbS cristallisé (Planche 1. c) i. e. présentant ici une raie à  $451\text{ cm}^{-1}$  tandis que le bleu (Planche 1. b) est attribué à celles du spectre de PbS contenant probablement un fond non négligeable faisant diminuer de façon importante l'intensité de la raie située à  $451\text{ cm}^{-1}$  (voir plus haut). Il apparaît que le sulfure de plomb « mal cristallisé » ou présentant des défauts est



### Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

---

prédominant dans plusieurs domaines et notamment dans la proche périphérie de l'auréole située dans un diamètre de 5 $\mu$ m. Force est de remarquer que cette espèce présente des contributions non négligeables au niveau des défauts naturels de surface. L'image du sulfure de plomb représentée en rouge peut être vue comme un « négatif » de l'image de l'auréole (cf. Planche 1. a). Les images a, b et c de la Planche 1 permettent donc de supposer que la photolyse a engendré un domaine de désordre au niveau du cristal de PbS.

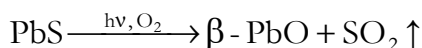
Les images d, e et f de la Planche 1 montrent les répartitions spatiales des produits de photodégradation. La couleur verte, attribuée à  $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  (Planche 1. e) est prédominante au centre de l'auréole, tandis que les espèces  $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (en vert olive, Planche 1. d) et  $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  (en blanc, Planche 1. f) sont très localisées dans la même zone. Le bruit d'une amplitude élevée observé sur le spectre de ces deux derniers composés provient de ce que leur signal est globalement assez faible sur l'ensemble des données expérimentales. En outre, le signal émis notamment par la galène est non seulement intense mais présente une forte remontée vers la radiation excitatrice. Ces deux considérations expliquent l'allure du bruit aux bas déplacements Raman des spectres e et f de la Planche 2 qui sont prises en compte lors de la résolution mathématique des données par la méthode SIMPLISMA.

Des résultats analogues sont retrouvés de façon similaire en renouvelant ces expériences à partir d'un impact créé avec une radiation destructive rouge (632,8 nm, 15 mW pendant 10 s).

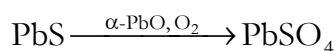
#### II.3.3. Processus chimiques

Les expériences ont permis de constater la photodégradation irréversible de PbS en  $\beta$ -PbO lorsque ce premier est sous forme de cristallites de taille voisine de celle du spot laser focalisé à une puissance permettant de générer cette dégradation. Par contre, en opérant de la même façon sur des cristaux de taille supérieure à celle du spot laser, des sous-produits de réactions sont formés. D'après les diagnostics établis par microspectrométrie Raman en fonction du temps, la séquence de réactions suivantes peut être proposée :

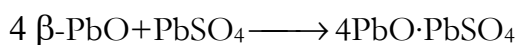
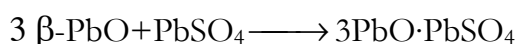
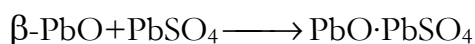
### Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman



est la réaction initiale du processus de photodégradation induite par le laser. Le processus s'arrête à ce stade lorsqu'il est appliqué à de petites cristallites. Pour des cristallites plus grosses,  $\beta\text{-PbO}$  catalyse l'oxydation de PbS environnant le point d'impact :



Selon les quantités relatives d'oxyde et de sulfate de plomb présents, des produits stables se forment au niveau du point d'impact suivant les réactions suivantes :



Il faut enfin remarquer que l'illumination par le laser génère un désordre structural au niveau du cristal de sulfure de plomb. Ce désordre provient de l'observation d'une diminution de l'intensité de la raie à  $451 \text{ cm}^{-1}$  accompagnée d'une remontée de la ligne de base.

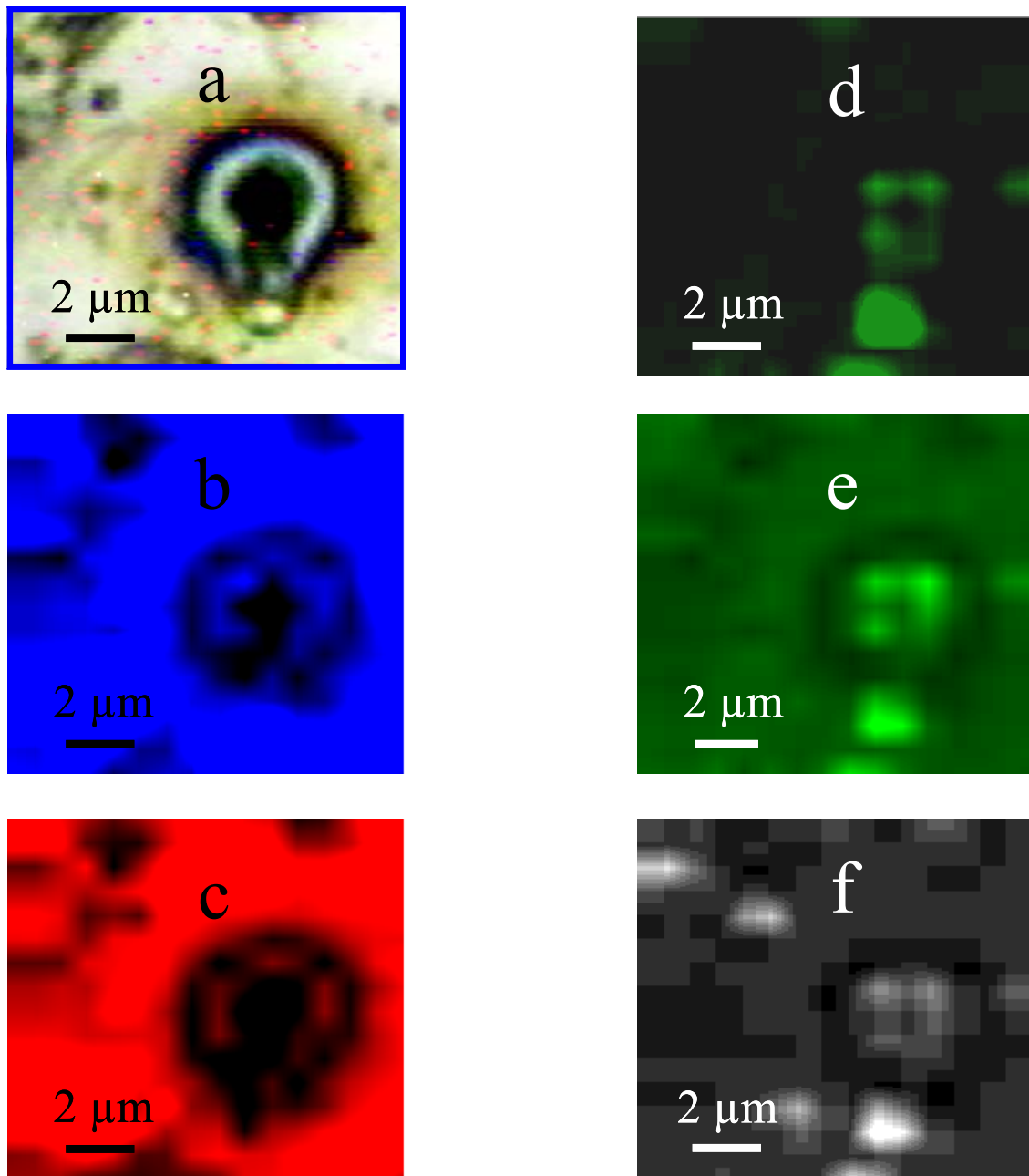


Planche 1. Zone irradiée d'un cristal de galène. a) agrandissement de l'image optique (Figure 21) restreinte à la zone délimitée par un rectangle bleu ; b) image de la répartition spatiale de PbS désordonné ; c) image de la répartition spatiale de PbS cristallisé ; d) image de la répartition spatiale de  $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ; e) image de la répartition spatiale de  $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  ; f) image de la répartition spatiale de  $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ .

## Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

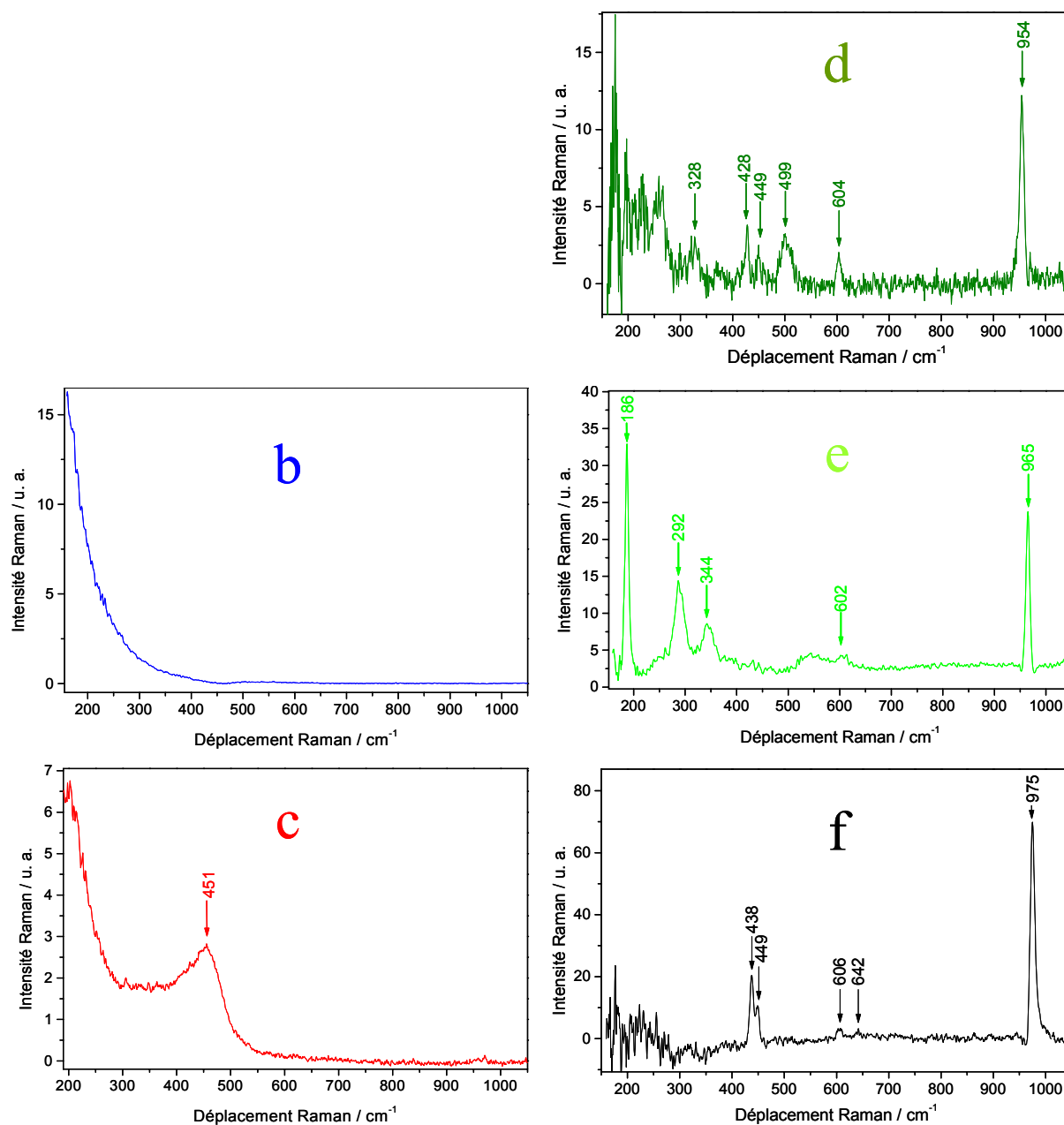


Planche 2. Spectres Raman résolus par la méthode SIMPLISMA associés aux contributions des différents composés, présentées sur la Planche 1 ci-contre. b) spectre attribué à PbS désordonné (cf. Figure 15. b); c) spectre attribué à PbS cristallisé (cf. Figure 15. a); d) spectre attribué à  $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (cf. Figure 19. c); e) spectre attribué à  $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  (cf. Figure 19. d); f) spectre attribué à  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  (cf. Figure 19. b).

## II.4. Conclusion

La galène est un composé très sensible à l'effet d'une radiation émise par un laser. Les paramètres instrumentaux permettant de garantir la non destruction de ce composé ont été déterminés : une longueur d'onde peu énergétique, une faible puissance à l'échantillon et un temps d'acquisition minimum. Il a été possible d'observer une raie Raman du deuxième ordre de ce composé attribuée au mode 2LO.

Lors de l'étude de microcristaux de galène (de taille avoisinant le diamètre du faisceau) et pour une puissance de la source plus élevée, les effets du laser génèrent une oxydation aussi complète qu'irréversible de PbS en  $\beta$ -PbO accompagnée d'un dégagement de SO<sub>2</sub>. Dans le cas de cristaux plus grands, des sous-produits ont été détectés et caractérisés par imagerie laissant apparaître  $\beta$ -PbO comme une espèce transitoire. Des oxosulfates de plomb, 4PbO·PbSO<sub>4</sub>, 3PbO·PbSO<sub>4</sub> et PbO·PbSO<sub>4</sub> ont été localisés dans la zone d'impact du laser sur le plan réticulaire (100). La focalisation du laser engendre en outre un changement concomitant de la cristallinité du sulfure de plomb résiduel localisé au voisinage de la zone photooxydée. Les raies Raman situées entre 120 et 1200 cm<sup>-1</sup> attribuées aux modes de vibration des oxosulfates photogénérés peuvent constituer un bon outil d'identification indirecte du sulfure de plomb après une illumination laser destructive.

La photooxydation peut être utilisée pour aider à la caractérisation de composés dont la signature Raman est difficile à obtenir <sup>63, 64</sup> ou pour signaler des risques de destruction indésirables pouvant engendrer des interprétations erronées des spectres.<sup>65</sup>

Une étude analogue fut menée par ailleurs en utilisant une excitatrice verte (514,5nm) mais avec des objectifs de moins forts grossissements. Les conclusions sont tout à fait similaires à celles présentées ici.<sup>66</sup>

Ce travail a déjà suscité l'intérêt d'équipes de recherches qui ont pu exploiter cette constatation pour le diagnostic Raman laser d'échantillons à caractères artistique<sup>67</sup> et archéologique.

## BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- 1 C. Brémard, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, G. Turrell, The effect of high-numerical-aperture objectives on polarization measurements in micro-Raman spectrometry, *Appl. Spectrosc.*, 1985, 39 (6), 1036-9.
- 2 R. S. Carmichael, *Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1989.
- 3 B. J. Berenblut, P. Dawson, G. R. Wilkinson, The Raman spectrum of gypsum, *Spectrochim. Acta*, 1971, 27A (9), 1849-63.
- 4 G. Turrell, Analysis of polarization measurements in Raman microspectroscopy, *J. Raman Spectrosc.*, 1984, 15 (2), 103-8.
- 5 E. B. Wilson Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, In *Molecular vibrations the theory of infrared and Raman vibrational spectra*; Dover publications, Inc.: New York, 1980; p 285-6.
- 6 F. Lagugné Labarthe, T. Buffeteau, C. Sourisseau, Molecular orientations in azopolymer holographic diffraction gratings as studied by Raman confocal microspectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102 (30), 5754-65.
- 7 C. Brémard, J. Laureyns, J. C. Merlin, G. Turrell, Polarization measurements in Raman microspectroscopy. I. Isotropic samples, *J. Raman Spectrosc.*, 1987, 18 (5), 305-13.
- 8 C. Brémard, J. Laureyns, G. Turrell, Polarisation rectiligne en microspectrométrie Raman. II. Echantillons anisotropes, *Can. J. Spectrosc.*, 1987, 32 (3), 70-8.
- 9 C. Brémard, J. Laureyns, G. Turrell, Polarization measurements in Raman microspectroscopy. III. Optical properties and sample orientation, *J. Chim. Phys.*, 1989, 86 (6), 1245-51.
- 10 B. Schrader, B. Bergmann, die Intensität des Ramanspektrums polykristalliner Substanzen, *Z. Analyt. Chem.*, 1967, 225, 230-47.
- 11 B. Schrader, A. Hoffmann, S. Keller, Near-infrared Fourier transform Raman spectroscopy: facing absorption and background, *Spectrochim. Acta*, 1991, 47A (9-10), 1135-48.
- 12 D. N. Waters, Raman spectroscopy of powders: effects of light absorption and scattering, *Spectrochim. Acta*, 1994, 50A (11), 1833-40.
- 13 B. J. Berenblut, P. Dawson, G. R. Wilkinson, A comparison of the Raman spectra of anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) and gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), *Spectrochim. Acta*, 1973, 29A (1), 29-36.
- 14 S. P. S. Porto, *J. Opt. Soc. Am.*, 1966, 56, 1585.
- 15 G. Turrell, *Infrared and Raman spectra of crystals*; Academic Press: London, 1972.
- 16 S. P. S. Porto, J. A. Giordmaine, T. C. Damen, Depolarization of Raman scattering in calcite, *Phys. Rev.*, 1966, 147 (2), 608-11.

### Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

---

- 17 P. Venkateswarlu, H. D. Bist, Y. S. Jain, Laser excited spectrum of ammonium sulfate single crystal, *J. Raman Spectrosc.*, 1975, 3 (2-3), 143-51.
- 18 J. C. Decius, R. M. Hexter, *Molecular vibrations in crystals*, Mc Graw-Hill international Book Company, 1977.
- 19 S. Jen, N. A. Clark, P. S. Pershan, E. B. Priestley, Polarized Raman scattering studies of orientational order in uniaxial liquid crystalline phases, *J. Chem. Phys.*, 1977, 66 (10), 4635-61.
- 20 K. Miyano, Raman depolarization ratios and order parameters of a nematic liquid crystal, *J. Chem. Phys.*, 1978, 69 (11), 4807-13.
- 21 A. N. Davies, W. Jeremy Jones, A. H. Price, Non-linear Raman spectroscopy of liquid crystals: polarization measurements and relaxation processes in 4-cyano-4'-heptylbiphenyl (7CB), *J. Raman Spectrosc.*, 1994, 25 (7-8), 521-9.
- 22 F. Lagugné Labarhet, T. Buffeteau, C. Sourisseau, Raman study of the photoisomerization and angular reorientation of azobenzene molecules in a DR1-doped polymer matrix, *J. Raman Spectrosc.*, 1996, 27 (6), 491-8.
- 23 F. Lagugné Labarhet, T. Buffeteau, C. Sourisseau, Analyses of the diffraction efficiencies, birefringence, and surface relief gratings on azobenzene-containing polymer films, *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102 (15), 2654-62.
- 24 F. Lagugné Labarhet, T. Buffeteau, C. Sourisseau, Azopolymer holographic diffraction gratings : time dependent analyses of the diffraction efficiency, birefringence, and surface modulation by two linearly polarized interfering beams, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103 (32), 6690-9.
- 25 F. Lagugné Labarhet, J. L. Bruneel, T. Buffeteau, C. Sourisseau, M. R. Huber, S. J. Zilker, T. Bieringer, Photoinduced orientations of azobenzene chromophores in two distinct holographic diffraction gratings as studied by polarized Raman confocal microspectrometry, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2 (22), 5154-67.
- 26 F. Lagugné Labarhet, T. Buffeteau, C. Sourisseau, Orientation functions in uniaxial systems centered perpendicularly to a constraint direction, *Appl. Spectrosc.*, 2000, 54 (5), 699-705.
- 27 F. Lagugné Labarhet, J. L. Bruneel, C. Sourisseau, M. R. Huber, V. Börger, H. Menzel, Microspectrometric study of azobenzene chromophore orientations in a holographic diffraction grating inscribed on a p(HEMA-co-MMA) functionalized copolymer film, *J. Raman Spectrosc.*, 2001, 32 (8), 665-75.
- 28 G. S. Ohmsen, Characterization of fugitive material within a primary lead smelter, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 2001, 51 (10), 1443-51.
- 29 T. M. Spear, W. Svec, J. H. Vincent, N. Stanisich, Chemical speciation of lead dust associated with primary lead smelting [see comments], *Environ. Health Perspect.*, 1998, 106 (9), 565-71.
- 30 S. Sobanska, N. Ricq, A. Laboudigue, R. Guillermo, C. Brémard, J. Laureyns, J. C. Merlin, J. P. Wignacourt, Microchemical Investigations of dust emitted by a lead smelter, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33 (9), 1334-9.

### Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

---

- 31 C. Piantadosi, R. St. C. Smart, Statistical comparison of hydrophobic and hydrophilic species on galena and pyrite particles in flotation concentrates and tails from TOF-SIMS evidence, *Int. J. Miner. Process.*, 2002, 64 (1), 43-54.
- 32 M. S. Morey, S. R. Grano, J. Ralston, C. A. Prestidge, B. Verity, The electrochemistry of Pb-II activated sphalerite in relation to flotation, *Miner. Eng.*, 2001, 14 (9), 1009-17.
- 33 P. Bandini, C. A. Prestidge, J. Ralston, Colloidal iron oxide slime coatings and galena particle flotation, *Miner. Eng.*, 2001, 14 (5), 487-97.
- 34 W. Sand, T. Gehrke, P. G. Jozsa, A. Schippers, (Bio) chemistry of bacterial leaching - direct vs. indirect bioleaching, *Hydrometallurgy*, 2001, 59 (2-3), 159-75.
- 35 D. Santhiya, S. Subramanian, K. A. Natarajan, Surface chemical studies on galena and sphalerite in the presence of *Thiobacillus thiooxidans* with reference to mineral beneficiation, *Miner. Eng.*, 2000, 13 (7), 747-63.
- 36 L. Duponchel, Validation par les méthodes chimiométriques d'un analyseur spectrométrique de lait travaillant dans le proche infrarouge. Transfert de calibration en vue de développements industriels, Thèse, Lille, 1997.
- 37 T. Ungar, P. Martinetto, G. Ribarik, E. Dooryhee, Ph. Walter, M. Anne, Revealing the powdering methods of black makeup in Ancient Egypt by fitting microstructure based Fourier coefficients to the whole X-ray diffraction profiles of galena, *J. Appl. Phys.*, 2002, 91 (4), 2455-65.
- 38 P. Martinetto, M. Anne, E. Dooryhee, M. Drakopoulos, M. Dubus, J. Salomon, A. Simionovici, P. Walter, Synchrotron X-ray micro-beam studies of ancient Egyptian make-up, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 2001, 181, 744-8.
- 39 P. Walter, La chimie dans les fards de l'Egypte ancienne. *Chimie et vie quotidienne*, L'Actualité chimique, 1999, (11), 134-6.
- 40 M. Mian, N. M. Harrison, V. R. Saunders, W. R. Flavell, An ab initio Hartree-Fock investigation on galena (PbS), *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 257, 627-32.
- 41 J. Muscat, C. Klauber, A combined ab initio and photoelectron study of galena (PbS), *Surf. Sci.*, 2001, 491 (1-2), 226-38.
- 42 A. R. Gerson, T. Bredow, Interpretation of sulphur 2p XPS spectra in sulfide minerals by means of ab initio calculations, *Surf. interface anal.*, 2000, 29 (2), 145-50.
- 43 K. K. Nanda, F. E. Kruis, H. Fissan, M. Acet, Band-gap tuning of PbS nanoparticles by in-flight sintering of size classified aerosols, *J. Appl. Phys.*, 2002, 91 (4), 2315-21 et références citées.
- 44 E. P. Pokatilov, S. N. Klimin, V. M. Fomin, J. T. Devreese, F. W. Wise, Multiphonon Raman scattering in semiconductor nanocrystals: Importance of nonadiabatic transitions, *Phys. Rev. B*, 2002, 65 (7), 075316/1-8.



### Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

---

- 45 F. W. Wise, Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement, *Acc. Chem. Res.*, 2000, 33, 773 – 80. et références citées.
- 46 K. K. Nanda, S. N. Sahu, R. K. Soni, S. Tripathi, Raman spectroscopy of nanocrystalline semiconductors, *Phys. Rev. B*, 1998, 58 (23), 15405-7.
- 47 Y. Koshino, A. Narukawa, Raman spectrometric study of the charring process of lead in sulfur in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Analyst*, 1994, 119, 2473-5
- 48 B. Minceva-Sukarova, M. Najdoski, I. Grozdanov, C. J. Chuniilall, Raman spectra of thin solid films of some metal sulfides, *J. Mol. Struct.*, 1997, 410-1, 267-70.
- 49 P. M. Nikolic, S. Duric, D. M. Todorovic, D. Vasiljevic-Radovic, V. Blagojevic, P. Mihajlovic, J. Elazar, K. T. Radulovic, A. I. Bojicic, D. Urosevic, Application of the photoacoustic method for characterization of natural galena (PbS), *Phys. Chem. Min.*, 2001, 28 (1), 44-51.
- 50 T. Ollonqvist, T. Kaurila, M. Isokallio, J. Väyrynen, Inverse photoemission and photoemission spectra of the PbS(001) surface, *J. Electron. Spectr. Relat. Phenom.*, 1995, 76, 729-34.
- 51 S. Tanusa, C. J. Powell, D. R. Penn, Calculations of electron inelastic mean free paths. iii: data for 15 inorganic compounds over the 50-2000 eV range, *Surf. Interface Anal.*, 1991, 17 (13), 927-39.
- 52 R. F. Barrow, P. W. Fry, R. C. le Borgy, Rotational analysis of the bands of the absorption spectrum of PbS, *Proc. Phys. Soc.*, 1963, 81, 697-704.
- 53 W. Paul, R. V. Jones, Absorption spectra of lead sulphide at different temperatures, *Proc. Phys. Soc. (London)*, 1953, 66B, 194-200.
- 54 D. G. Bell, D. M. Hum, L. Pincherle, D. W. Sciama, P. M. Woodward, The electronic band structure of PbS, *Proc. Roy. Soc. London*, 1951, A217, 71-91.
- 55 E. E. Vago, R. F. Barrow, Ultra-violet absorption band-systems of PbO, PbS, PbSe and PbTe, *Proc. Phys. Soc. (London)*, 1947, 59, 449-57.
- 56 M. M. Elcombe, The crystal dynamics of lead sulphide, *Proc. Roy. Soc. London*, 1967, A300, 210-7.
- 57 T. D. Krauss, F. W. Wise, D. B. Tanner, Observation of coupled vibrational modes of a semiconductor nanocrystal, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 76 (8), 1376-9.
- 58 T. D. Krauss, F. W. Wise, Raman scattering study of exciton-phonon coupling in PbS nanocrystals, *Phys. Rev. B*, 1997, 55 (15), 9860-5.
- 59 J. Barbillat, P. Dhamelincourt, M. Delhay, E. da Silva, Raman confocal microprobing, imaging and fibre-optic remote sensing: a further step in molecular analysis, *J. Raman Spectrosc.*, 1994, 25 (1), 3-11.
- 60 J. L. Machol, F. W. Wise, R. C. Patel, D. B. Tanner, Vibronic quantum beats in PbS microcrystallites, *Phys. Rev. B*, 1993, 48 (4), 2819-22.

---

### Chapitre III : Etudes préliminaires par microspectrométrie Raman

---

- 61 G. L. J. Trettenhahn, G. E. Nauer, A. Neckel, Vibrational spectroscopy on the PbO-PbSO<sub>4</sub> system and some related compounds. Part I – Fundamentals, infrared and Raman spectroscopy, *Vibrat. Spectrosc.*, 1993, 5, 85-100.
- 62 V. G. Feklichev, D. K. Shcherbachev, Yu. I. Il'yashenko, V. V. Ryuklin, Study of the dosage effect of a laser beam on minerals, *Nov. Dannye Miner.*, 1985, 32, 171-85, (russe).
- 63 K. Witke, D. Klaffke, T. Schneider, J. P. Schreckenbach, Laser-damaging as a useful tool for materials characterization by Raman microscopy, *Appl. Surf. Sci.*, 1999, 151 (1-2), 33-9.
- 64 K. Witke, D. Klaffke, A. Skopp, J. P. Schreckenbach, Laser-induced transformation as a tool for structural characterization of materials by Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.*, 1998, 29 (5), 411-5.
- 65 L. Burgio, R. J. H. Clark, S. Firth, Raman spectroscopy as a means for the identification of plattnerite (PbO<sub>2</sub>), of lead pigments and of their degradation products, *Analyst*, 2001, 126 (2), 222-7.
- 66 J. G. Shapter, M. H. Brooker, W. M. Skinner, Observation of the oxidation of galena using Raman spectroscopy *Int. J. Miner. Process.*, 2000, 60 (3-4), 199-211.
- 67 G. D. Smith, L. Burgio, S. Firth, R. J. H. Clark, Laser-induced degradation of lead pigments with reference to Botticelli's *Trionfo d'Amore*, *Anal. Chim. Acta*, 2001, 440 (2), 185-8.

## CHAPITRE IV

# CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA SOURCE D'EMISSION

## I. INTRODUCTION

Les études des émissions à la source de poussières contenant des métaux polluants concernent des fonderies primaires et secondaires de métaux non ferreux à travers le monde (France, Europe, Amérique et Australie). Il s'agit pour la plupart de ces études de caractérisations globales<sup>1</sup> par analyse élémentaire, diffraction des rayons X,<sup>2</sup> extraction chimique séquentielle,<sup>3</sup> microscopies optique<sup>4</sup> et électronique. Un article à caractère toxicologique sur des particules en milieu industriel est à noter.<sup>5</sup>

Toutefois, très peu d'études concernent la spéciation des métaux surtout au niveau de la particule individuelle. La littérature concernant ces types d'émissions reste faible tandis que les effluents liquides,<sup>6, 7</sup> les boues,<sup>8</sup> les scories<sup>9</sup> ou encore les émissions gazeuses (de fonderies de cuivre<sup>10</sup>) ont fait l'objet de quelques publications. Par contre, la littérature portant sur l'impact des émissions sur l'environnement à la surface des sols situés à proximité des usines,<sup>11, 12, 13</sup> au niveau des sols,<sup>14, 15, 16, 17, 18, 19</sup> des eaux,<sup>20</sup> de la faune et de la flore,<sup>11, 12, 21</sup> dans un contexte mondial se veut plus abondante. De plus en plus d'articles s'intéressent enfin à la remédiation de sites sinistrés.<sup>22, 23</sup>

La démarche suivie dans le Programme de Recherches Concertées de la région Nord-Pas de Calais est d'étudier le plus finement possible les sources potentielles d'émission pour suivre ensuite les impacts au niveau de l'atmosphère,<sup>24</sup> des sols,<sup>25, 26, 27, 28</sup> de la faune et de la flore mais aussi de l'homme<sup>29</sup> dans le voisinage de la source. Pour ce faire, des prélèvements ont été effectués, avec le concours des services de l'usine Métaleurop, au niveau de filtres de diverses sources d'émission des différents procédés mais aussi au niveau des stockages des minerais et des déchets situés à l'extérieur dans l'enceinte de l'usine. Un travail précédent sur l'efficacité des filtres en sorties de grillage et de haut-fourneau a montré que les tailles des particules étaient sensiblement plus petites en aval du filtre pour des spéciations équivalentes.<sup>24, 30, 31</sup>

La caractérisation physico-chimique des effluents consistera en l'analyse élémentaire globale des poussières par ICP-AES et AAS puis dans un deuxième temps en l'analyse de la surface des poussières par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (SPX). Quelques cartographies élémentaires de poussières de l'unité de production de

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

---

plomb et de zinc viendront conclure les résultats d'analyses élémentaires. Il sera ensuite brièvement rendu compte de l'identification des phases cristallisées majoritairement par diffraction des rayons X (DRX). Enfin, la caractérisation par microspectrométrie Raman des minerais et de quelques déchets suivie par celle des cinq types d'effluents prélevés viendra conclure cette partie. Bien que certaines de ces analyses aient été effectuées sur des échantillons équivalents, leur mise en œuvre a semblé nécessaire sur des nouveaux échantillons prélevés spécialement pour l'étude par souci de cohésion avec les études SPX et les microanalyses et imageries élémentaires et moléculaires. La partie la plus innovante du point de vue de l'approche méthodologique concerne les analyses par SPX, les microanalyses et les imageries élémentaires et moléculaires. Les microanalyses et imageries élémentaires ont été obtenues par microscopie électronique analytique (WDS) et les microanalyses et imageries moléculaires ont été réalisées par microspectrométrie Raman et traitées à l'aide de SIMPLISMA.

## **II. ANALYSES ELEMENTAIRES GLOBALES DES EFFLUENTS DE L'USINE**

### **II.1. Unité de production de plomb**

#### **II.1.1. Poussières de l'atelier de grillage**

Un filtre est disposé dans une conduite appelée Lab Vim Vibrer amenant les fumées sortant de l'unité de grillage des minerais à la grande cheminée. Les résultats du dosage des poussières prélevées sur ce filtre sont présentés ci-après.

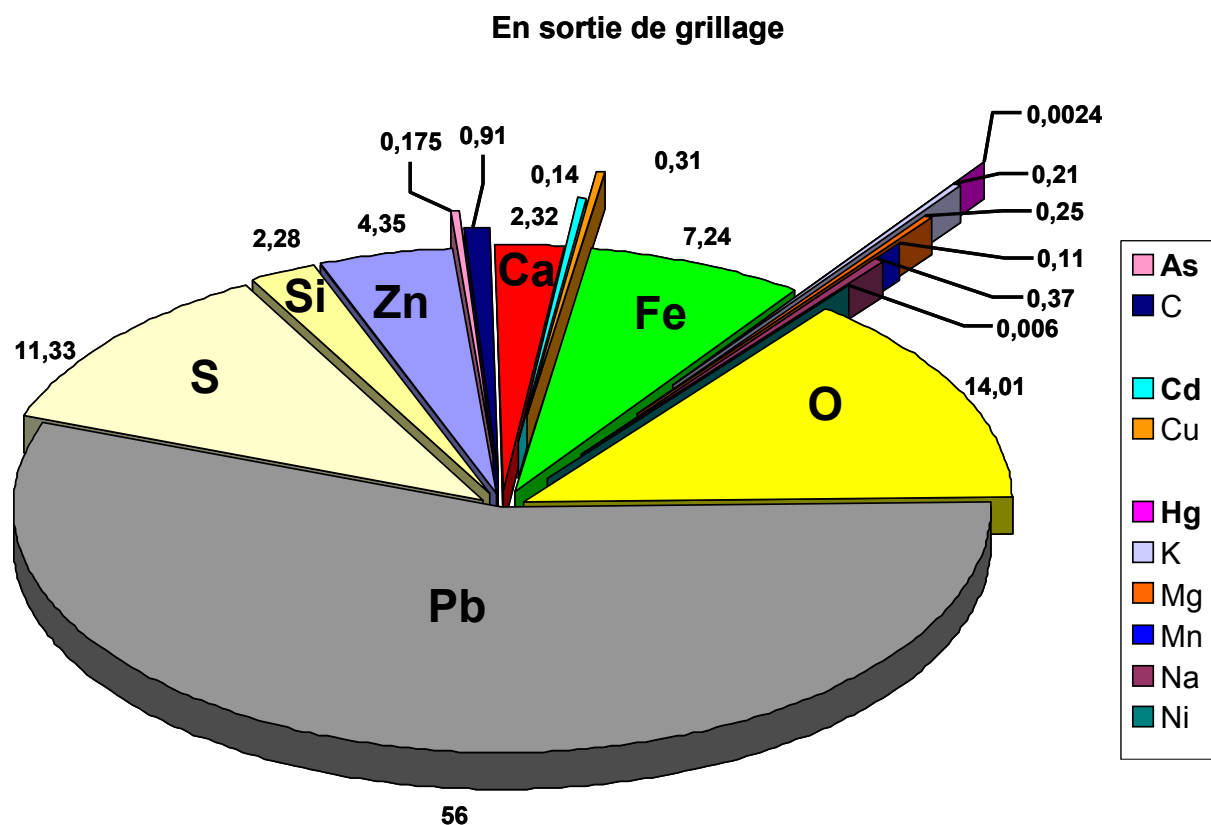


Figure 1. Répartitions élémentaires globales des poussières issues du filtre Lab Vim Vibrant. Les valeurs sont données en pourcentages en masse (gramme pour 100 grammes).

Ces résultats diffèrent peu des résultats antérieurs mais reflètent surtout des provenances de minerais différentes.

Plus de la moitié de la masse de poussières prélevées en sortie de grillage est celle du plomb. Le soufre et l'oxygène sont les éléments qui contribuent ensuite le plus à la masse de poussières. Le zinc, le fer, le calcium et le silicium y prennent une part non négligeable.

### II.1.2. Poussières du haut-fourneau (atelier four)

Un filtre est disposé dans une conduite appelée Vibrant Nord amenant les fumées sortant du four Water Jacket à la grande cheminée. Remarque : noter que ce four reçoit les minerais grillés et autres fondants passés au sein de l'unité de grillage. Les résultats des analyses des éléments des poussières prélevées sont présentés ci-dessous.

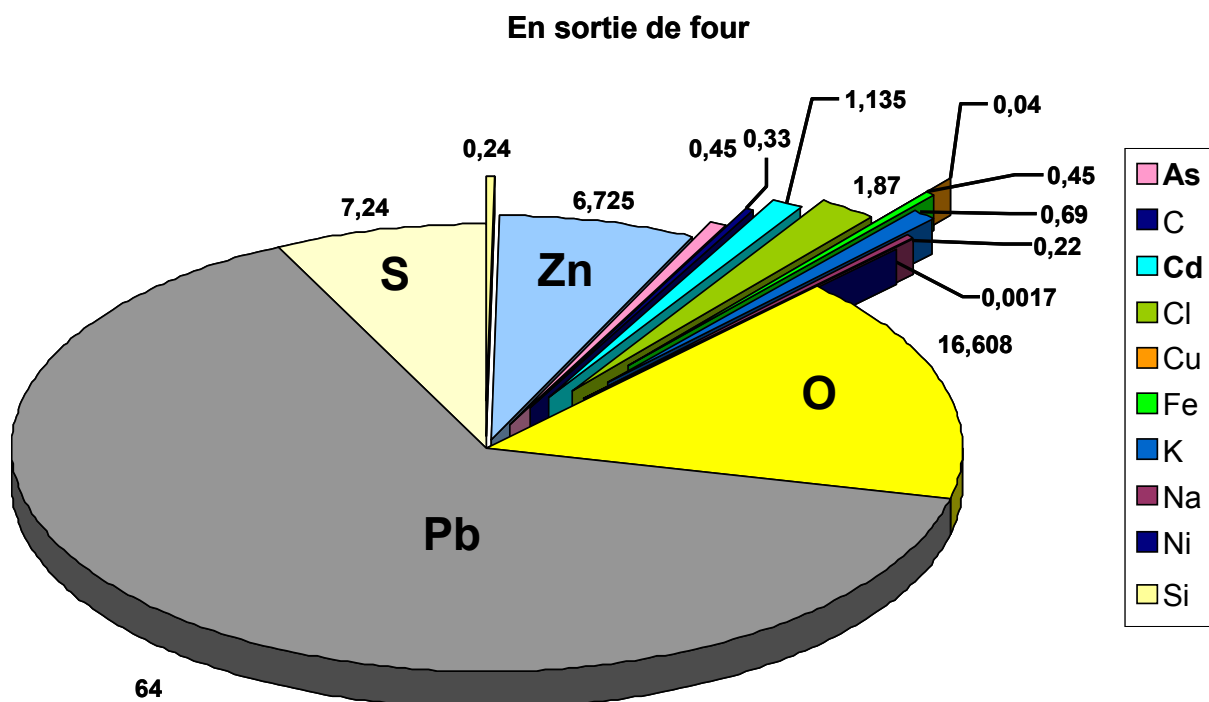


Figure 2. Répartitions élémentaires globales des poussières issues du filtre Vibrair Nord. Les valeurs sont données en pourcentages en masse (gramme pour 100 grammes).

Le plomb et le zinc contribuent de façon importante à la masse des poussières sortant du grillage. Le cadmium et l'arsenic possèdent une contribution à la masse des poussières ainsi que quelques autres éléments mineurs (Cu, Fe, K, Na, Ni). La contribution due au chlore provient des batteries usagées qui sont recyclées. Ces dernières sont broyées puis ajoutées aux minerais. Le chlore est donc pour l'essentiel issu des polymères constituant les matières plastiques (de type polychlorure de vinyle) servant à constituer le corps des batteries.

Quelques éléments de comparaison entre les pourcentages massiques de ces deux séries d'analyses en sortie de grillage et du haut-fourneau sont donnés ci-après.

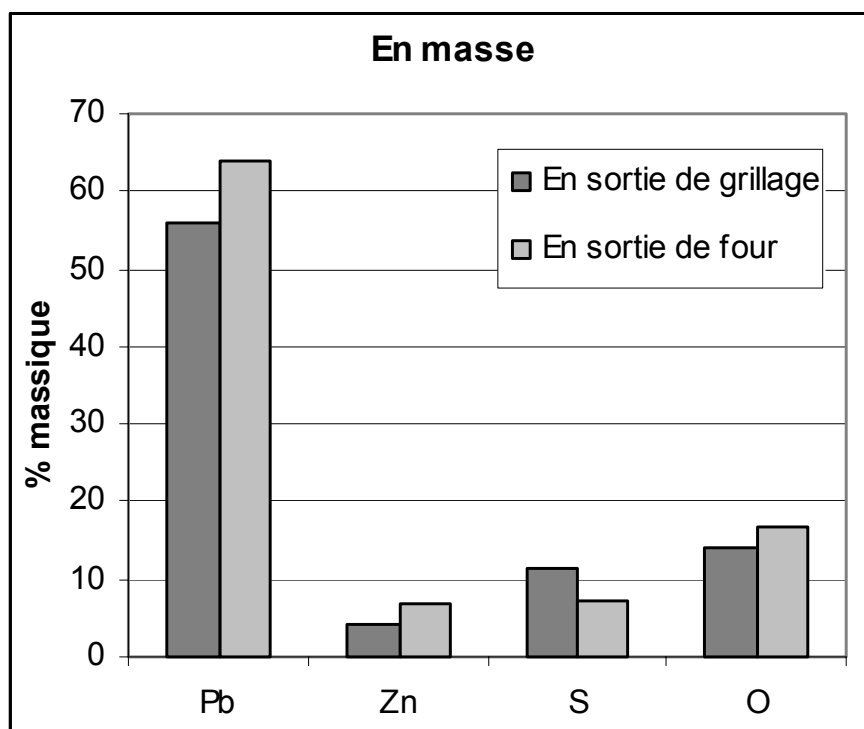


Figure 3. Comparaison des quantités relatives des éléments majeurs aux deux niveaux du process.

L'enrichissement en plomb des poussières est tel que sa contribution en masse augmente d'environ 8% de même que celle du zinc (2%) qui reste relativement faible. Le soufre voit sa contribution en masse diminuer au sein des poussières émises en sortie de four. Bien que la concentration en plomb et en zinc augmente donc par rapport à celle du soufre, il semblerait que les espèces plombées et zinguées soient émises essentiellement sous forme de minerais notamment en sortie de grillage. La présence d'oxygène est non négligeable après la réduction des oxydes dans le four « Water Jacket » mais il importe d'en apprécier la quantité relative avec une extrême prudence dans la mesure où elle est déduite par différence de tous les éléments dosés. Toutefois, cette méthode d'évaluation de la part prise par l'oxygène ayant été utilisée de la même façon dans les deux cas, la tendance à l'augmentation de la part prise par l'oxygène entre la sortie de grillage et la sortie du haut-fourneau reste à considérer.



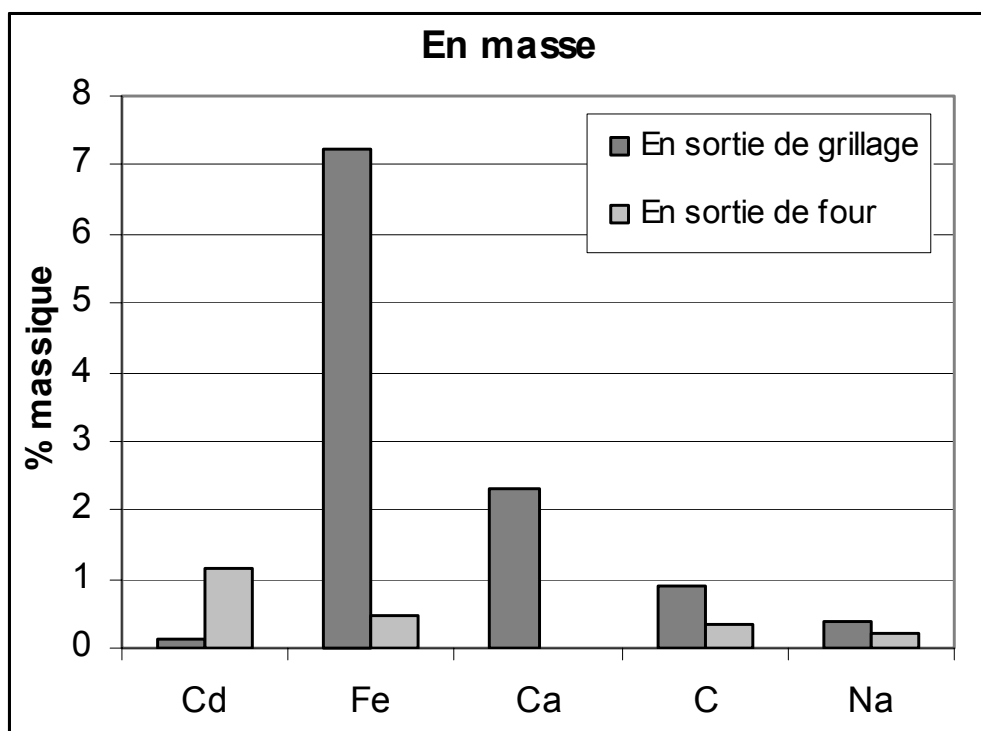


Figure 4. Comparaison des quantités relatives des éléments mineurs aux deux niveaux du process.

Les éléments présents en quantités plus minoritaires voient leurs contributions à la masse des poussières globalement diminuer sauf pour le cadmium qui, comme le plomb et le zinc, subit le même type de transformation chimique au cours des différentes étapes de traitement pyrométallurgique et sera récupéré pour être purifié dans une unité qui lui est dédiée (cf. chapitre I). Le carbone a lui aussi diminué : le carbone issu du coke semble s'être converti en dioxyde de carbone gazeux et les espèces contenant du carbone avant et en sortie de grillage semblent avoir été davantage atomisées lors de leur passage dans le haut-fourneau. Il convient de signaler que le calcium non dosé en sortie de four est pourtant présent comme cela a été mis en évidence par ailleurs mais en proportions entre 10 et 15 fois inférieures.<sup>30</sup>

## II.2. Unité de production de plomb et de zinc

### II.2.1. Poussières de l'atelier de grillage (évacuation)

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

Un filtre est disposé dans une conduite appelée Intensiv Agglo amenant les fumées sortant de l'unité de grillage vers une cheminée. Les résultats des analyses de ces poussières sont présentés ci-dessous.

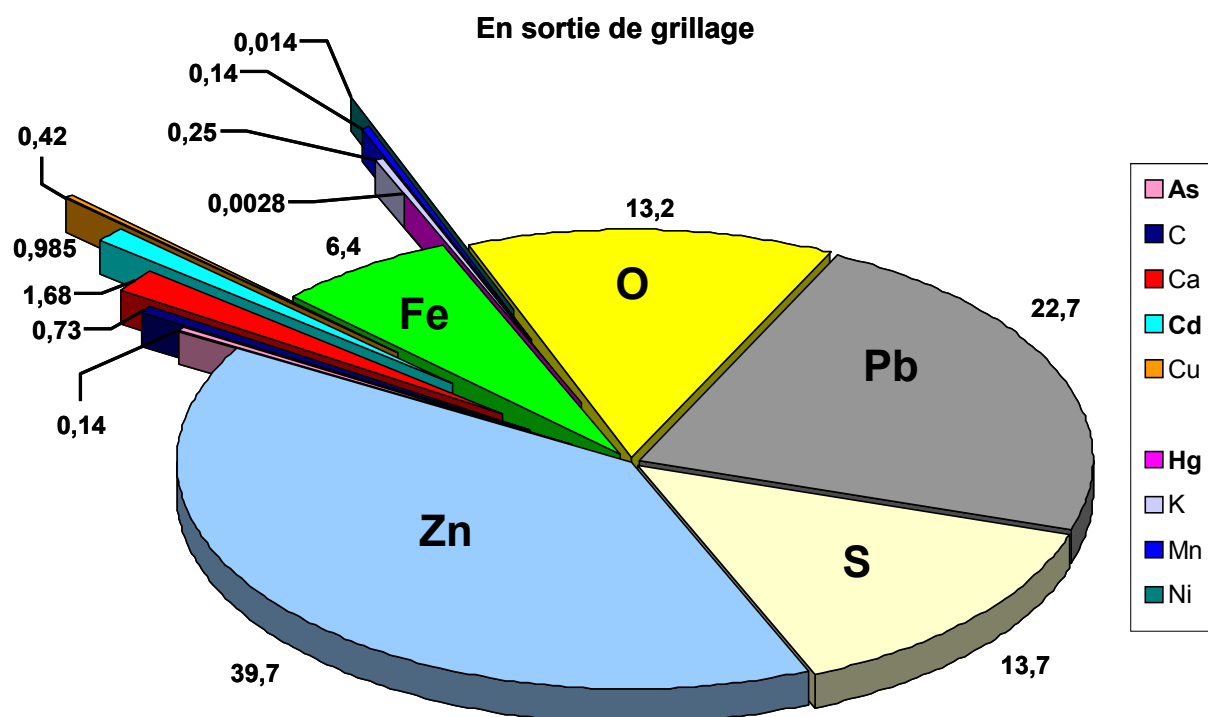


Figure 5. Répartitions élémentaires globales des poussières issues du filtre Intensiv Agglo Zinc. Les valeurs sont données en pourcentages en masse (gramme pour 100 grammes).

En plus du zinc et du plomb, le fer, le soufre et l'oxygène sont en quantités relativement importantes dans ces poussières. Les éléments minoritairement présents sont plus nombreux.

### II.2.2. Poussières de l'atelier de grillage (recyclage)

Un filtre est disposé dans une conduite appelée Trainer F1 par laquelle les fumées sortant de l'unité de grillage sont acheminées pour être recyclées en entrée de grillage. Les résultats des analyses des poussières prélevées sont présentés ci-dessous.

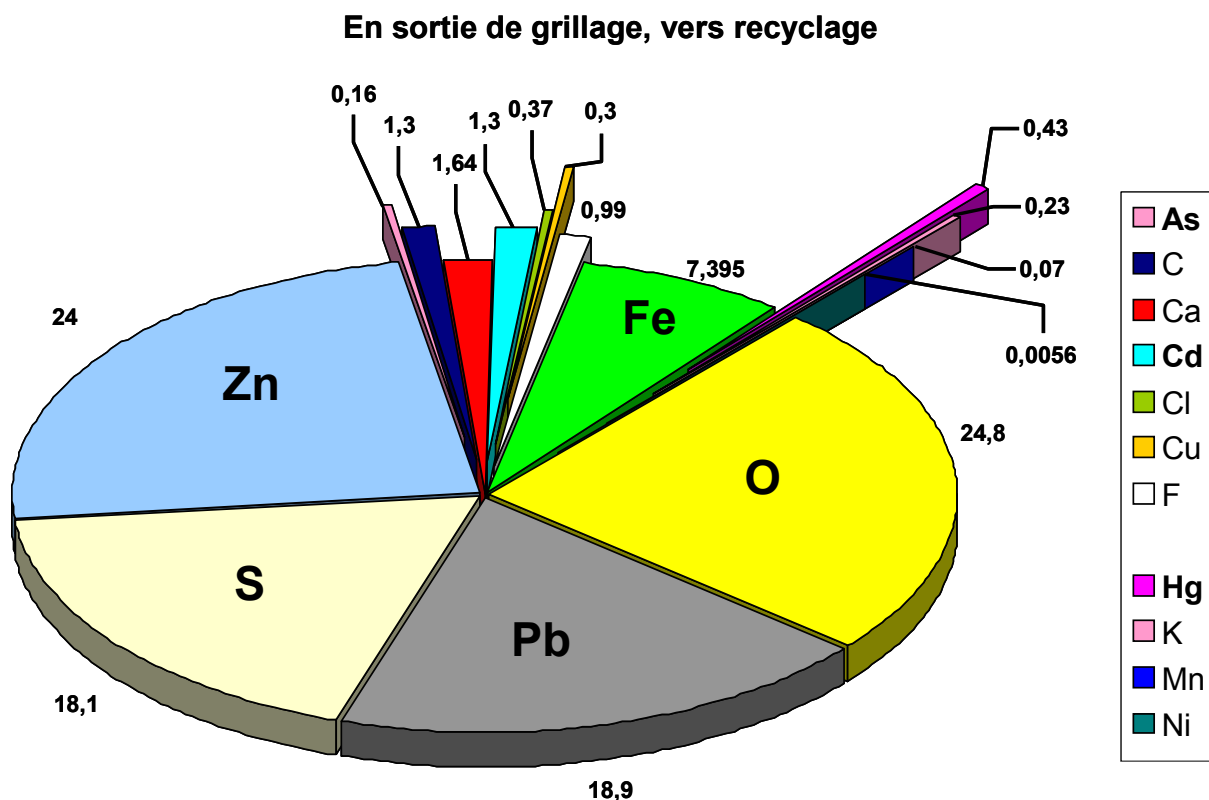


Figure 6. Répartitions élémentaires globales des poussières issues du filtre Trainer F1. Les valeurs sont données en pourcentages en masse (gramme pour 100 grammes).

La quantité de carbone est relativement faible : les minerais mal transformés lors du grillage et recyclés ici ne contiennent que peu de composés carbonés qui sont probablement aspirés consécutivement à leur rapide combustion dès l'entrée des minerais sur les chaînes de grillage. De plus, le coke n'a pas encore été ajouté pour l'étape de réduction à ce stade du process.

### II.2.3. Poussières de l'atelier four

Ce filtre est disposé dans une conduite appelée Vim HF amenant les fumées sortant du four ISP à une cheminée. Les résultats des analyses de ces poussières sont présentés ci-dessous.

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

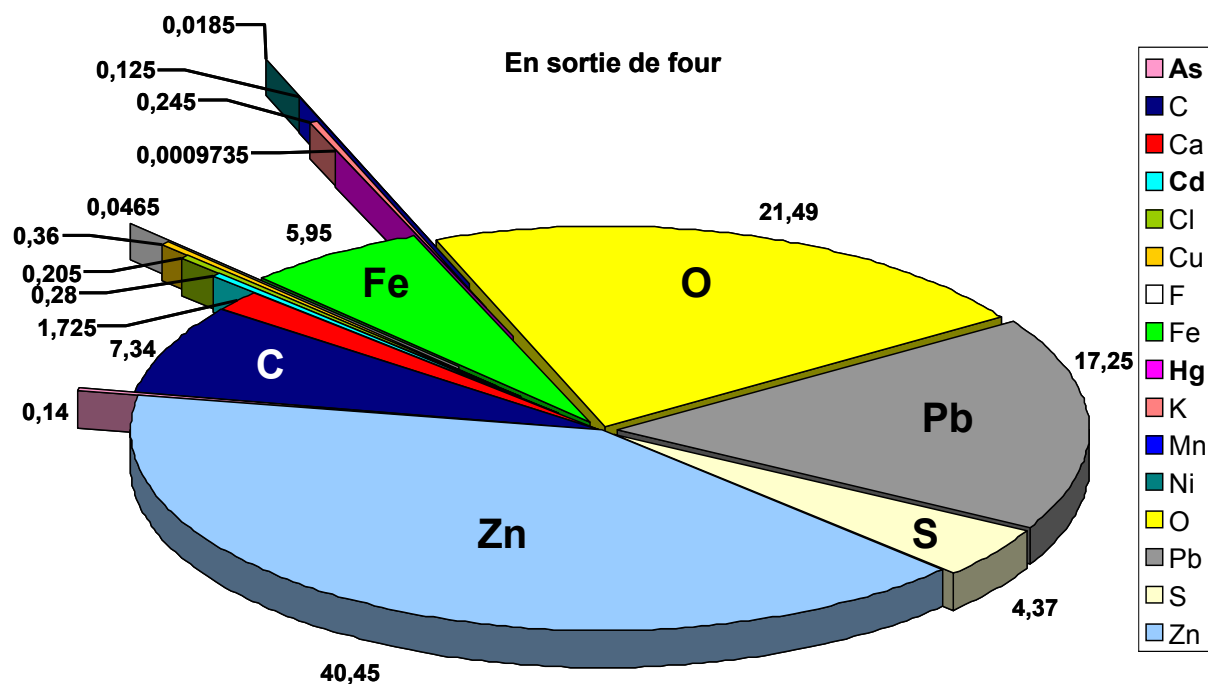


Figure 7. Répartitions élémentaires globales des poussières issues du filtre Vim HF/ Zn. Les valeurs sont données en pourcentages en masse (gramme pour 100 grammes).

La diminution de la quantité de soufre est à remarquer, le carbone issu du coke utilisé dans le procédé est important, de même pour le fer. Les remarques faites précédemment sur le pourcentage massique de l'oxygène restent valables ici ainsi que pour les éléments mineurs.

Quelques éléments de comparaison entre les pourcentages massiques de ces trois séries d'analyses sont présentés ci-après.

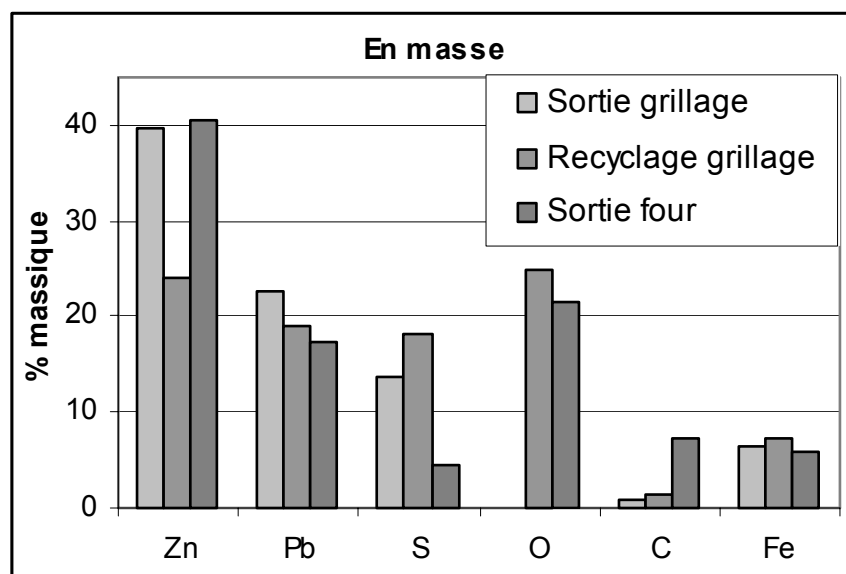


Figure 8. Comparaison des quantités relatives des éléments majeurs aux trois niveaux du process.

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

L'enrichissement en zinc est très avancé au niveau de poussières rejetées dès la sortie du grillage. La contribution en masse du plomb diminue de façon remarquable (environ 8%). Il en va de même pour le soufre qui diminue appréciablement (environ 10%) mais qui, par sa contribution en masse relativement élevée et observée au niveau du recyclage laisse supposer que les minerais recyclés en sortie de grillage sont sous forme de sulfure, d'oxydes et de sulfates, à en juger par la grande quantité d'oxygène observée. Les quantités de fer restent relativement invariables en masse au niveau des trois points de prélèvements et s'avèrent être en proportions non négligeables.

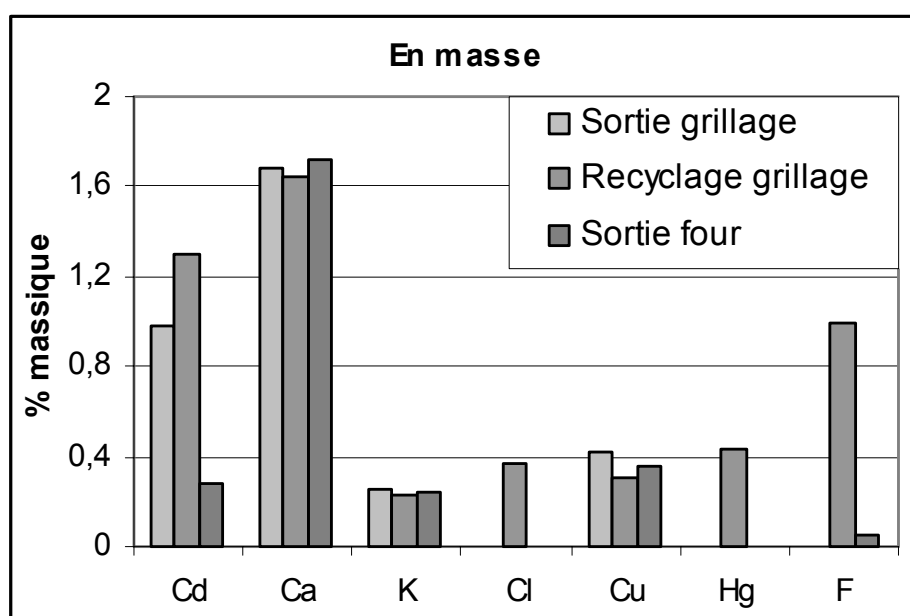


Figure 9. Comparaison des quantités relatives des éléments mineurs aux trois niveaux du process.

En confrontant ces résultats présentant brièvement les éléments qui constituent les échantillons de poussières analysées avec ceux issus de mesures accomplies de façon plus exhaustives et présentées par ailleurs,<sup>30</sup> il se dégage les observations suivantes :

- le plomb et le zinc sont contenus aussi bien dans les poussières émises du côté de l'atelier de fabrication de plomb et de zinc en proportions différentes. Les quantités de soufre observées permettent de pouvoir supposer que le plomb et le zinc sont émis au moins en partie dans les poussières sous la forme de minerais.

### III. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE DES PHOTO-ELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X

#### III.1. Unité de production de plomb

##### III.1.1. Poussières de l'atelier de grillage

Les éléments détectés et analysés par SPX sont inventoriés ci-après ainsi que les photopics ayant été exploités pour les dosages semi-quantitatifs.

| Atome | Orbitale sondée   | Energie de liaison / eV |
|-------|-------------------|-------------------------|
| Mg    | 1s                | 1304,3                  |
| Na    | 1s                | 1071,9                  |
| Zn    | 2p <sub>3/2</sub> | 1021,8                  |
| Fe    | 2p                | 711,2                   |
| O     | 1s                | 532,0                   |
| Cd    | 3d <sub>5/2</sub> | 405,0                   |
| Ca    | 2p                | 348,3                   |
| K     | 2p                | 292,9                   |
| C     | 1s                | 284,9                   |
| S     | 2s                | 232,7                   |
| S     | 2p                | 168,8                   |
| Pb    | 4f <sub>5/2</sub> | 139,2                   |
| Si    | 2p                | 103,2                   |

Tableau 1. Photopics utilisés pour les dosages semi quantitatifs des poussières issues du filtre Lab Vim Vibrair.

Les résultats des calculs effectués sont présentés ci-dessous. Initialement déterminés en pourcentages atomiques, les quantités relatives ont été ramenées en pourcentages massiques afin de permettre une meilleure comparaison aux analyses élémentaires globales présentées dans la partie précédente.

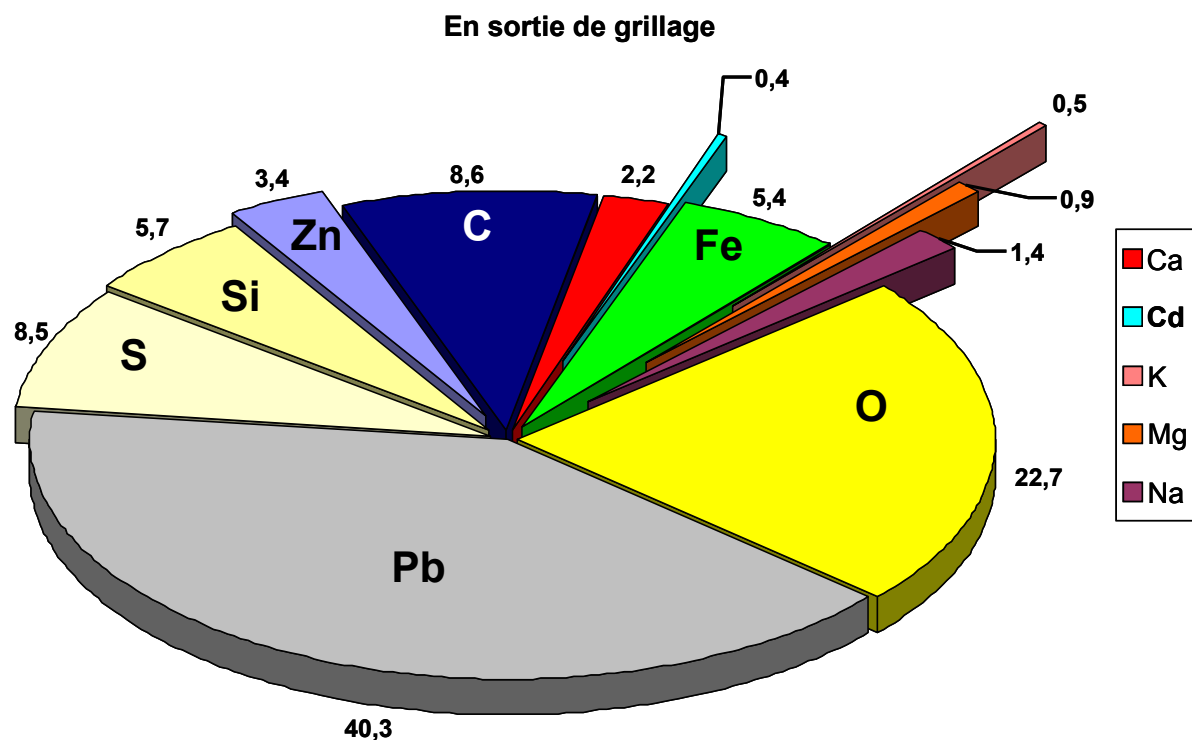


Figure 10. Répartitions élémentaires en surface des poussières issues du filtre Lab Vim Vibrant. Les valeurs sont données en pourcentages en masse (gramme pour 100 grammes).

Des effets de charge importants ont été observés et corrigés (correction sur  $S_{2p}$  de -4.4 eV en énergie de liaison). La raie Auger du zinc fut inexploitable car elle présentait une interférence avec celle de sodium.

Outre le plomb, le zinc, le soufre et l'oxygène, le carbone contribue de façon importante aux espèces présentes en surface des poussières. La présence de cadmium, de magnésium, de potassium et de sodium est remarquable.

### III.1.2. Poussières de l'atelier four

Les éléments détectés et analysés par SPX sont inventoriés ci-après ainsi que les photopics ayant été exploités pour les dosages semi-quantitatifs.

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

| Atome | Orbitale sondée   | Energie de liaison / eV |
|-------|-------------------|-------------------------|
| As    | 2p <sub>3/2</sub> | 1326,1                  |
| Na    | 1s                | 1071,9                  |
| Zn    | 2p <sub>3/2</sub> | 1021,9                  |
| O     | 1s                | 531,7                   |
| Cd    | 3d <sub>5/2</sub> | 405,4                   |
| K     | 2p                | 292,8                   |
| C     | 1s                | 285,2                   |
| S     | 2s                | 232,7                   |
| S     | 2p                | 168,8                   |
| Pb    | 4f <sub>5/2</sub> | 138,8                   |
| Cl    | 2p                | 198,4                   |

Tableau 2. Photopics utilisés pour les dosages semi quantitatifs des poussières issues du filtre Vibrair Nord.

Les résultats du dosage des poussières prélevées sont présentés ci-dessous.

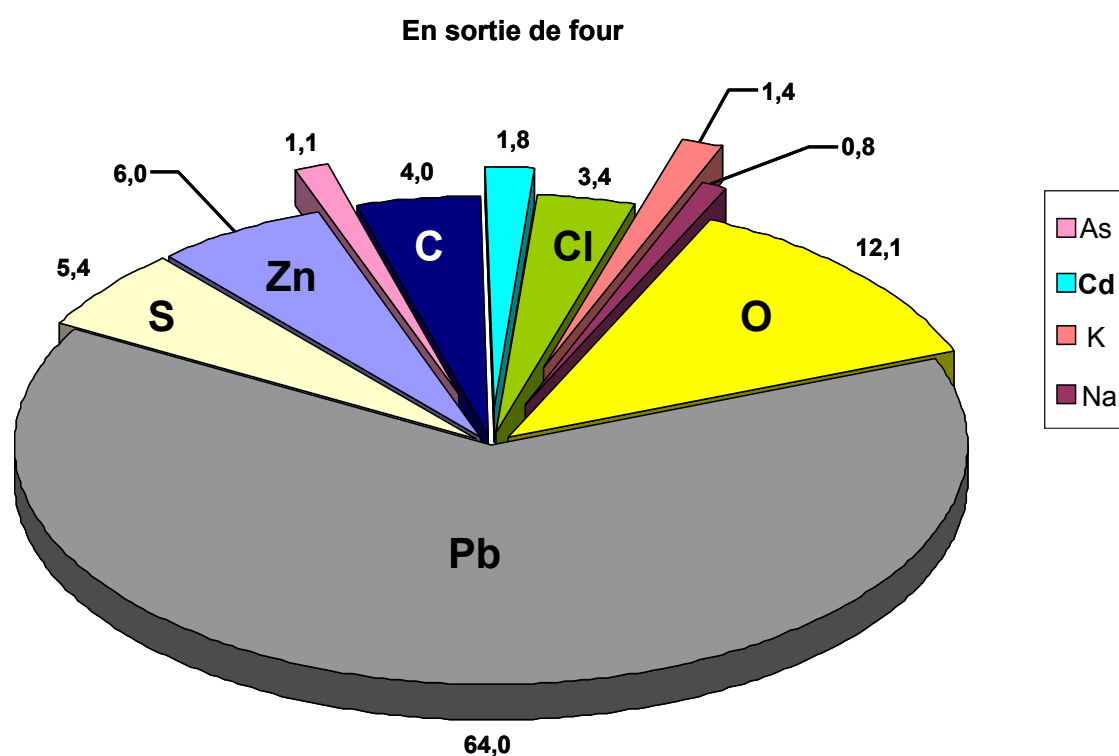


Figure 11. Répartitions élémentaires en surface des poussières issues du filtre Vibrair Nord. Les valeurs sont données en pourcentages en masse (gramme pour 100 grammes).

Le magnésium n'a pas été détecté lors de cette mesure tandis qu'il convient de noter l'apparition d'arsenic.



## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

Les valeurs obtenues après attaque chimique sont représentatives de la composition globale des échantillons alors que les valeurs issues des mesures SPX sont représentatives de la surface des particules.

Quelques éléments de comparaison entre les pourcentages massiques de ces deux premiers dosages semi-quantitatifs sont présentés ci-après.

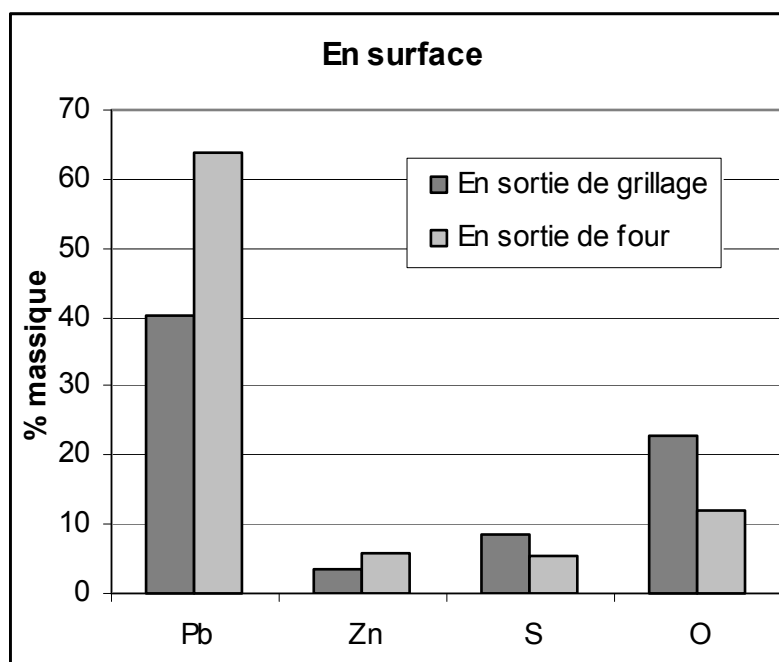


Figure 12. Comparaison des quantités relatives des éléments majeurs aux deux niveaux du process.

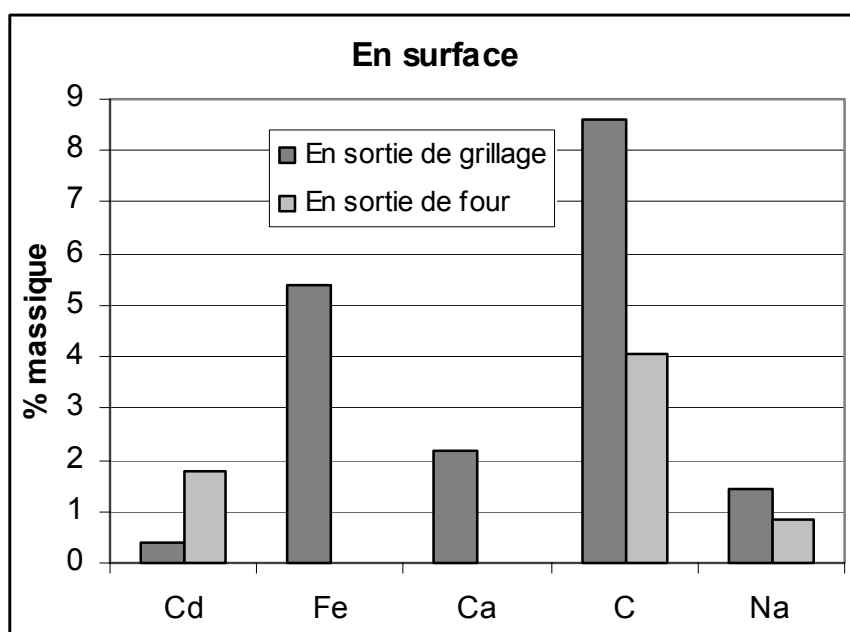


Figure 13. Comparaison des quantités relatives des éléments mineurs aux deux niveaux du process.

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

Les tendances observées ici sont tout à fait comparables à celles observées pour les éléments au sein de la masse des poussières.

### III.2. Unité de production de plomb et de zinc

#### III.2.1. Poussières de l'atelier de grillage (évacuation)

Les éléments détectés et analysés par SPX sont inventoriés ci-après ainsi que les photopics ayant été exploités pour les dosages semi-quantitatifs.

| Atome | Orbitale sondée   | Energie de liaison / eV |
|-------|-------------------|-------------------------|
| Zn    | 2p <sub>3/2</sub> | 1021,6                  |
| Fe    | 2p                | 710,6                   |
| O     | 1s                | 531,5                   |
| Cd    | 3d <sub>5/2</sub> | 405,0                   |
| Ca    | 2p                | 348,2                   |
| K     | 2p                | 293,1                   |
| C     | 1s                | 284,6                   |
| S     | 2s                | 232,5                   |
| Pb    | 4f <sub>5/2</sub> | 138,9                   |

Tableau 3. Photopics utilisés pour les dosages semi quantitatifs des poussières issues du filtre Intensiv Agglo Zinc.

Les résultats du dosage des poussières prélevées sont présentés ci-contre.

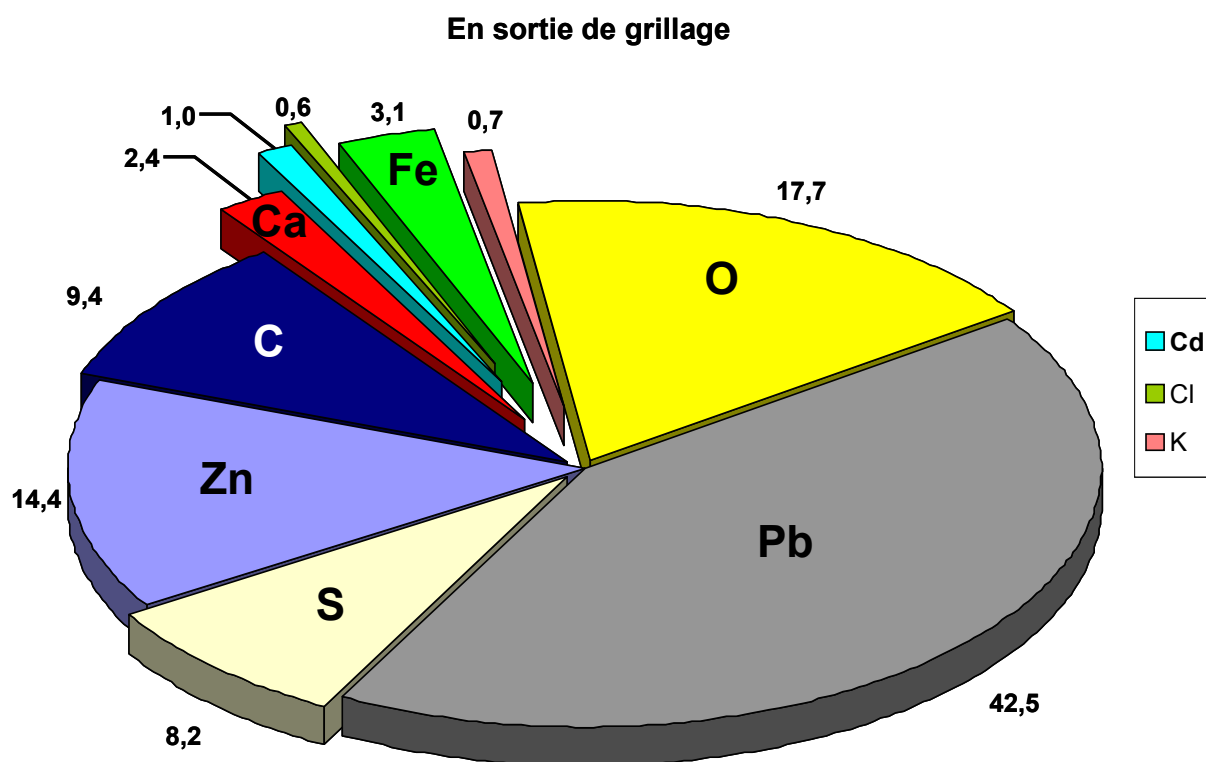


Figure 14. Répartitions élémentaires en surface des poussières issues du filtre Intensiv Agglo Zinc. Les valeurs sont données en pourcentages en masse (gramme pour 100 grammes).

L'observation des photopics des orbitales 2p du zinc (non montrés) permet de constater une dissymétrie ce qui semble indiquer qu'il est sous forme de sulfures et de façon plus importante sous forme de sulfates. Le cadmium semble quant à lui être lié à des sulfures voire des sulfates mais la faiblesse du pic permet difficilement de pouvoir envisager une analyse en décomposition pertinente de son photopic. Le plomb semble davantage présent sous forme de sulfate que sous forme de sulfures (dissymétrie des doublets  $4f_{5/2}$ - $4f_{7/2}$  de Pb).

### III.2.2. Poussières du filtre de l'atelier de grillage (recyclage)

Les éléments détectés et analysés par SPX sont inventoriés ci-après ainsi que les photopics ayant été exploités pour les dosages semi-quantitatifs.

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

| Atome | Orbitale sondée   | Energie de liaison / eV |
|-------|-------------------|-------------------------|
| Zn    | 2p <sub>3/2</sub> | 1022,2                  |
| Fe    | 2p                | 711,1                   |
| F     | 1s                | 685,2                   |
| O     | 1s                | 531,8                   |
| Cd    | 3d <sub>5/2</sub> | 405,0                   |
| Ca    | 2p                | 348,2                   |
| K     | 2p                | 292,9                   |
| C     | 1s                | 284,9                   |
| S     | 2s                | 232,5                   |
| S     | 2p                | 168,8                   |
| Pb    | 4f <sub>5/2</sub> | 139,2                   |
| Cu    | 2p <sub>3/2</sub> | 931,7                   |

Tableau 4. Photopics utilisés pour les dosages semi quantitatifs des poussières issues du filtre Trainer F1.

De forts effets de charge ont nécessité une correction de -5,5 eV en énergie de liaison. Cela est imputable non seulement à la conduction relativement médiocre des poussières mais aussi au fait qu'elles se présentent sous forme pulvérulente.

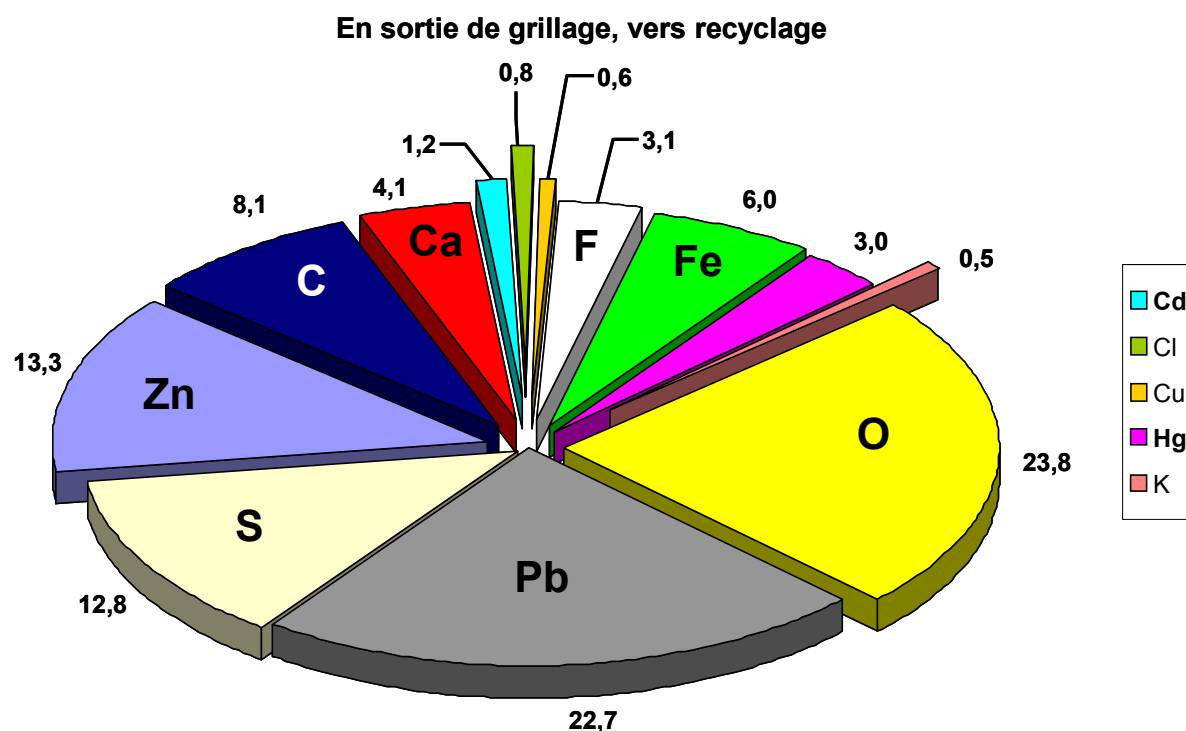


Figure 15. Répartitions élémentaires en surface des poussières issues du filtre Trainer F1. Les valeurs sont données en pourcentages en masse (gramme pour 100 grammes).

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

Pb et Zn présentent le même type de comportement que précédemment mais leurs valences restent difficiles à définir. La variété des composés constituant ces échantillons peuvent justifier cette difficulté. Le carbone est sous forme de carbonate (lié à des atomes d'oxygène) et de carbone graphite (ou coordonné en tout cas avec d'autres atomes de carbone) : des composés organiques aliphatiques sont donc certainement contenus parmi les espèces contenant du carbone.

Quelques observations effectuées sur les intensités des photopics S(2p) permettent de pouvoir évaluer à environ 1/3 la proportion de soufre présents sous la forme de sulfures et à 2/3 le reste des atomes de soufre qui seraient sous forme de sulfates. Cette évaluation grossière est confirmée par les photopics S(2s).

### III.2.3. Poussières du haut-fourneau (atelier four)

Les éléments détectés et analysés par SPX sont inventoriés ci-après ainsi que les photopics ayant été exploités pour les dosages semi-quantitatifs.

| Atome | Orbitale sondée   | Energie de liaison / eV |
|-------|-------------------|-------------------------|
| Zn    | 2p <sub>3/2</sub> | 1025,3                  |
| O     | 1s                | 531,6                   |
| Cd    | 3p <sub>3/2</sub> | 618,7                   |
| Cd    | 3d <sub>5/2</sub> | 405,6                   |
| Ca    | 2p                | 348,3                   |
| K     | 2p                | 293,0                   |
| C     | 1s                | 285,0                   |
| S     | 2p                | 169,0                   |
| Pb    | 4f <sub>5/2</sub> | 139,6                   |
| Cl    | 2p                | 199,4                   |

Tableau 5. Photopics utilisés pour les dosages semi quantitatifs des poussières issues du filtre Vim HF/Zn.

Les résultats du dosage des poussières prélevées sont présentés ci-dessous.

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

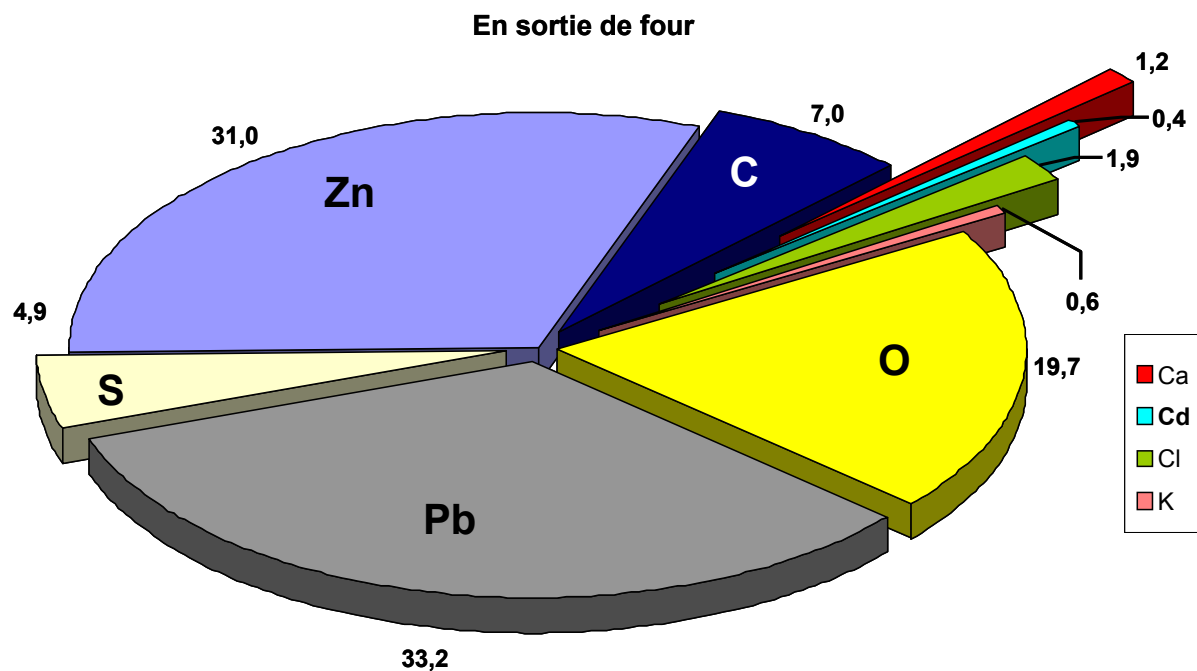


Figure 16. Répartitions élémentaires en surface des poussières issues du filtre Vim HF/Zn. Les valeurs sont données en pourcentages en masse (gramme pour 100 grammes).

L'énergie de liaison du photopic du chlore possède une valeur intermédiaire entre celle d'un chlore d'origine minérale et d'un chlore lié à des atomes de carbone.

Quelques éléments de comparaison entre les pourcentages massiques de ces trois dosages sont présentés ci-après.

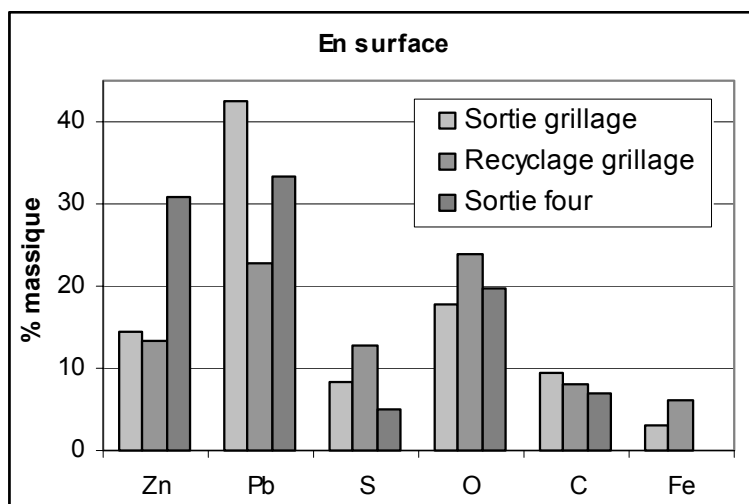


Figure 17. Comparaison des quantités relatives des éléments majeurs aux trois niveaux du process.

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

Le zinc et l'oxygène voient leurs proportions augmenter entre la sortie du grillage et celle du haut-fourneau. La tendance inverse est en revanche observée pour le plomb et le soufre. La diminution en calcium et cadmium est à remarquer entre grillage et réduction.

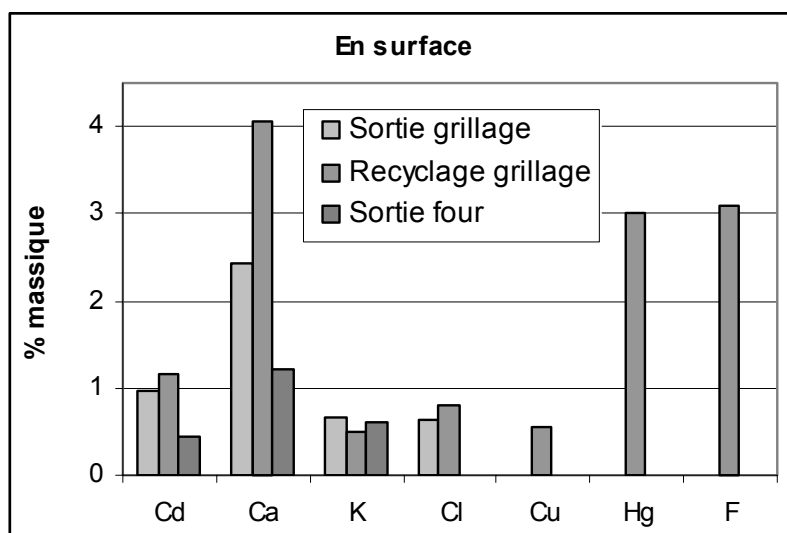


Figure 18. Comparaison des quantités relatives des éléments mineurs aux trois niveaux du process.

Ces analyses par SPX des poussières s'avèrent donc faisables mais elles auraient nécessité davantage de mesures. Les mesures effectuées sont trop peu nombreuses pour obtenir des informations fiables au niveau des déplacements chimiques et pour permettre un plus grand recoupement des différentes données expérimentales. L'application de cette méthode d'analyse est encourageante pour une spéciation moyenne des poussières industrielles.

### III.3. Comparaison de la répartition des éléments en masse et en surface

Les mesures d'analyses élémentaires effectuées après attaque chimique sont représentatives de la totalité de l'échantillon alors que les mesures effectuées par SPX sont représentatives de la surface des particules.

### III.3.1. Unité de production de plomb

#### III.3.1.1. Poussières du filtre de l'atelier de grillage

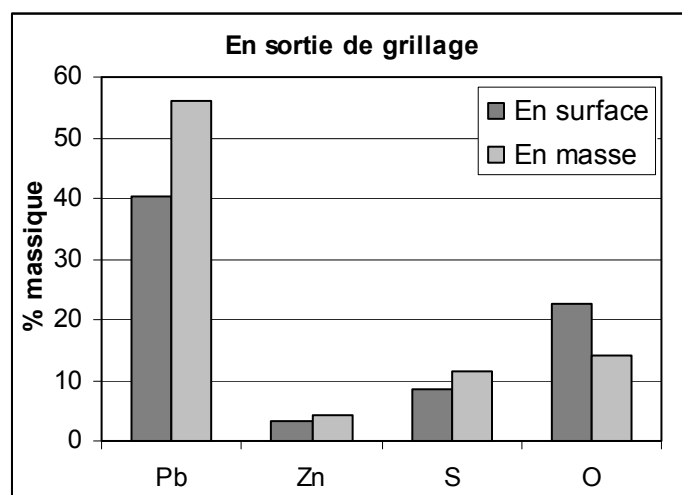


Figure 19. Comparaison des quantités relatives des éléments majeurs respectivement situés en surface et dans la masse en sortie de grillage.

La Figure 19 montre que les éléments majeurs plomb, zinc et soufre sont relativement plus importants en masse qu'en surface. La tendance inverse est constatée pour l'oxygène qui est plus présent à la surface des particules qui est représentative d'une oxydation plus élevée en surface.

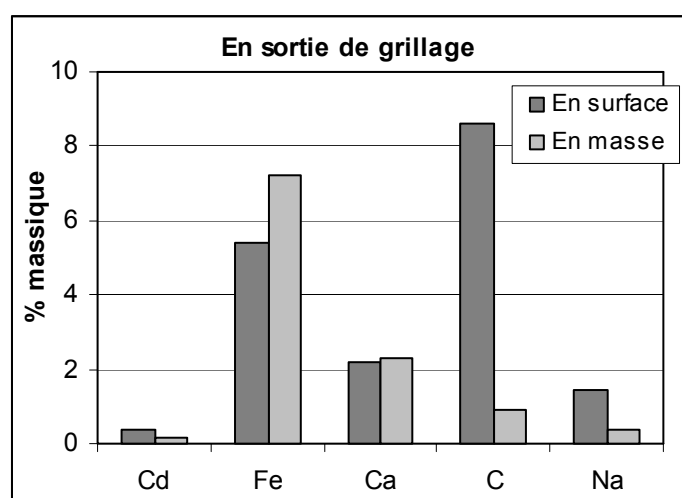


Figure 20. Comparaison des quantités relatives des éléments mineurs respectivement situés en surface et dans la masse en sortie de grillage.



## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

Outre le carbone pour lequel la différence est très marquée, les éléments dont le pourcentage en masse sont parmi les plus faibles montrent une plus grande proportion en surface qu'en masse (cf. Cd et Na, Figure 20).

### III.3.1.2. Poussières de l'atelier four

La Figure 21 confirme les observations faites pour les poussières sortant du grillage.

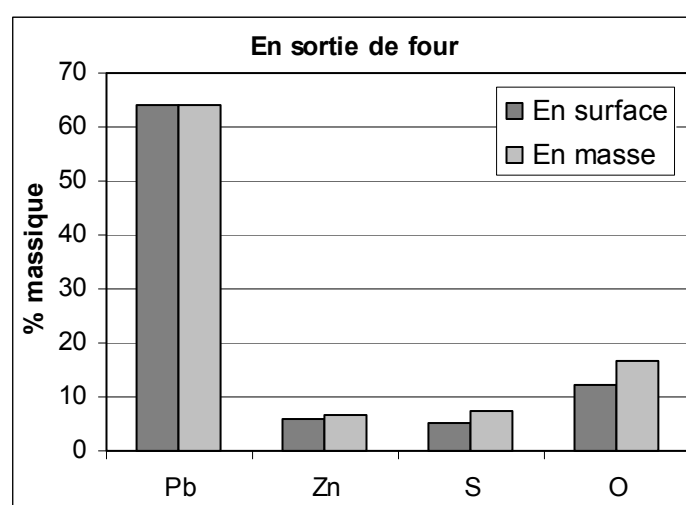


Figure 21. Comparaison des quantités relatives des éléments majeurs respectivement situés en surface et dans la masse en sortie du haut-fourneau.

Une diminution des écarts entre les proportions en surface-en masse est à remarquer. L'oxygène est cette fois plus abondant en masse qu'en surface : une oxydation plus massive des poussières a eu lieu lors de la soumission aux hautes températures imposées par le haut-fourneau. De même que précédemment, les éléments mineurs sont plus abondamment présents en surface que dans la masse avec une proportion relative devenue plus grande en sortie de haut-fourneau.

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

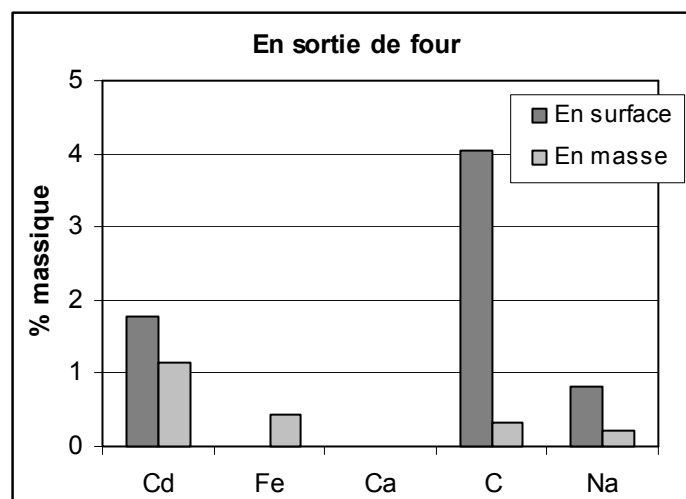


Figure 22. Comparaison des quantités relatives des éléments mineurs respectivement situés en surface et dans la masse en sortie du haut-fourneau.

Ces enrichissements sont dus au changement d'état notamment pour le cadmium et le sodium induit par la température élevée. Ils sont soit sublimés et se condensent en surface des poussières soit à l'état liquide auquel cas ce serait sous forme de gouttelettes qu'ils se condensent. Il en va de même pour l'arsenic (cf. Figure 11).

### III.3.2. Unité de production de plomb et de zinc

#### III.3.2.1. Poussières de l'atelier de grillage (évacuation)

Il est proposé ici de se livrer aux mêmes types de comparaisons que celles proposées dans la partie précédente.

La Figure 23 montre que les éléments majeurs sont plus nombreux que dans le cas de l'atelier de fabrication de plomb et de zinc avec l'apparition du fer parmi les éléments dont les proportions relatives sont importantes en sortie de grillage.

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

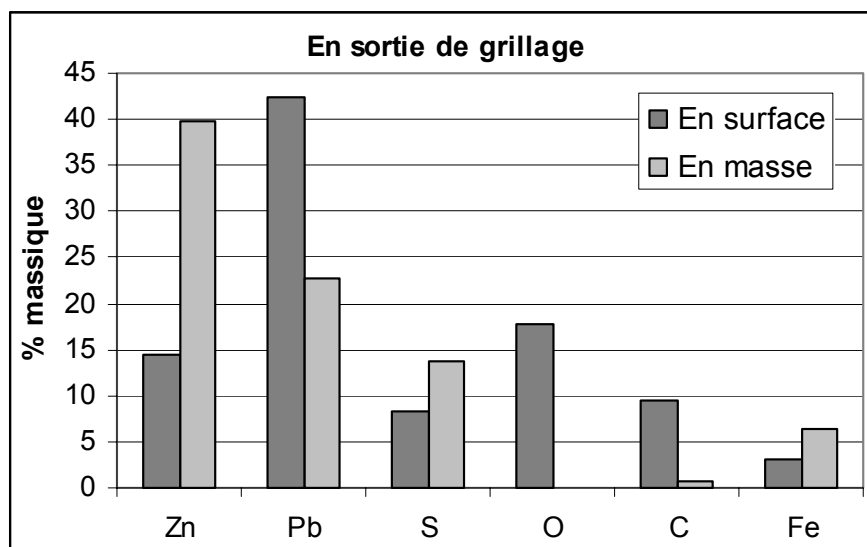


Figure 23. Comparaison des quantités relatives des éléments majeurs respectivement situés en surface et dans la masse en sortie de grillage.

Une proportion relative de plomb supérieure en surface et de zinc au cœur des particules sont les tendances majeures de la comparaison.

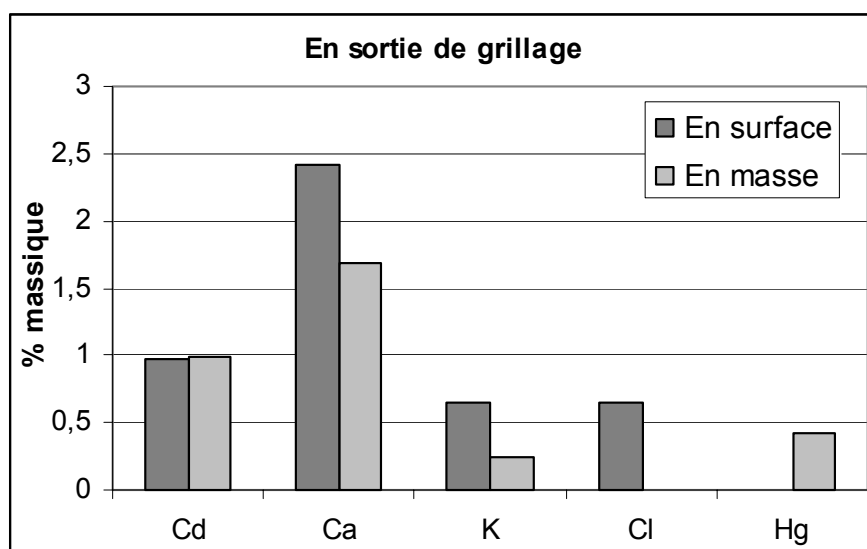


Figure 24. Comparaison des quantités relatives des éléments mineurs respectivement situés en surface et dans la masse en sortie de grillage.

Pour ceux qui sont détectés en SPX, les éléments mineurs sont là encore plus abondants en surface qu'en masse.

### III.3.2.2. Poussières du filtre de l'atelier de grillage (recyclage)

Les figures 25 et 26 proposent des supports de comparaison des masses relatives des différents éléments communément détectés lors des analyses massiques et par SPX.

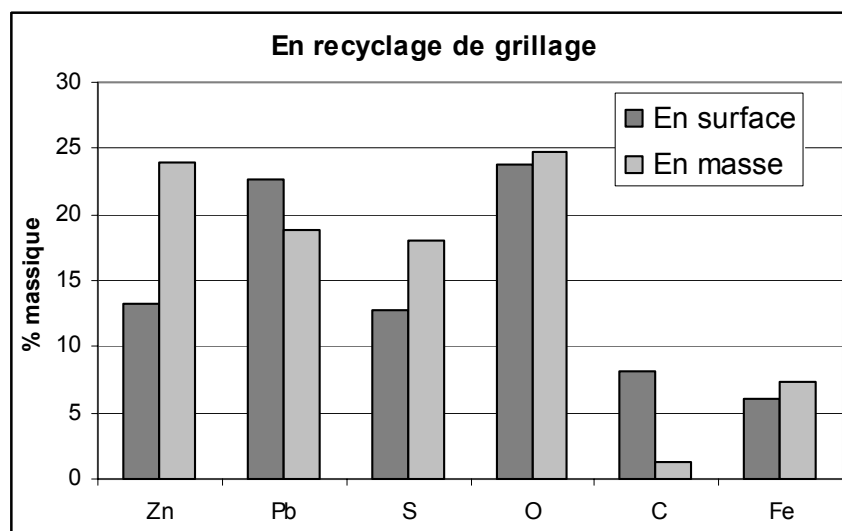


Figure 25. Comparaison des quantités relatives des éléments majeurs respectivement situés en surface et dans la masse des poussières recyclées au grillage.

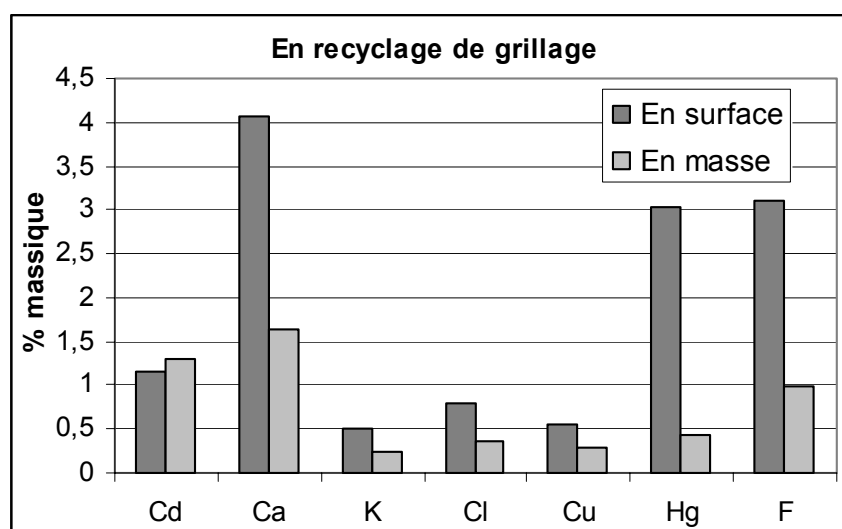


Figure 26. Comparaison des quantités relatives des éléments mineurs respectivement situés en surface et dans la masse des poussières recyclées au grillage.

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

Les principales différences sont la présence de mercure et de fluor en surface des particules. Les poussières recyclées vers le grillage montrent la tendance concernant les éléments mineurs qui est très marquée quant à leur enrichissement respectif en surface. Les éléments mineurs sont probablement là encore condensés après un passage à l'état gazeux ou liquides induit par les hautes températures imposées lors du traitement.

### III.3.2.3. Poussières de l'atelier four

La Figure 27 présente les comparaisons des masses relatives des éléments majeurs au sein de la masse et de la surface des poussières prélevées en sortie du haut-fourneau. Très peu d'éléments mineurs ont cette fois été détectés par SPX. La comparaison de ces rares éléments confirme toutefois la tendance exposée à plusieurs reprises précédemment.

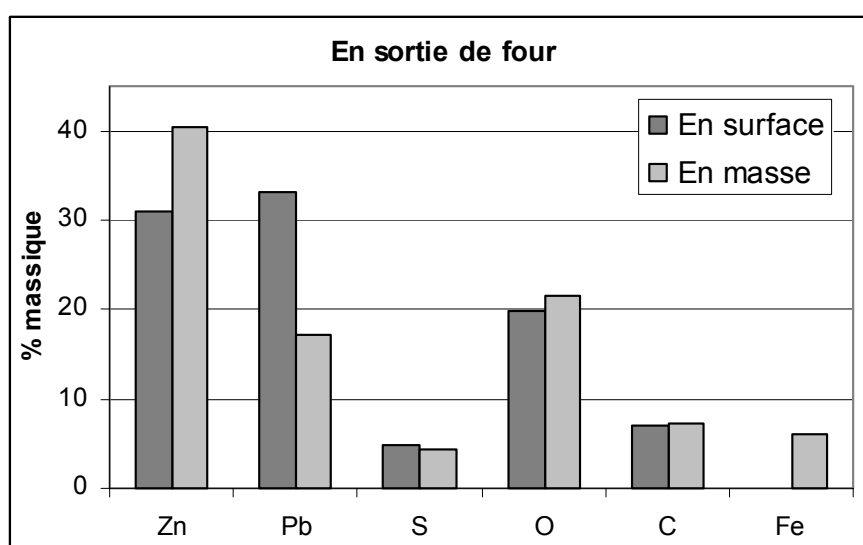


Figure 27. Comparaison des quantités relatives des éléments majeurs respectivement situés en surface et dans la masse en sortie du haut-fourneau.

La Figure 28 qui suit montre à nouveau l'enrichissement en surface des éléments potassium et cadmium avec une inversion de la tendance dans le cas du calcium.

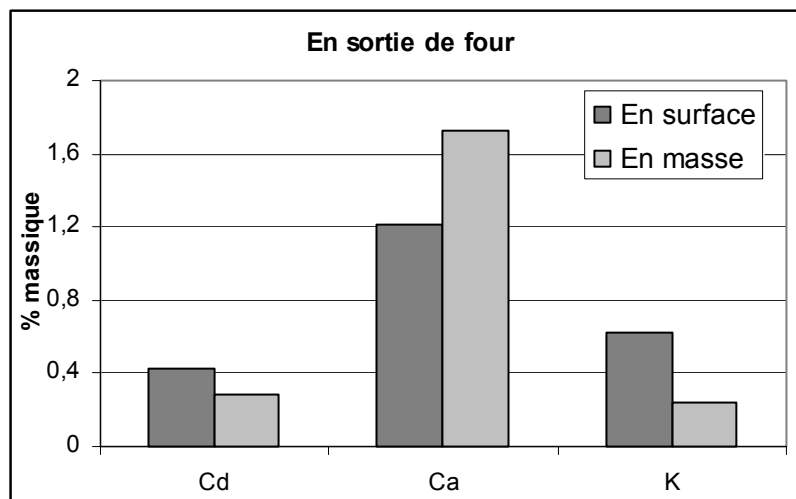


Figure 28. Comparaison des quantités relatives des éléments mineurs respectivement situés en surface et dans la masse en sortie du haut-fourneau.

## IV. ANALYSES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DES POUSSIÈRES DE L'UNITÉ DE FABRICATION DE ZINC

Les analyses par diffraction des rayons X des poussières prélevées sur l'unité de fabrication de plomb ont été présentées dans un travail antérieur.<sup>24</sup> Les phases cristallisées identifiées comportent pour les espèces contenant du plomb, PbS, PbSO<sub>4</sub>, PbO·PbSO<sub>4</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ainsi que Pb métal. Les espèces contenant du zinc sont ZnS et ZnO. Celles contenant du fer sont  $\alpha$ -FeOOH, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et FeS<sub>2</sub>. Enfin, CdS et CdSO<sub>4</sub> ont été mis en évidence en moindres proportions.

Les analyses faites pour l'unité de fabrication de plomb et de zinc des poussières prélevées en sortie de grillage et en recyclage de grillage sont ici rapportées à partir du traitement des résultats de données expérimentales collectées dans le cadre de son travail par F. Suchaud de l'Ecole des Mines de Douai. Les phases très majoritaires identifiées sont présentées ici. En effet, quelques réflexions de très faibles intensités sur les diffractogrammes sont restées non attribuées.

Les phases cristallisées attribuées sont réparties comme suit :

En sortie de grillage (Intensiv Agglo Zn) : ZnS, ZnO, PbS, PbSO<sub>4</sub>, FeS, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

En recyclage de grillage (Trainer F1) : ZnS, PbS, PbSO<sub>4</sub>, FeS.

## V. MICROANALYSES ET IMAGERIES DES ELEMENTS

Des cartographies d'éléments ont déjà été réalisées par microscopie électronique à balayage et analyse des rayons X par dispersion en énergies (EDS) sur les poussières prélevées sur les filtres de l'atelier de production de plomb (Vim Lab Vibrair et Vibrair Nord). Elles ont été présentées dans des travaux antérieurs.<sup>24, 31</sup> La technique d'analyse utilisée ici est l'analyse des rayons X par dispersion en longueurs d'onde (WDS).

### V.1. Poussières de l'atelier grillage (évacuation)

Les éléments Fe, S, Pb, Zn, Cd, Ca et K contenus dans des poussières prélevées en sortie de grillage sont cartographiés sur la Planche 1. Les dimensions de la zone balayée lors de l'analyse sont  $120 \times 120 \mu\text{m}^2$ .

Soufre, plomb et zinc sont abondamment présents ainsi que du fer et du calcium en quantités moins importantes. Le plomb et le zinc sont associés avec le soufre au niveau de nombreuses particules. Il importe en outre de remarquer que les répartitions du fer et du zinc sont analogues et témoignent d'une présence conjointe de ces deux éléments au niveau de nombreuses particules. Le soufre, élément abondamment présent sur l'ensemble des particules analysées sur cet échantillon permet de pouvoir supposer que les particules sont des sulfures ou des sulfates, de plomb et de zinc. En ce qui concerne les particules contenant du zinc, les répartitions spatiales coïncidentes entre Zn et S indiquent qu'elles seraient des minerais de type sphalérite ((Zn,Fe)S, structure cubique de type diamant,  $T_d^2$ ) ou de type wurtzite ((Zn,Fe)S, structure hexagonale,  $C_{6v}^4$ ).<sup>32</sup> A noter aussi la présence de cadmium en quantités minoritaires au niveau de certaines particules et associé au soufre d'une part, au plomb et/ou au zinc d'autre part. La caractéristique principale des poussières est l'extrême dispersion et la pulvérulence.

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

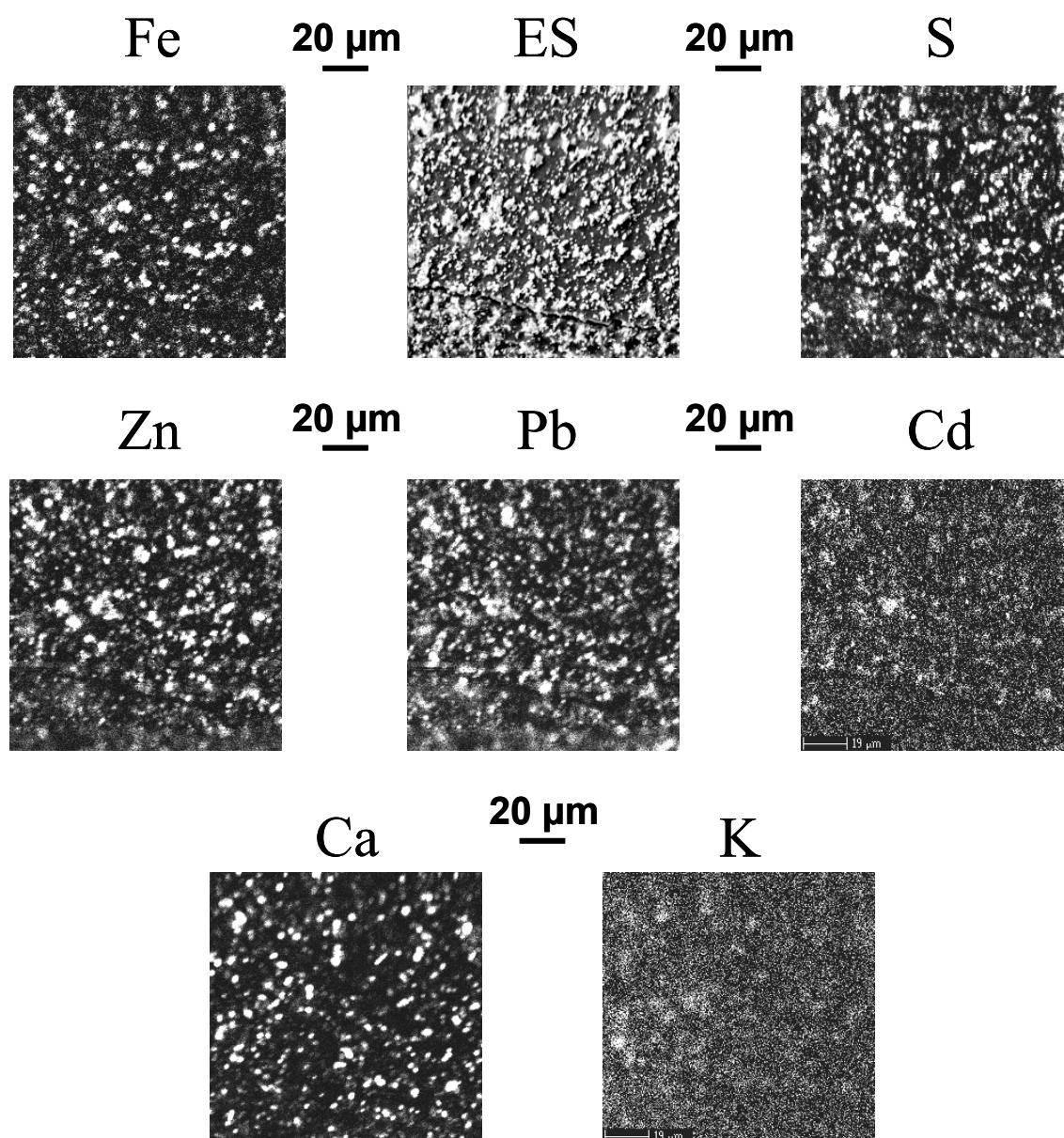


Planche 1. Répartitions spatiales élémentaires de poussières du filtre Intensiv Agglo Zn (sortie de grillage). ES signale l'image réalisée à partir des Electrons Secondaires (cartographie située au milieu du premier alignement d'images, en haut).



## V.2. Poussières de l'atelier de grillage (recyclage)

Les éléments Al, C, Ca, Cd, Fe, O, Pb, S, Si et Zn constituant des poussières prélevées en sortie de grillage sont cartographiés sur la Planche 2. Les dimensions de la zone balayée lors de l'analyse sont :  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . Une étude de corrélation systématique n'a pas été entreprise.

Pour des besoins techniques, les poussières sont recouvertes d'une fine couche de carbone (quelques dizaines d'angströms) avant analyse. La répartition spatiale du carbone constitue une sorte de « négatif » de l'image des poussières. En effet, les pics d'émission de la raie  $K_\alpha$  du carbone auront une intensité intégrée relativement moins grande lorsque ceux-ci rencontrent les particules que lorsqu'ils interagissent avec le substrat qui contient du carbone.

L'observation globale des différentes cartographies présentées dans la Planche 2 montre que les amas dispersés à la surface du substrat sont très hétérogènes et qu'ils sont constitués de particules accolées avec une taille qui peut être inférieure à la résolution spatiale de l'appareil ( $\sim 1\mu\text{m}$ ).

Zinc, plomb et soufre constituent les éléments majoritairement présents sur l'ensemble des particules analysées. L'observation de la présence de soufre avec ces deux éléments métalliques ainsi que le fait que l'oxygène soit présent en moins grandes quantités montrent que les poussières recyclées vers le grillage sont sous forme de particules de minerais apparemment peu ou pas transformés ayant pu s'envoler par leur faible taille et sous l'effet de l'atmosphère à haute température pour être directement aspirées dans les tuyères.

Là encore, le cadmium reste associé à ces deux métaux de façons très dispersée et diffuse. Le fer est globalement associé au soufre et/ou à l'oxygène, plus rarement au zinc et au plomb.

La répartition spatiale de l'aluminium montre que cet élément est présent au niveau de particules où le silicium, l'oxygène et le calcium sont aussi présents. L'intensité du signal reste globalement faible et permet de supposer qu'il est présent en quantités faibles tout en notant que des étalons n'étant pas utilisés, les intensités sont approximatives.

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

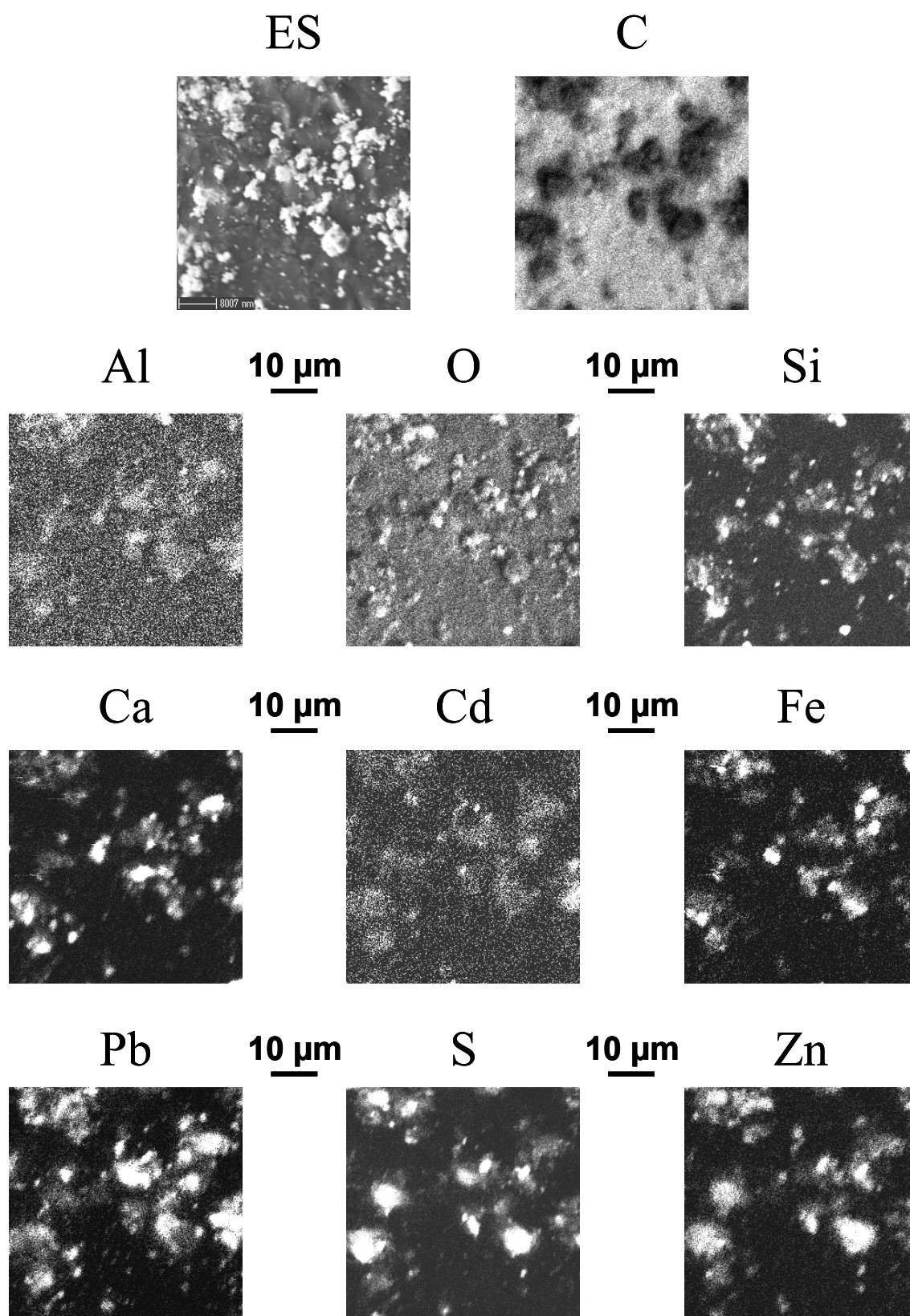


Planche 2. Répartitions spatiales élémentaires de poussières du filtre Trainer F1 (recyclage de grillage). ES signale l'image réalisée à partir des Electrons Secondaires (cartographie située en haut à gauche).

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

---

L'aluminium, semble donc être présent sous forme d'alumino-silicates voire de phyllosilicates.<sup>33</sup> La présence conjointe de ces trois éléments au niveau de toutes les particules permet d'exclure que l'aluminium soit présent sous forme d'alumine (oxyde d'aluminium de structure corindon).

Le silicium présent au sein des particules dépourvues d'aluminium est associé à l'oxygène : il est donc apparemment présent sous forme d'oxydes de silicium de type quartz ( $\text{SiO}_2$ ).

Des associations entre Zn et S paraissent relativement évidentes tandis que les associations entre Pb et S sont moins évidentes. Par contre, des associations Pb et C sont visibles mais cela ne prouve pas forcément la présence de composés constitués de plomb et de carbone.

Les cartographies élémentaires ne peuvent à elles seules permettre une spéciation des éléments au niveau de l'amas ou de la particule.

## **VI. MICROANALYSES MOLECULAIRES PAR MICROSCOPTEOMETRIE RAMAN**

Il a été démontré par DRX dans un travail antérieur que les métaux en suspension dans l'atmosphère avoisinant une fonderie de plomb et de zinc proviennent principalement des minerais stockés à l'extérieur et soumis aux envolées par les vents.<sup>2</sup>

Il apparaît dès lors important de connaître les composés contenus dans les poussières fines des minerais et des déchets stockés à l'extérieur, dans l'enceinte de l'usine. Cette partie du chapitre IV concerne exclusivement les analyses par microspectrométrie Raman. Le traitement des données expérimentales a été opéré à l'aide de la méthode SIMPLISMA présentée dans le chapitre II pour obtenir les spectres caractéristiques et les cartographies moléculaires correspondantes. Les analyses présentées dans cette partie tendent à être représentatives des particules fréquemment rencontrées pour chacun des types de prélèvement considéré et sont tirées d'un grand nombre de données enregistrées tout au long de ce travail. Les analyses de minerais puis de déchets et enfin des poussières émises par l'usine seront respectivement présentées.

### **VI.1. Les minerais**

#### **VI.1.1. Minerai mixte bolivien**

Comme tous les minerais contenant dans leur appellation l'adjectif « mixte », ce minerai est la matière première utilisée pour la fabrication du plomb et du zinc d'oeuvre. Le résultat d'une expérience d'imagerie menée sur quelques particules représentatives de ce minerai est présenté ci-après sur la Planche 3. La zone d'analyse a pour dimensions  $164 \times 101 \mu\text{m}^2$ . 58×34 spectres ont été enregistrés avec les paramètres instrumentaux suivants : 2 accumulations, 15 s, spectromètre centré sur  $620 \text{ cm}^{-1}$ , filtre de densité 1 (0,7 mW), objectif 80× à longue distance de travail, ouverture de la fente :  $180 \mu\text{m}$  ; ouverture du trou confocal :  $800 \mu\text{m}$ .

# Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

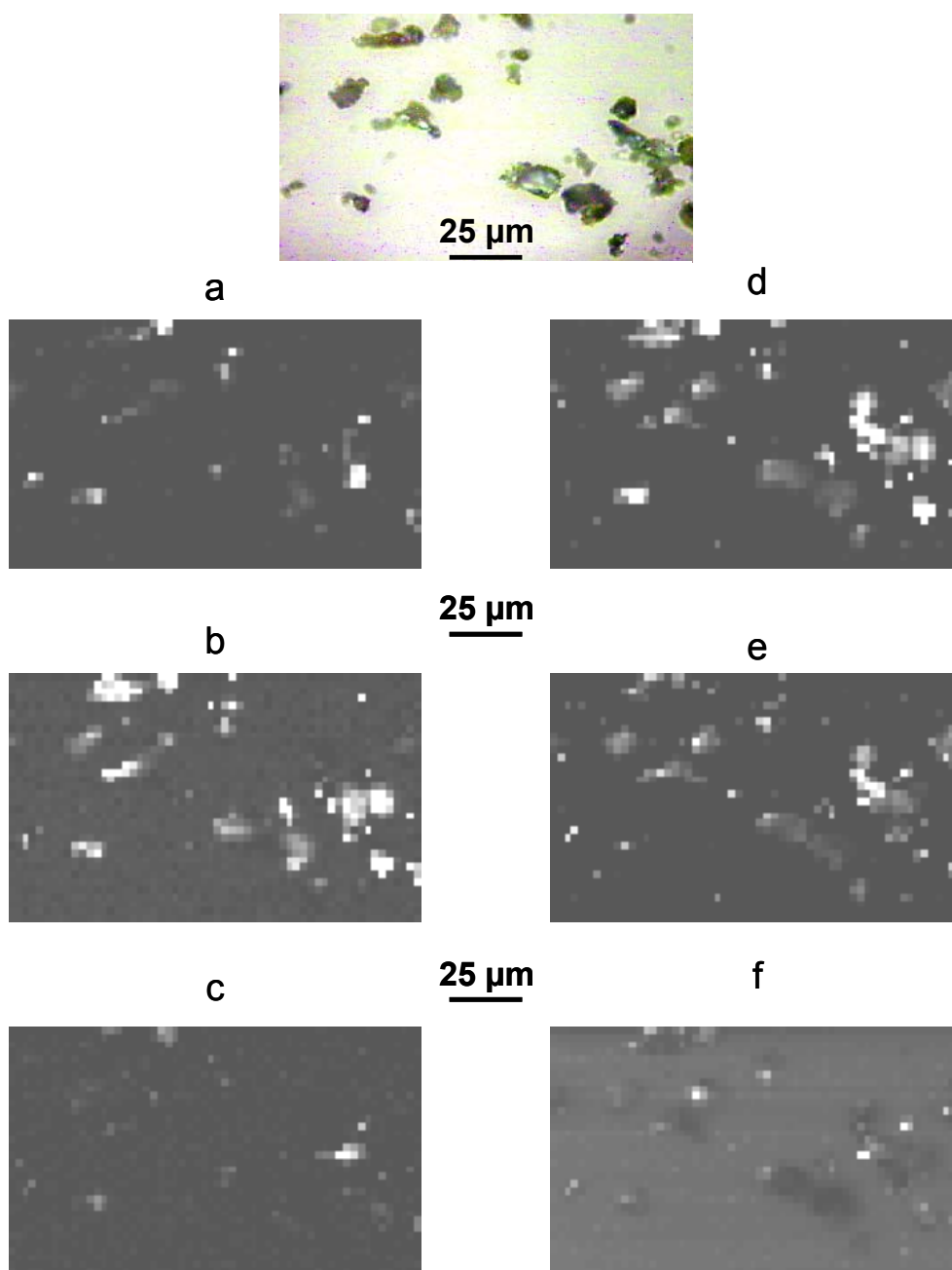


Planche 3. En haut : image vidéo des particules analysées. Cartographies des contributions des spectres Raman des constituants du mélange, résolus par la méthode SIMPLISMA modifiée. Les spectres correspondants sont respectivement présentés ci-contre (Planche 4).

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

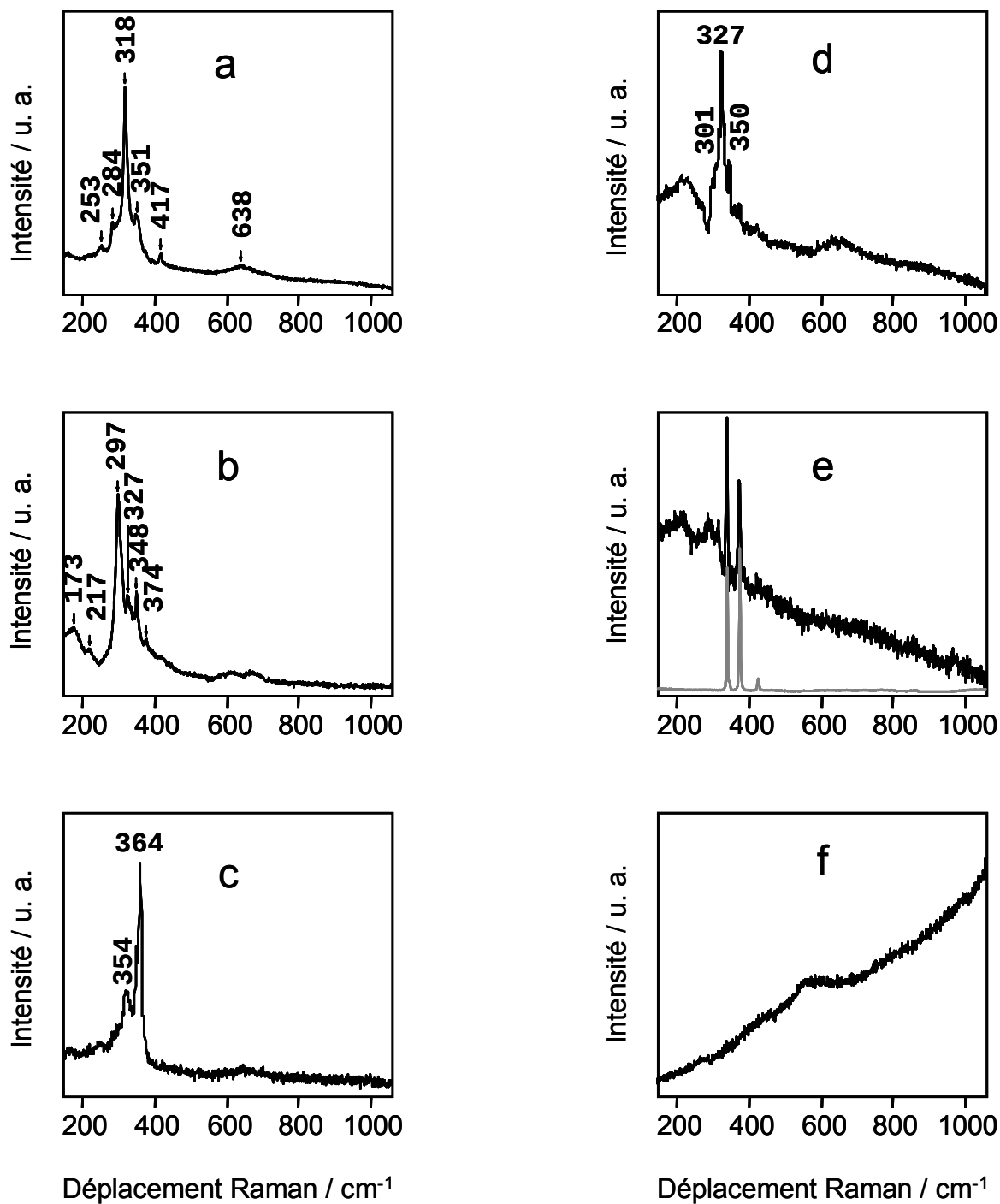


Planche 4. Spectres Raman résolus par la méthode SIMPLISMA modifiée. La numérotation des spectres correspond à celle donnée pour leurs contributions respectives cartographiées ci-contre (Planche 3). a) à d) wurtzite (Zn,Fe)S ; e) en gris : spectre de référence de pyrite (FeS<sub>2</sub>, cubique); f) spectre de la lame de microscope.

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

---

Six spectres ont été résolus par la méthode SIMPLISMA (Planche 4). Le résidu obtenu à la fin de cette résolution vaut  $RRSSQ = 5,7\%$ . Le spectre f de la Planche 4 correspond au spectre obtenu en focalisant le laser sur la surface d'une lame de microscope propre utilisée comme support. Les autres spectres (a à e) sont des spectres de minerais de sulfure de zinc et/ou de fer. Le spectre b présente la signature Raman de la würtzite, sulfure de zinc de structure hexagonale, de groupe d'espace  $C_{6v}^4$ . Comme cela a été souligné dans la première partie du chapitre III, des effets d'orientation sont notables car les spectres a, c et d sont vraisemblablement des spectres du même composé qui rendent compte d'effets d'orientation des particules. Les répartitions spatiales a, c et d de la Planche 3 associées à ces différents spectres montrent en effet que ces spectres sont répartis sur l'ensemble des particules représentées sur l'image b. De plus, il faut remarquer que ces minerais de sulfures de zinc renferment aussi du fer au sein de leur réseau. Le spectre e est présenté et comparé avec celui d'un spectre de référence de pyrite ( $FeS_2$ , structure cubique,  $T_h^6$ ). Il semble que ce spectre peut être considéré comme le spectre de pyrite surmontant un fond lié à la structure de la würtzite.<sup>32</sup> Le rapport signal sur bruit de ce spectre assez élevé est dû au fait que ce spectre a été extrait des données où les intensités des raies de pyrite sont très faibles et n'auraient pu être facilement discernées par la simple observation des spectres. D'où la difficulté de parvenir à extraire un spectre de pyrite sans fond spectral. Force est pourtant de constater que ce spectre semble est bien celui de la pyrite étant donné que les déplacements Raman observés sont fidèlement reproduits par rapport au spectre de référence enregistré : non seulement le mode  $E_g$ , observé ici à  $340\text{ cm}^{-1}$  et le mode  $A_g$  à  $375\text{ cm}^{-1}$  apparaissent clairement. Le mode  $F_g$  discernable du fond spectral à  $427\text{ cm}^{-1}$ .<sup>34, 35</sup>

Ce premier exemple montre la complexité de la composition d'un minerai apparemment constitué de seulement trois éléments différents mais dont les rapports de quantités relatives fer sur zinc engendrent des variations au niveau des spectres Raman.<sup>36</sup>

### VI.1.2. Minerai mixte BMS

Le résultat d'une expérience d'imagerie menée sur quelques particules représentatives d'un autre minerai mixte est présenté ci-après sur la Planche 5. La zone d'analyse a pour dimensions  $26,4 \times 26,3 \mu\text{m}^2$ .  $26 \times 26$  spectres ont été enregistrés avec les paramètres instrumentaux suivants : 2 accumulations, 5 s, spectromètre centré sur  $620 \text{ cm}^{-1}$ , filtre de densité 0,3 (4 mW), objectif  $100\times$  à longue distance de travail, ouverture de la fente :  $180 \mu\text{m}$  ; ouverture du trou confocal :  $800 \mu\text{m}$ .

Neuf spectres ont été résolus par la méthode SIMPLISMA (Planche 6, plus un spectre de fond non présenté). Le résidu obtenu à la fin de cette résolution est  $\text{RRSSQ} = 3,0\%$ . Le spectre a de la Planche 6 correspond au spectre obtenu en focalisant le laser sur la surface d'une lame de microscope propre utilisée comme support. Les spectres b, e, g et h sont attribués à des minerais de sulfure de zinc contenant du fer (cf. cas précédent). Les spectres b et g correspondent au spectre de würtzite ( $\text{ZnS}$ , hexagonal). Les spectres e et h sont attribués à la sphalérite qui est la structure cubique type blende du sulfure de zinc. Ce composé voit son spectre fortement influencé par la présence à différents taux d'atomes de fer au sein de son réseau. ceci a pour conséquence de rendre la distinction entre les spectres Raman de la würtzite et la sphalérite relativement difficile. Les modes de la sphalérite naturelle (marmatite) varient très fortement dès que le pourcentage de substitution de fer au zinc dépasse 5% environ.<sup>36</sup> La würtzite qui possède une structure hexagonale peut être vue comme dérivant d'une sphalérite distordue.<sup>32</sup> Il s'ensuit que ces deux structures présentent des spectres comportant plus de raies que les deux attendues d'après la théorie des groupes. Ces raies supplémentaires proviennent de la présence du fer. Ainsi vingt-deux raies Raman ont-elles été observées à partir de sphalérite naturelle.<sup>37</sup>



## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

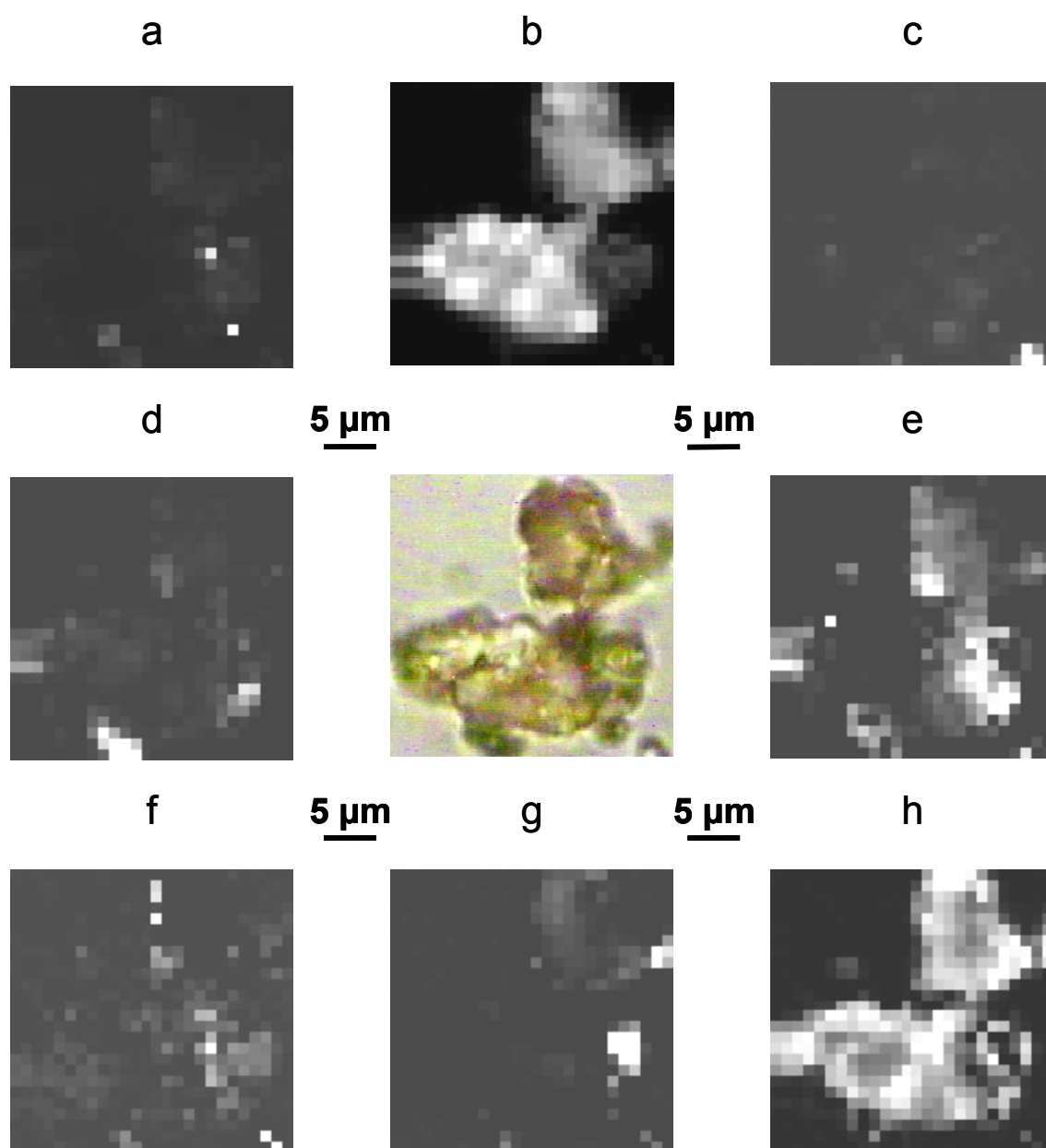


Planche 5. Au centre : image vidéo des particules analysées. Cartographies des contributions des spectres Raman des constituants du mélange, résolus par la méthode SIMPLISMA modifiée. Les spectres correspondants sont respectivement présentés ci-contre (Planche 6).

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

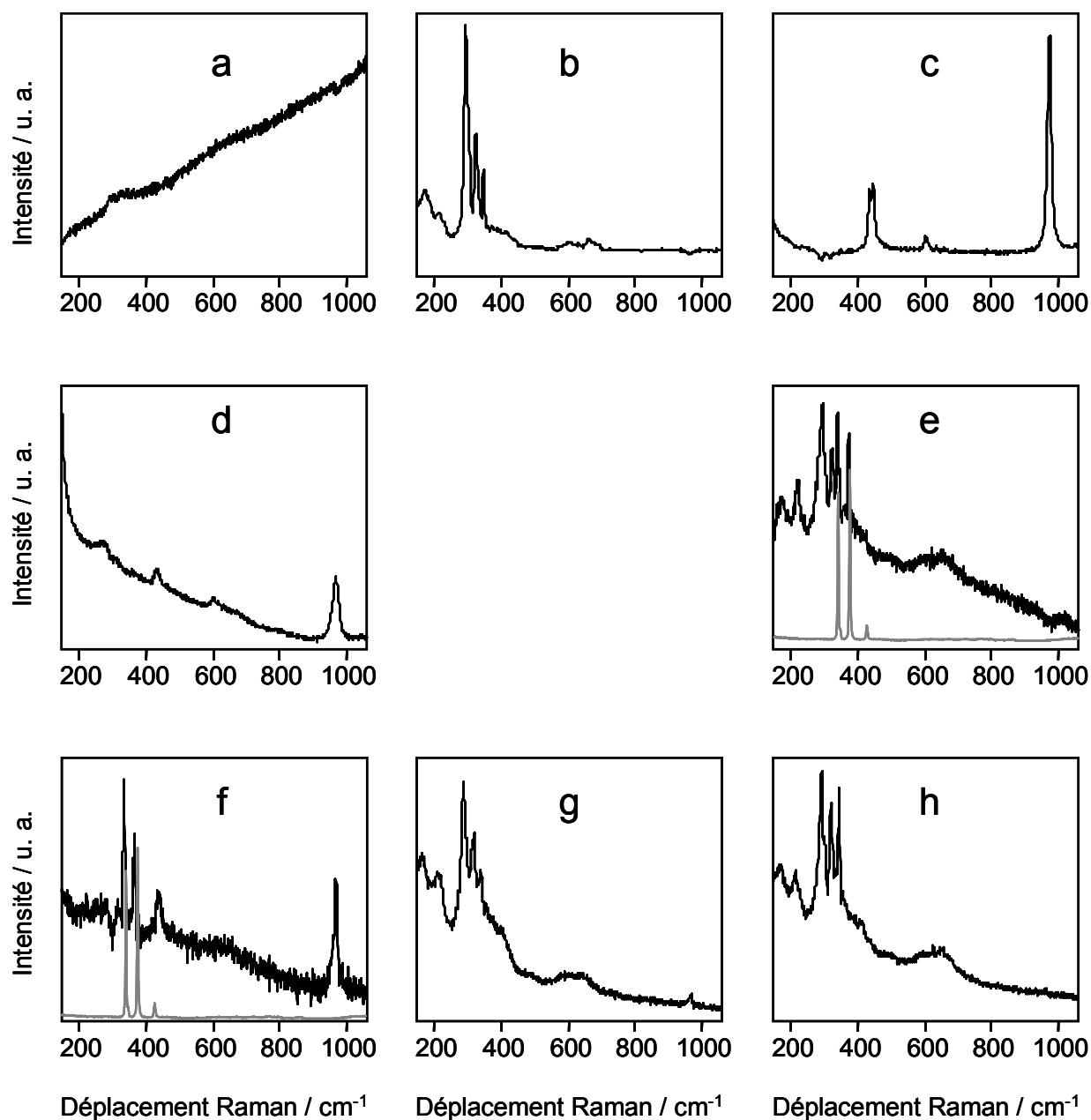


Planche 6. Spectres Raman résolus par la méthode SIMPLISMA modifiée. La numérotation des spectres correspond à celle donnée pour leurs contributions respectives cartographiées ci-contre (Planche 5). a) spectre de la lame de microscope b), g) sphalérite ( $\text{Zn,FeS}$ ) ; c)  $\text{PbSO}_4$  ; d) oxosulfate de plomb formé suite à la photooxydation de  $\text{PbS}$  par le laser ; e), h) würtzite ( $\text{Zn,FeS}$ ) ; en gris(e et f) : spectre de référence de pyrite ( $\text{FeS}_2$ , cubique) ; f) spectre de type pyrite.

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

---

Les répartitions spatiales e et h (würtzite) de la Planche 5 montrent une certaine complémentarité vis-à-vis des images b et g (sphalérite) et sont le reflet d'effets d'orientation et de cristallinité des particules. Ces deux couples de spectres présentent en outre des intensités assez marquées qui pourraient être attribuées à des vibrations dues au sulfure de fer de type pyrite. Ces spectres ont été attribués à la sphalérite qui est isostructurale de la pyrite. Le spectre g et son image peuvent être associés au même spectre que le spectre b mais avec des largeurs de raies plus grandes.

Le spectre d correspond à des oxosulfates de plomb générés par la photooxydation contrôlée de la galène (PbS) par le laser d'excitation. Du sulfate de plomb (PbSO<sub>4</sub>, anglésite) est mis évidence dans des conditions non destructives par le spectre c. Il convient enfin de signaler l'association d'un spectre de sulfure de fer présentant les caractéristiques de la pyrite à une raie de vibration symétrique du groupement sulfate qui proviendrait des espèces plombées (comparer les images d et f de la Planche 5).

L'analyse des cinq minerais révèle qu'ils sont majoritairement des sulfures de fer, de plomb et de zinc. Les sulfures de fer purs apparaissent principalement sous forme de pyrite, FeS<sub>2</sub>. La variété allotropique possédant une structure orthorhombique appelée marcassite n'a en revanche jamais été observée dans les minerais. Le minerai de plomb PbS, PbSO<sub>4</sub> a été difficile à mettre en évidence (cf. II du chapitre III) et peut être associé à de la pyrite. Le sulfure de zinc est observé sous forme de sphalérite et de würtzite presque toujours associées à du sulfure de fer dans des composés de type marmatite. Des espèces minérales (quartz ou calcite notamment) n'ont été observées que très rarement.

## **VI.2. Les déchets et agents fondants**

### **VI.2.1. Battitures**

Le résultat d'une expérience d'imagerie menée sur quelques particules issues du prélèvement sur un stock appelé « Battitures » et représentatives des déchets recyclables est présenté ci-après sur la Planche 7. La zone d'analyse a pour dimensions  $90,3 \times 108,4 \mu\text{m}^2$ . 46×54 spectres ont été enregistrés avec les paramètres instrumentaux suivants : 2 accumulations, 10 s, spectromètre centré sur  $620 \text{ cm}^{-1}$ , filtre de densité 1 (0,7 mW), objectif 80× à longue distance de travail, ouverture de la fente :  $180 \mu\text{m}$  ; ouverture du trou confocal :  $800 \mu\text{m}$ .

Les particules analysées sont constituées essentiellement d'oxydes de fer. Neuf spectres ont été résolus par la méthode SIMPLISMA (Planche 8, spectres de lignes de base non présentés). Le résidu obtenu à la fin de cette résolution est  $\text{RRSSQ} = 2,4\%$ . Le spectre a) de la Planche 8 correspond à une espèce fluorescente non attribuée. Les spectres e et f ainsi que leur répartition spatiale permettent de localiser les particules de sulfate de plomb et de sulfate de calcium dihydraté (gypse) respectivement.

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

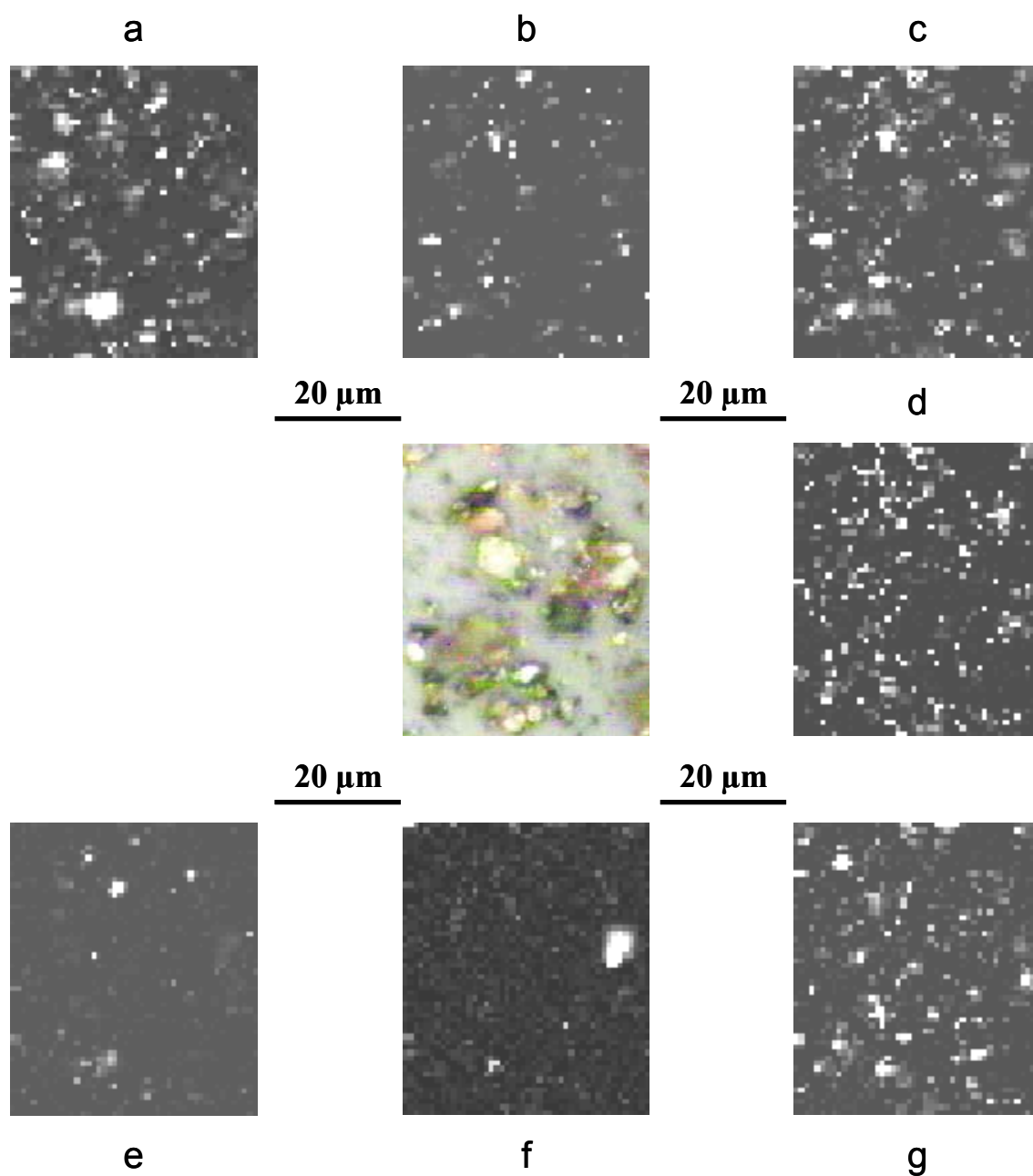


Planche 7. Au milieu : image vidéo des particules analysées. Cartographies des contributions des spectres Raman des constituants du mélange, résolus par la méthode SIMPLISMA modifiée. Les spectres correspondants sont respectivement présentés ci-contre (Planche 8).

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

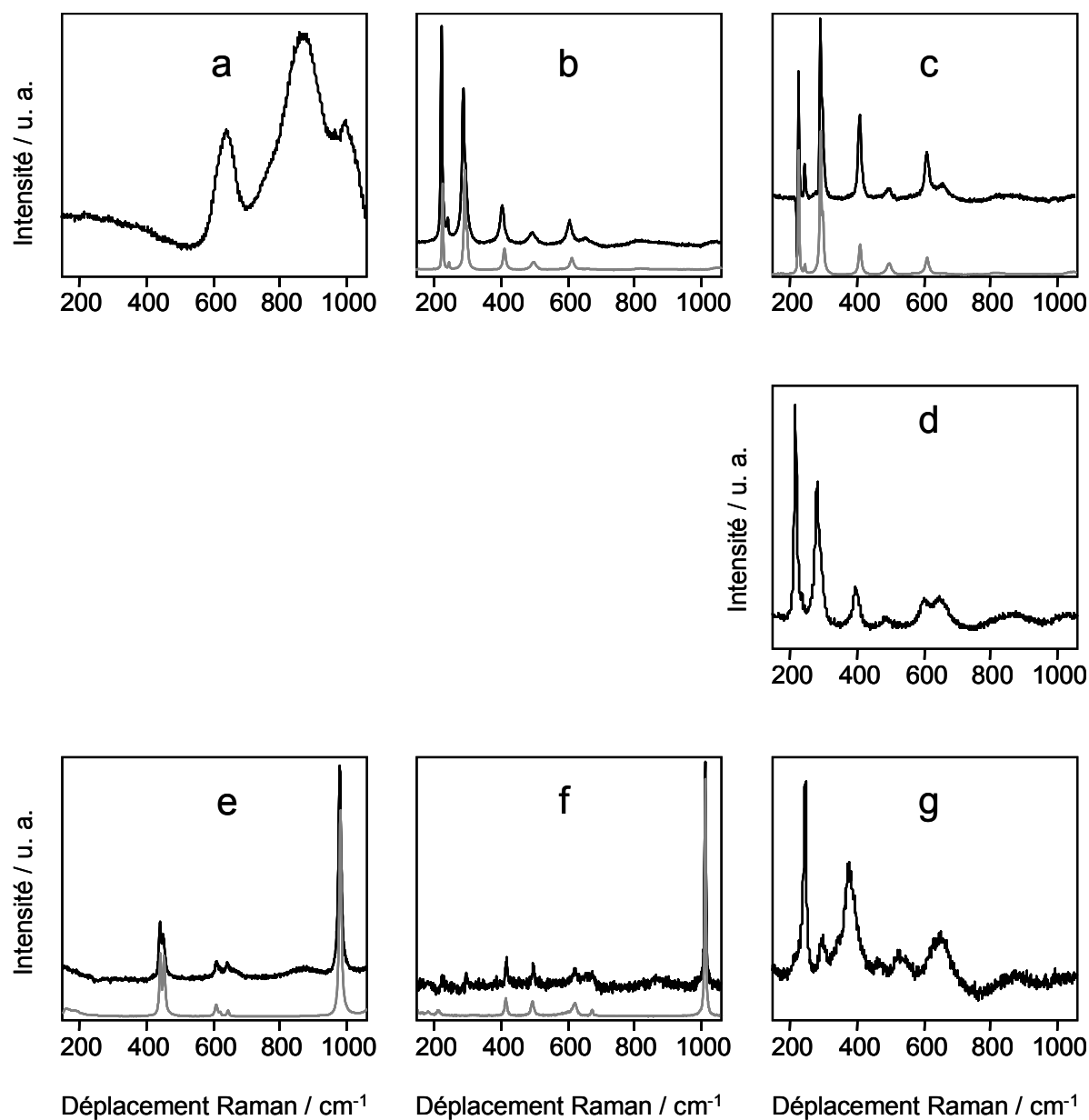


Planche 8. Spectres Raman résolus par la méthode SIMPLISMA modifiée. La numérotation des spectres correspond à celle donnée pour leurs contributions respectives cartographiées ci-contre (Planche 7). a) espèce fluorescente non attribuée ; b) - c) en gris : spectre de référence de l'hématite ; d) oxyde de fer de structure proche de celle de l'hématite ; e) en gris : spectre de référence de sulfate de plomb ( $\text{PbSO}_4$ ) ; f) en gris : spectre de référence de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ; g) oxyde de fer modifié.

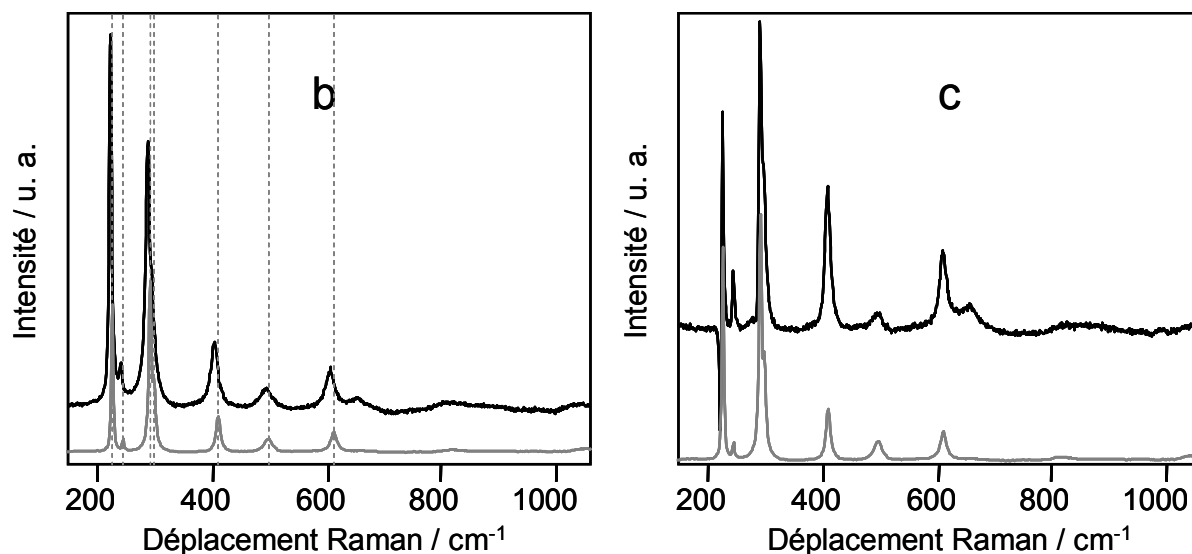


Figure 29. Spectres *b* et *c* de la Planche 8. En gris : spectres de référence de l'hématite. *b*) les traits pointillés verticaux repèrent les déplacements Raman des modes actifs de l'hématite de référence.

La Figure 29 représente les spectres *b* et *c* de la Planche 8 avec, porté en gris, le spectre de référence de l'hématite (structure corindon,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\Gamma = 2A_{1g} + 5E_g$ ). Le spectre *c* est attribué à l'hématite mais montre un mode  $A_{1g}$  situé à  $224\text{ cm}^{-1}$  perturbé. Il faut remarquer en outre la présence d'un mode situé autour de  $655\text{ cm}^{-1}$  qui ne semble pas présent sur le spectre de référence de l'hématite. Cette raie est à attribuer à un mode  $A_{1g}$  de la magnétite de structure spinelle inverse ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).<sup>38</sup> Le spectre *b* a une structure tout à fait semblable à celle de l'hématite mais globalement décalée en nombres d'onde. L'observation des répartitions spatiales correspondantes (Planche 7) montre que les particules possèdent un spectre Raman essentiellement lié à l'hématite (Planche 7. *c*). Le spectre d'hématite décalé en nombre d'onde est surtout associé à des particules situées vraisemblablement sur les bords des particules. Il convient en outre de remarquer quelques similitudes au niveau des répartitions spatiales *b* et *c* des spectres associés respectivement à l'hématite « modifiée » et au sulfate de plomb. La présence simultanée au niveau de certaines particules de ces deux espèces pourrait expliquer la modification de la structure de l'hématite.

Les espèces *d* et *g* d'oxydes de fer montrent une certaine complémentarité au niveau de leur répartition comparé aux particules attribuées à l'hématite. Le spectre *d* de la Planche 8 présente une structure proche de celle de l'hématite et a été observé

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

---

notamment suite à l'étude de la destruction induite par laser de composés d'oxydes mixtes de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).<sup>39</sup>

Le spectre g présente de fortes analogies par sa forme avec ceux d'oxydes mixtes de fer non stoechiométriques ( $\text{Fe}_{3(1-\delta)}\text{O}_4$ ,  $\delta \neq 0$ )<sup>40</sup> mais aussi d'oxyhydroxydes de fer de type lépidocrocite<sup>41, 42</sup> ou de wüstite.<sup>43, 44</sup>

Cet exemple montre la complexité de la physico-chimie des systèmes d'oxydes de fer et de leurs interactions avec les sels de plomb. De plus, l'influence du laser excitateur peut être mise en cause malgré la faible puissance utilisée.<sup>45</sup>

### VI.2.2. Pyrite verte

Le résultat d'une expérience d'imagerie menée sur quelques particules représentatives de poussières provenant d'un stock appelé « pyrite verte » est présenté ci-après sur la Planche 9. La zone d'analyse a pour dimensions  $30 \times 24,9 \mu\text{m}^2$ .  $30 \times 25$  spectres ont été enregistrés avec les paramètres instrumentaux suivants : 2 accumulations, 7 s, spectromètre centré sur  $620 \text{ cm}^{-1}$ , filtre de densité 0,6 (1,8 mW), objectif  $80\times$  à longue distance de travail, ouverture de la fente :  $180 \mu\text{m}$  ; ouverture du trou confocal :  $800 \mu\text{m}$ .



# Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

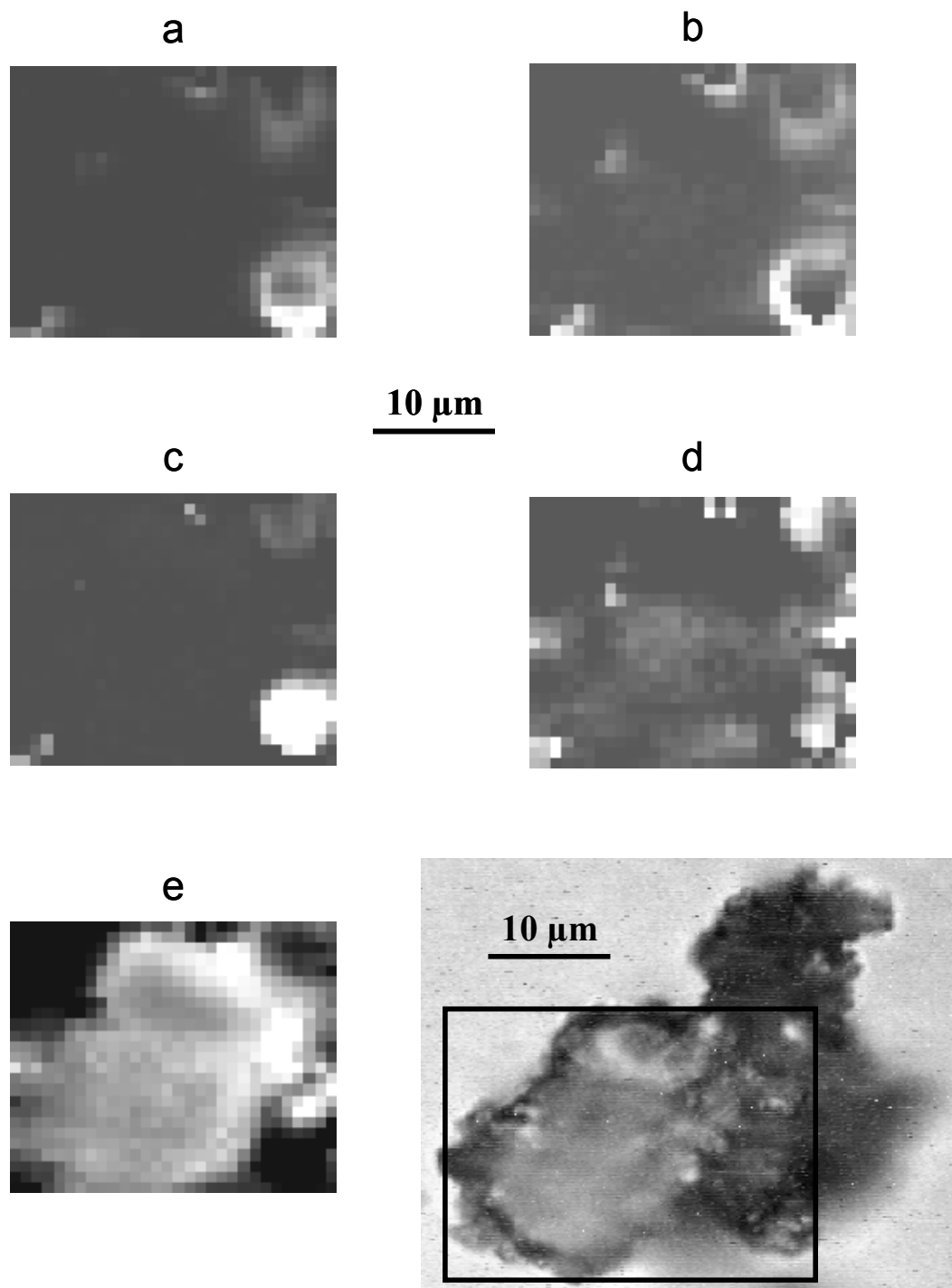


Planche 9. En bas à droite : image vidéo de l'amas analysé. Cartographies des contributions des spectres Raman des constituants du mélange, résolus par la méthode SIMPLISMA modifiée. Les spectres correspondants sont respectivement présentés ci-contre (Planche 10).

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

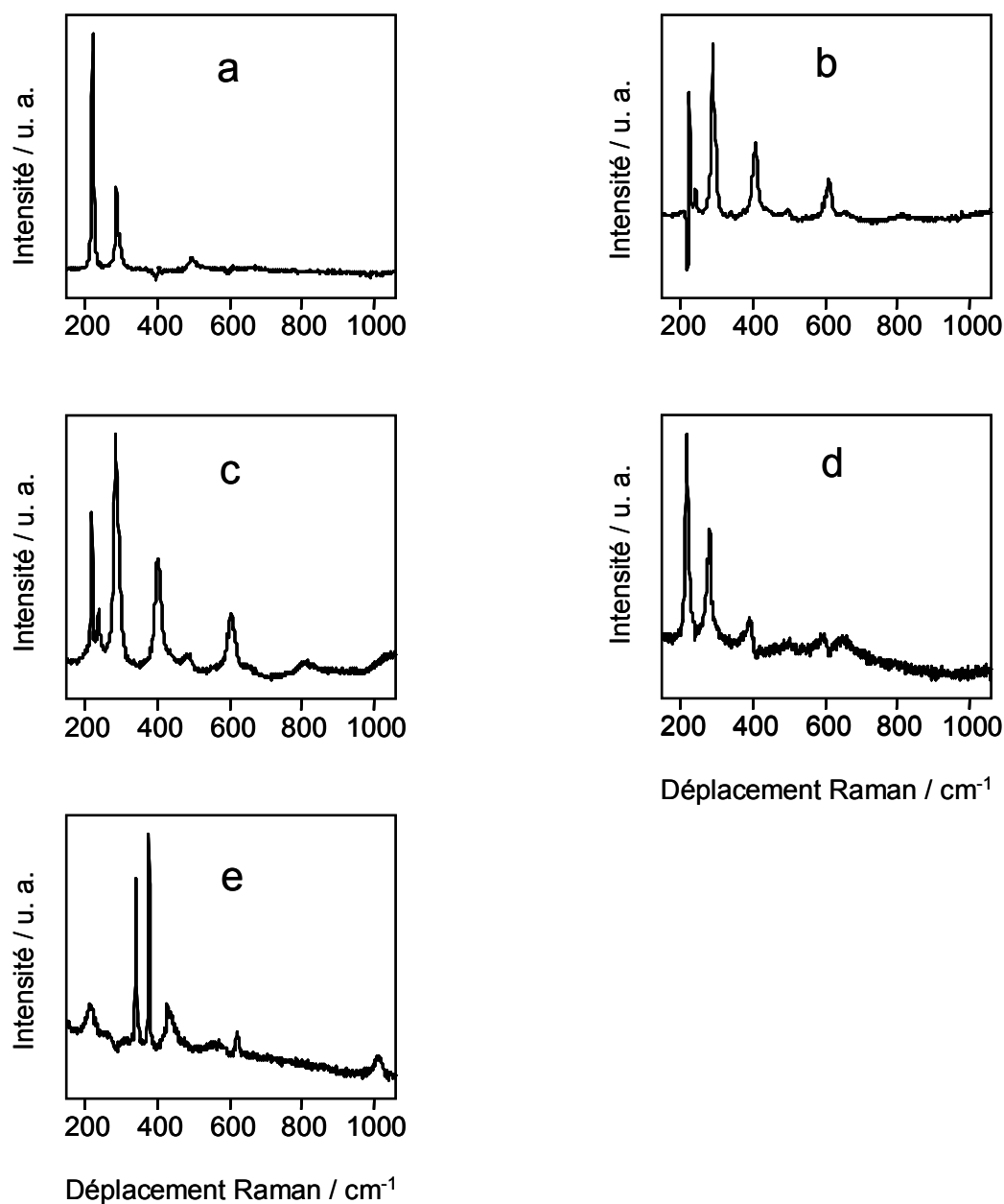


Planche 10. Spectres Raman résolus par la méthode SIMPLISMA modifiée. La numérotation des spectres correspond à celle donnée pour leurs contributions respectives cartographiées ci-contre (Planche 9). a) à c) spectres d'hématite ; d) oxyde de fer de structure proche de celle de l'hématite ; e) pyrite.

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

---

Sept spectres ont été résolus par la méthode SIMPLISMA (Planche 10, avec deux spectres de fond). Le résidu obtenu à la fin de cette résolution est  $RRSSQ = 1,8\%$ .

L'amas analysé est majoritairement constitué de pyrite (spectre e, Planche 10) dont le spectre contient des raies de faible intensité provenant d'espèces d'oxydes de fer ainsi qu'une contribution vraisemblablement issue d'un mode de vibration de valence symétrique d'un groupement sulfate. Cette existence de groupements sulfate peut provenir d'une oxydation en surface de  $FeS_2$ .<sup>46, 47</sup>

Les quatre autres spectres (a à d) sont tous attribués à des spectres d'oxydes de fer. Les trois premiers (Planche 10. a à c) sont des spectres d'hématite présentant des caractéristiques de polarisation et témoignent d'effets d'orientation. Le spectre a de la Planche 10 présente une similarité certaine avec le spectre polarisé permettant d'isoler les composantes  $\alpha_{zz}$  et  $\alpha_{yz}$  (modes  $A_{1g}$  et  $E_g$  respectivement) du tenseur de polarisabilité du cristal d'hématite.<sup>48</sup> De même, le spectre c présente une forte analogie avec les deux spectres polarisés permettant d'isoler les composantes  $\alpha_{xx}$  et  $\alpha_{yy}$  ( $A_{1g}$  et  $E_g$ ) du tenseur de polarisabilité lié au repère du cristal d'hématite.<sup>48</sup>

L'analyse des boues et cendres n'ont permis d'identifier que des carbones amorphes, de rares oxydes de fer et surtout de nombreux fonds de fluorescence. Seul l'échantillon de probables déchets nommé « sulfate Nordenham » présente diverses espèces toutes sulfatées :  $PbSO_4$ ,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $CaSO_4$ ,  $BaSO_4$  et  $(Ba,Ca)SO_4$ .

## **VI.3.Effluents des procédés**

### **VI.3.1. Unité de production de plomb**

#### **VI.3.1.1. Poussières de l'atelier de grillage**

Le résultat d'une expérience d'imagerie menée sur quelques particules représentatives de ces poussières est présenté ci-après sur la Planche 11. La zone d'analyse a pour dimensions  $155 \times 66 \mu\text{m}^2$ . 100×44 spectres ont été enregistrés avec les paramètres instrumentaux suivants : 5 accumulations, 2 s, spectromètre centré sur  $600 \text{ cm}^{-1}$ , filtre de densité 0,6 (2,3 mW), objectif 80× à longue distance de travail, ouverture de la fente :  $180 \mu\text{m}$  ; ouverture du trou confocal :  $600 \mu\text{m}$ .

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

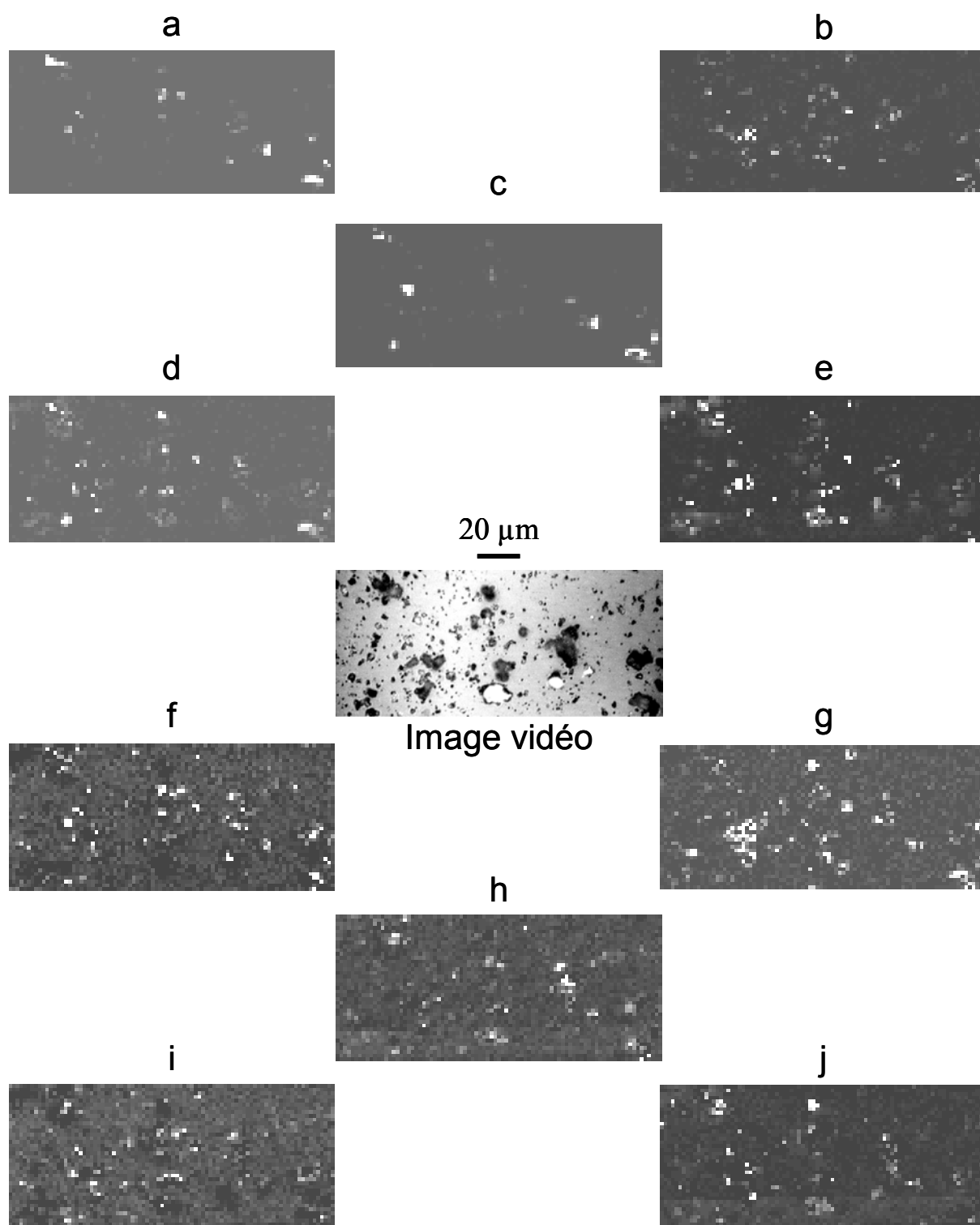


Planche 11. Au centre: image vidéo des particules analysées. Cartographies des contributions des spectres Raman des constituants du mélange, résolus par la méthode SIMPLISMA modifiée. Les spectres correspondants sont respectivement présentés ci-contre (Planche 12).

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

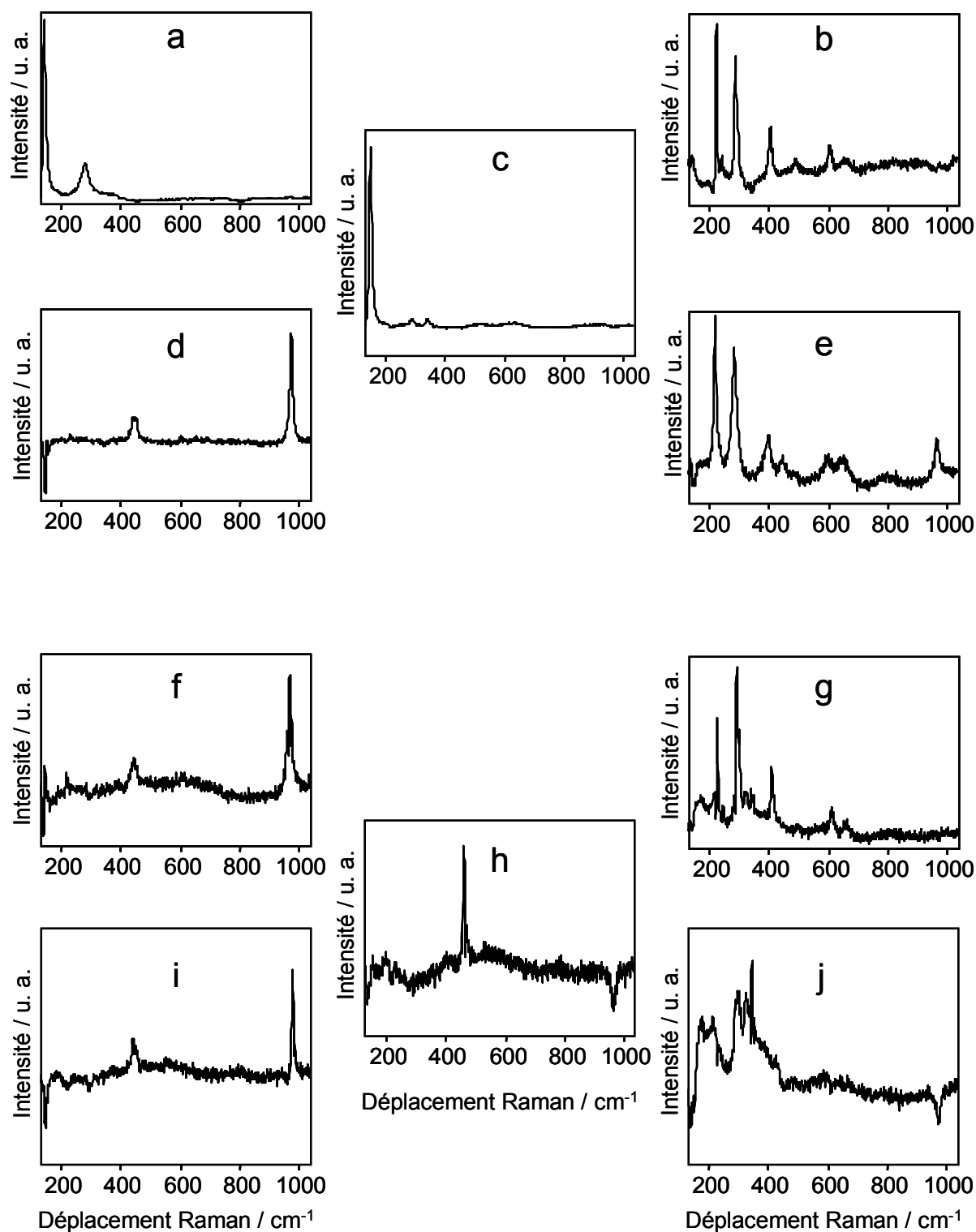


Planche 12. Spectres Raman résolus par la méthode SIMPLISMA modifiée. La numérotation des spectres correspond à celle donnée pour leurs contributions respectives cartographiées ci-contre (Planche 11). a)  $\beta$ -PbO (orthorhombique) ; b) hématite ; c)  $\alpha$ -PbO (tétragonal) ; d) PbO·PbSO<sub>4</sub> ; e) hématite transformée ; f) 4PbO·PbSO<sub>4</sub> ; g) (Zn, Fe)S sphalérite ; h) quartz ; i) PbSO<sub>4</sub> ; j) (Zn, Fe)S würtzite.

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

---

Quatorze spectres ont été résolus par la méthode SIMPLISMA (Planche 12, trois spectres de fond non représentés ici). Le résidu obtenu à la fin de cette résolution est  $RRSSQ = 3,0\%$ . Le spectre f de la Planche 4 correspond au spectre obtenu en focalisant le laser sur la surface d'une lame de microscope propre utilisée comme support. L'ensemble des spectres expérimentaux est dominé par un signal provenant des deux variétés allotropiques de l'oxyde de plomb  $PbO$  ( $\beta$ - $PbO$ , spectre a et  $\alpha$ - $PbO$ , spectre c) tandis que les autres espèces identifiées sont résolues à partir de spectres de faible intensité doublée d'un rapport signal sur bruit non négligeable. Ces considérations justifient les rapports signal sur bruit assez faibles des spectres b et e à j de la Planche 12. Les poussières sont en outre constituées d'oxydes de fer de type hématite (spectre b de la Planche 12) et hématite modifiée (spectre e de la Planche 12) déjà rencontrée dans les deux derniers exemples de la partie précédente. Les spectres g et j montrent que les poussières contiennent des sulfures de zinc de type sphalérite et würtzite respectivement avec une présence de fer de type pyrite dans le réseau comme cela a été vu lors de l'analyse des minerais. Quelques particules sont constituées de quartz (spectre h) dont la raie caractéristique à  $464\text{ cm}^{-1}$  reste faiblement résolue mathématiquement car cette espèce est mélangée avec des composés émettant un signal de fond intense. Les spectres d, f et i sont typiques d'oxosulfates de plomb présentant diverses proportions  $PbO/PbSO_4$ . Les conditions d'irradiation permettent que le sulfure de plomb soit photooxydé par le laser excitateur. Il faut remarquer en outre que la présence de groupement sulfate est observée au niveau de l'hématite modifiée (spectre e) par une bande à  $973\text{ cm}^{-1}$  (cf. images e et f, Planche 11). Les raies des modes de phonon situés vers  $145\text{ cm}^{-1}$  présentent un retournement sur les spectres d, f et i. Ce phénomène dû au traitement SIMPLISMA est justifié par le fait que ces modes sont associés aux spectres des oxydes de plomb a et c et sont d'une intensité très forte par rapport à celle des spectres d, f et i. Ces retournements marquent la difficulté d'extraire les faibles contributions associées aux intensités des modes de vibration de réseaux de plomb et d'oxygène au sein des oxosulfates de plomb de celles de  $PbO$ .

Les résultats des cartographies moléculaires confirment les conclusions d'une étude antérieure utilisant le mode ponctuel uniquement sur des échantillons équivalents mis à part les recouvrements spectraux de mélanges non résolus spatialement.

Les sulfures, les oxosulfates, le sulfate et les oxydes sont les espèces du plomb les plus abondantes. Les sulfures sont les seules espèces détectées pour le zinc sous la forme de particules ou d'amas de particules inférieures à 10  $\mu\text{m}$ .

### VI.3.1.2. Poussières de l'atelier four

Le résultat d'une expérience d'imagerie menée sur quelques particules représentatives de ces poussières est présenté ci-après sur la Planche 13. La zone d'analyse a pour dimensions  $399 \times 397 \mu\text{m}^2$ . 80 $\times$ 80 spectres ont été enregistrés avec les paramètres instrumentaux suivants : 1 accumulation, 5 s, spectromètre centré sur  $595 \text{ cm}^{-1}$ , filtre de densité 0,6 (2,3 mW), objectif 80 $\times$  à longue distance de travail, ouverture de la fente : 180 $\mu\text{m}$  ; ouverture du trou confocal : 800  $\mu\text{m}$ .

Cinq spectres ont été résolus par la méthode SIMPLISMA (Planche 14). Le résidu obtenu à la fin de cette résolution est  $\text{RRSSQ} = 4,8\%$ . Les spectres a, c et d de la Planche 14 représentent des oxosulfates de plomb préexistants ou créés par irradiation laser de PbS. Le spectre b correspond au spectre obtenu en focalisant le laser sur la surface d'une lame de microscope propre utilisée comme support. Un spectre très faible présentant des raies attribuées à des modes d'oxydes de fer est observé (spectre e, Planche 14) apparemment aux interfaces des poussières (image e, Planche 13). Des modes de vibration de sulfates sont observés sur ce spectre vers  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Cette observation est attribuée non pas à un sulfate de fer mais à des oxosulfates en interaction avec de l'oxyde de fer (III).



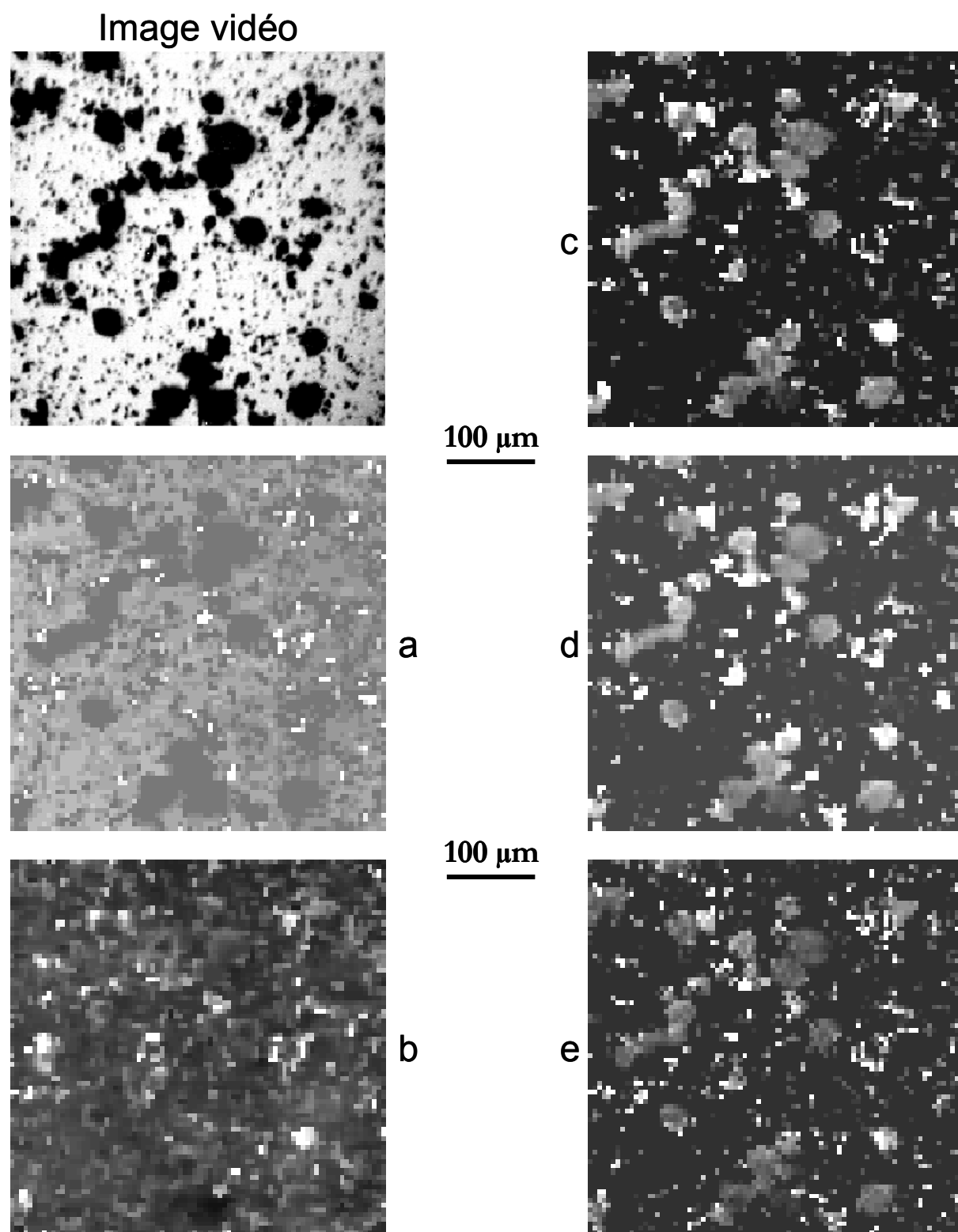


Planche 13. En haut à gauche : image vidéo des particules analysées. Cartographies des contributions des spectres Raman des constituants du mélange, résolus par la méthode SIMPLISMA modifiée. Les spectres correspondants sont respectivement présentés ci-contre (Planche 14).

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

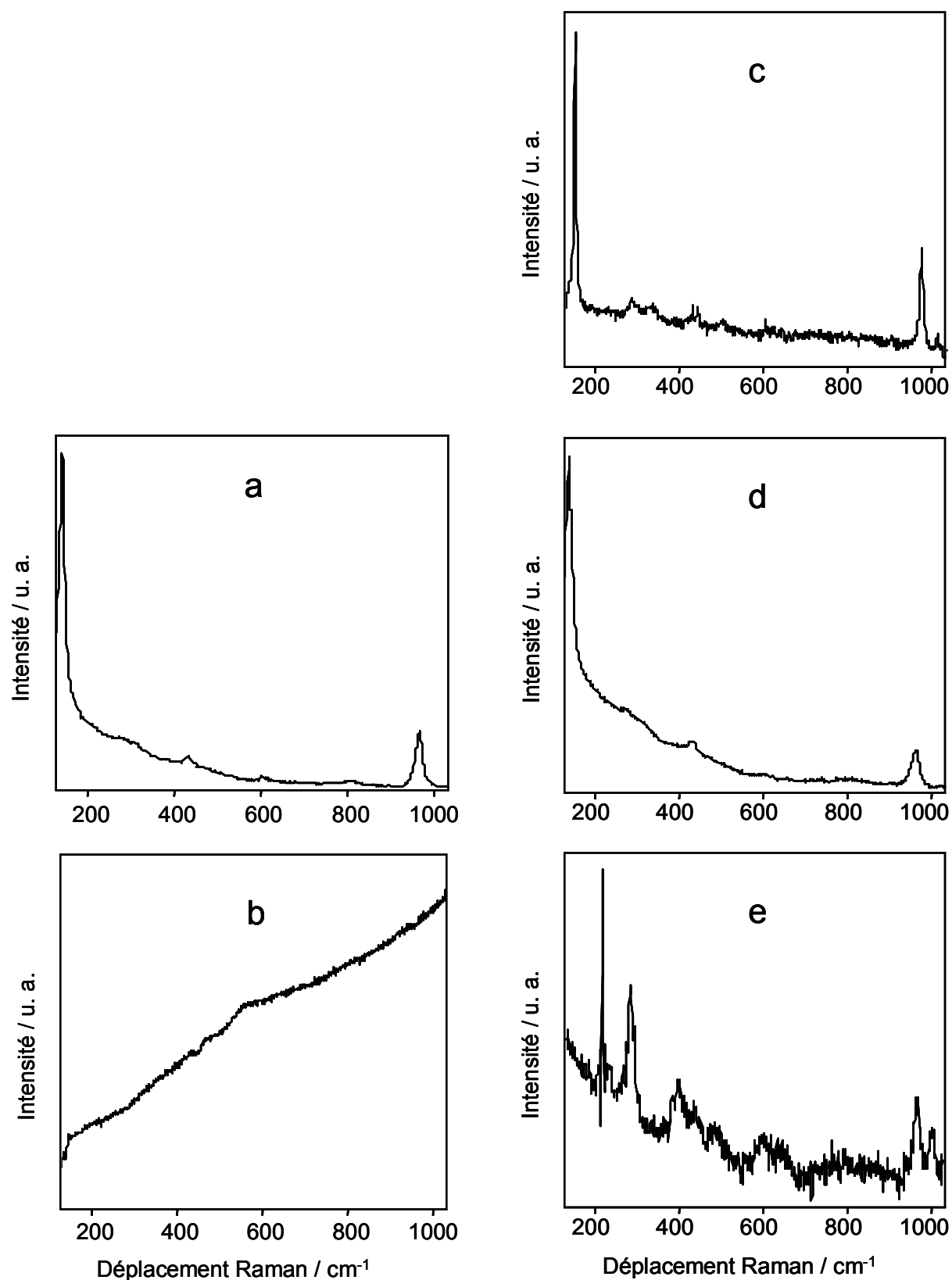


Planche 14. Spectres Raman résolus par la méthode SIMPLISMA modifiée. La numérotation des spectres correspond à celle donnée pour leurs contributions respectives cartographiées ci-contre (Planche 13). a) oxosulfate de plomb ; b) spectre de la lame de microscope ; c) oxosulfate de plomb ; d) oxosulfate de plomb ; e) oxyde de fer + sulfate.

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

---

Les résultats des cartographies moléculaires confirment les conclusions d'une étude antérieure utilisant le mode ponctuel avec des échantillons équivalents. L'utilisation de l'approche SIMPLISMA a permis de résoudre des mélanges d'oxosulfates de plomb non résolus spatialement. Les particules sont inférieures à 10  $\mu\text{m}$ . Les résultats des cartographies moléculaires sont en bon accord avec les analyses et caractérisations globales des poussières issues de l'atelier four.

Toutefois, la présence de métaux traces (Cd) n'a pas été mise évidence directement dans ce travail et aucune information directe sur sa spéciation n'a été obtenue. Il faut signaler que le cadmium détecté par microscopie électronique analytique apparaît très dispersé et toujours en mélange minoritaire avec le plomb.

### VI.3.2. Unité de production de plomb et de zinc

#### VI.3.2.1. Poussières de l'atelier de grillage (évacuation)

L'expérience présentée en exemple dans les parties IV et V du chapitre II, est issue de l'analyse d'un amas prélevé sur ce filtre de l'atelier de grillage.

Le résultat d'une expérience d'imagerie menée sur un plus grand nombre de particules représentatives des poussières est présenté ci-après sur la Planche 15. La zone d'analyse a pour dimensions  $376 \times 375 \mu\text{m}^2$ .  $75 \times 75$  spectres ont été enregistrés avec les paramètres instrumentaux suivants : 2 accumulations, 4 s, spectromètre centré sur  $600 \text{ cm}^{-1}$ , filtre de densité 0,3 (4,5 mW), objectif  $80\times$  à longue distance de travail, ouverture de la fente :  $180 \mu\text{m}$  ; ouverture du trou confocal :  $800 \mu\text{m}$ .

Quinze spectres ont été résolus par la méthode SIMPLISMA (Planche 16). Le résidu obtenu à la fin de cette résolution est  $\text{RRSSQ} = 1,1\%$ . Comme dans le cas des poussières sortant du grillage de l'atelier de fabrication de plomb, les composés identifiés sont nombreux. Les observations faites sur les minerais permettent d'identifier ici des poussières de minerais peu ou pas transformées comme c'est le cas pour ZnS (sphalérite, spectre f, Planche 16) ou ZnS (würtzite, spectres c, i et l) ainsi que pour les minerais de pyrite (spectre e). Le spectre l a été déjà observé (cf. Planche 4, VI.1.1) et attribué à une sphalérite. Des agents fondants sont aussi détectés comme le gypse (spectre k) ou les oxydes de fer ayant subi une transformation thermique (spectre h). Les autres espèces sont sous forme de plomb parmi lesquelles la galène qui a subi un début d'oxydation puisque les modes de vibration des réseaux de plomb et d'oxygène sont observés, ainsi que l'apparition de faibles contributions des vibrations de groupement sulfate vers  $970 \text{ cm}^{-1}$ . Les autres formes sous laquelle sont les espèces qui contiennent du plomb sont l'oxyde de plomb PbO sous ses deux formes allotropiques ( $\alpha$ , spectre j ;  $\beta$ , spectre a) puis des espèces mixtes d'oxosulfate entre les formes extrêmes sulfate pur et oxyde pur.

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

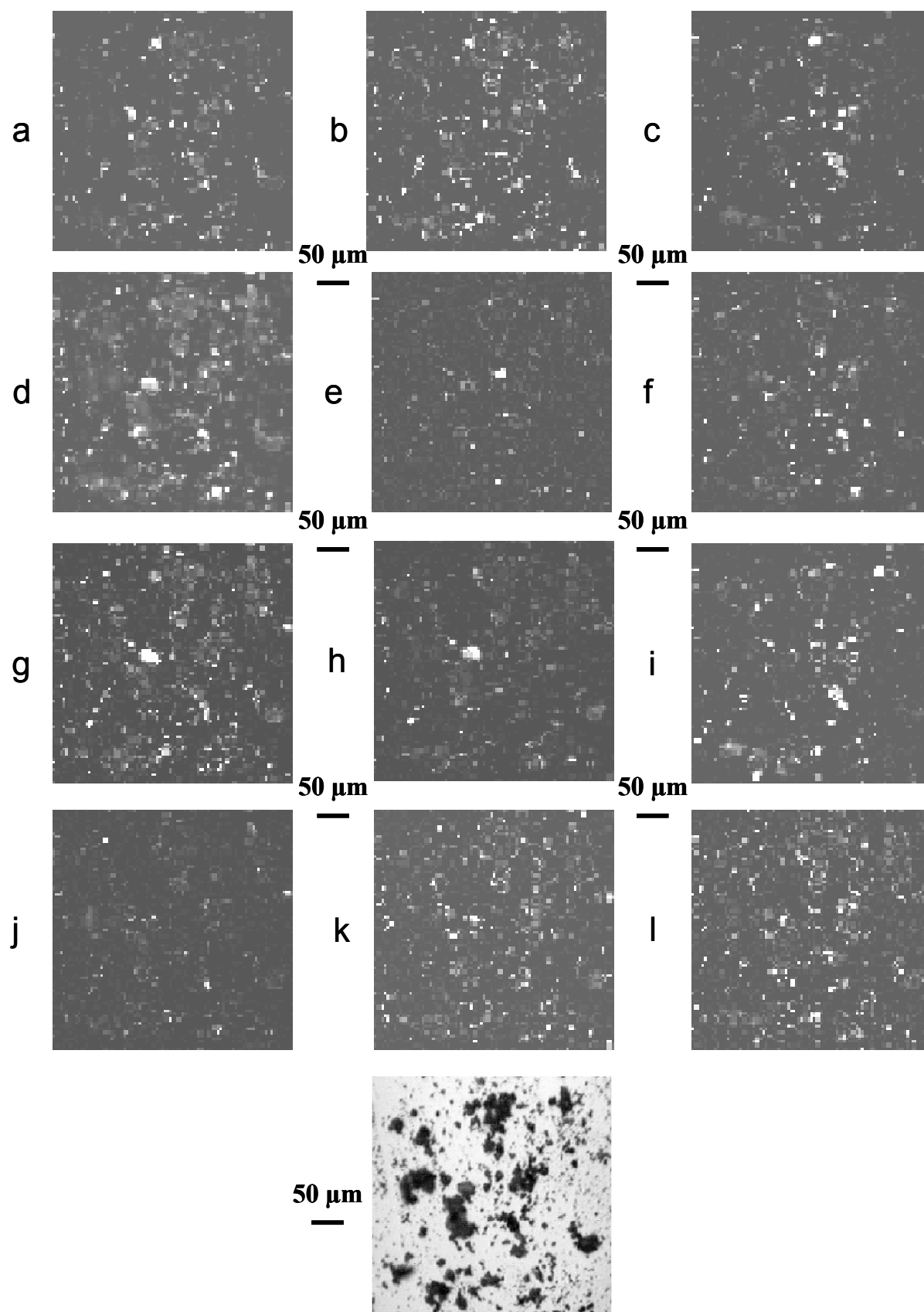


Planche 15. En bas : image vidéo des particules analysées. Cartographies des contributions des spectres Raman des constituants du mélange, résolus par la méthode SIMPLISMA modifiée. Les spectres correspondants sont respectivement présentés ci-contre (Planche 16).

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

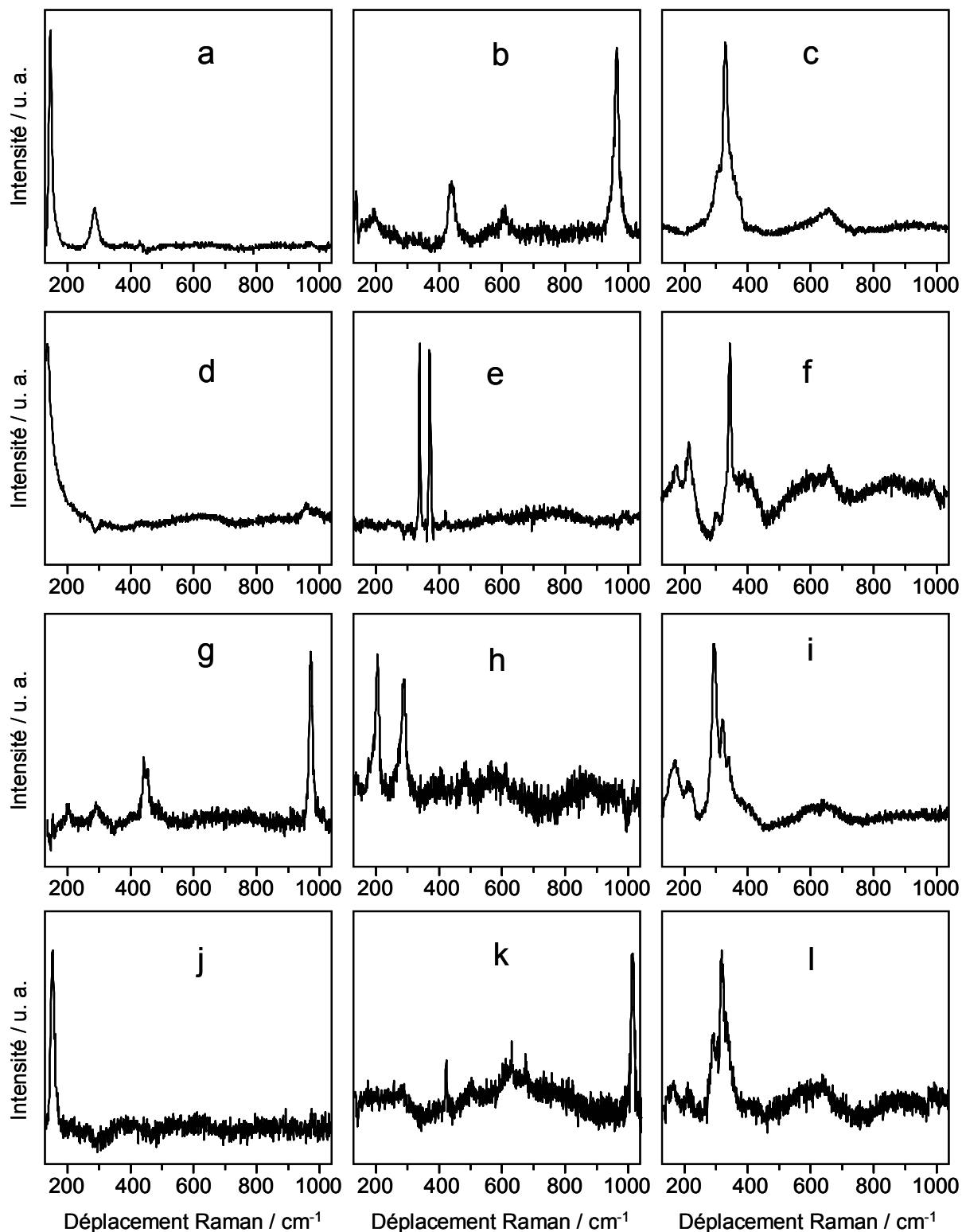


Planche 16. Spectres Raman résolus par la méthode SIMPLISMA modifiée. La numérotation des spectres correspond à celle donnée pour leurs contributions respectives cartographiées ci-contre (Planche 15). a)  $\beta$ -PbO ; b)  $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  ; c) würtzite ; d) PbS ; e)  $\text{FeS}_2$  ; f) sphalérite ; g)  $\text{PbSO}_4$  ; h) oxyde de fer de type hématite modifiée ; i) würtzite ; j)  $\alpha$ -PbO ; k)  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ; l) würtzite (cf. Planche 3).

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

---

Les différents types de spectres extraits pour une même phase mettent en valeur des phénomènes physico-chimiques comme le désordre cristallin, l'adsorption, des solutions solides qui sont des problèmes difficiles à traiter à partir des seuls spectres Raman. Toutefois, ces informations sont incluses dans les spectres que l'approche SIMPLISMA permet de séparer.

### VI.3.2.2. Poussières de l'atelier de grillage (récupération)

Le résultat d'une expérience d'imagerie menée sur quelques particules représentatives de ces poussières est présenté ci-après sur la Planche 17. La zone d'analyse a pour dimensions  $400 \times 155 \mu\text{m}^2$ . 80×31 spectres ont été enregistrés avec les paramètres instrumentaux suivants : 1 accumulation, 6 s, spectromètre centré sur  $590 \text{ cm}^{-1}$ , filtre de densité 0,3 (4,5 mW), objectif 80× à longue distance de travail, ouverture de la fente :  $180 \mu\text{m}$  ; ouverture du trou confocal :  $800 \mu\text{m}$ .

Neuf spectres ont été résolus par la méthode SIMPLISMA (Planche 18). Le résidu obtenu à la fin de cette résolution est  $\text{RRSSQ} = 0,9\%$ . Une particule d'oxyde de titane (anatase,  $\text{TiO}_2$ , spectre d, Planche 18) ainsi que des particules de soufre orthorhombique (spectre e) sont identifiés. Les espèces contenant du zinc sont sous la forme de würtzite (spectre a), de sphalérite (spectre b) et de sulfate dont les bandes sont attribuées au composé  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (spectre c). La faiblesse de ce dernier signal entraîne l'observation d'un fond spectral non négligeable. Les espèces plombées sont sous forme d'oxosulfate de plomb de type  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  (spectre f). Le spectre g montre quant à lui la signature de la PbS ayant subi un début d'oxydation.

La présence d'espèces métalliques sous forme de sulfures montre que ces poussières sont encore peu oxydées. Il est intéressant de constater la présence de sulfate de plomb et de zinc dont la répartition spatiale montre la localisation de ces espèces au niveau des interfaces des particules (image c, Planche 17).

La présence de  $\text{TiO}_2$  et de soufre est un phénomène ponctuel. Par contre, la présence de PbS,  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$  ainsi que de ZnS et  $\text{ZnSO}_4$  sous la forme d'amas de particules d'environ  $10 \mu\text{m}$  est notable. Ces amas apparaissent comme des agglomérats des différentes espèces de plomb et de zinc rarement purs à la résolution spatiale de l'appareil.



## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

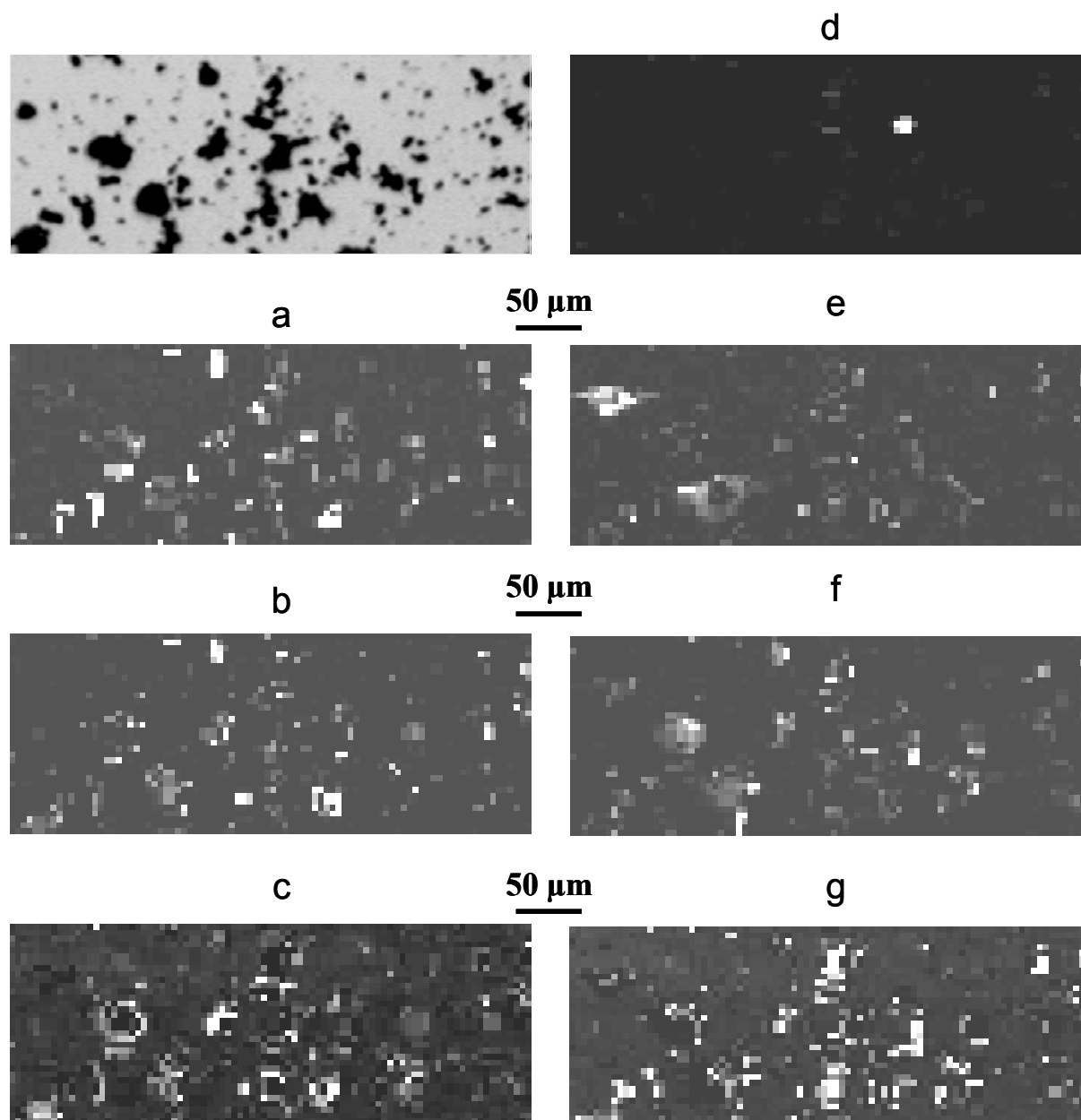


Planche 17. En haut à gauche : image vidéo des particules analysées. Cartographies des contributions des spectres Raman des constituants du mélange, résolus par la méthode SIMPLISMA modifiée. Les spectres correspondants sont respectivement présentés ci-contre (Planche 18).

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

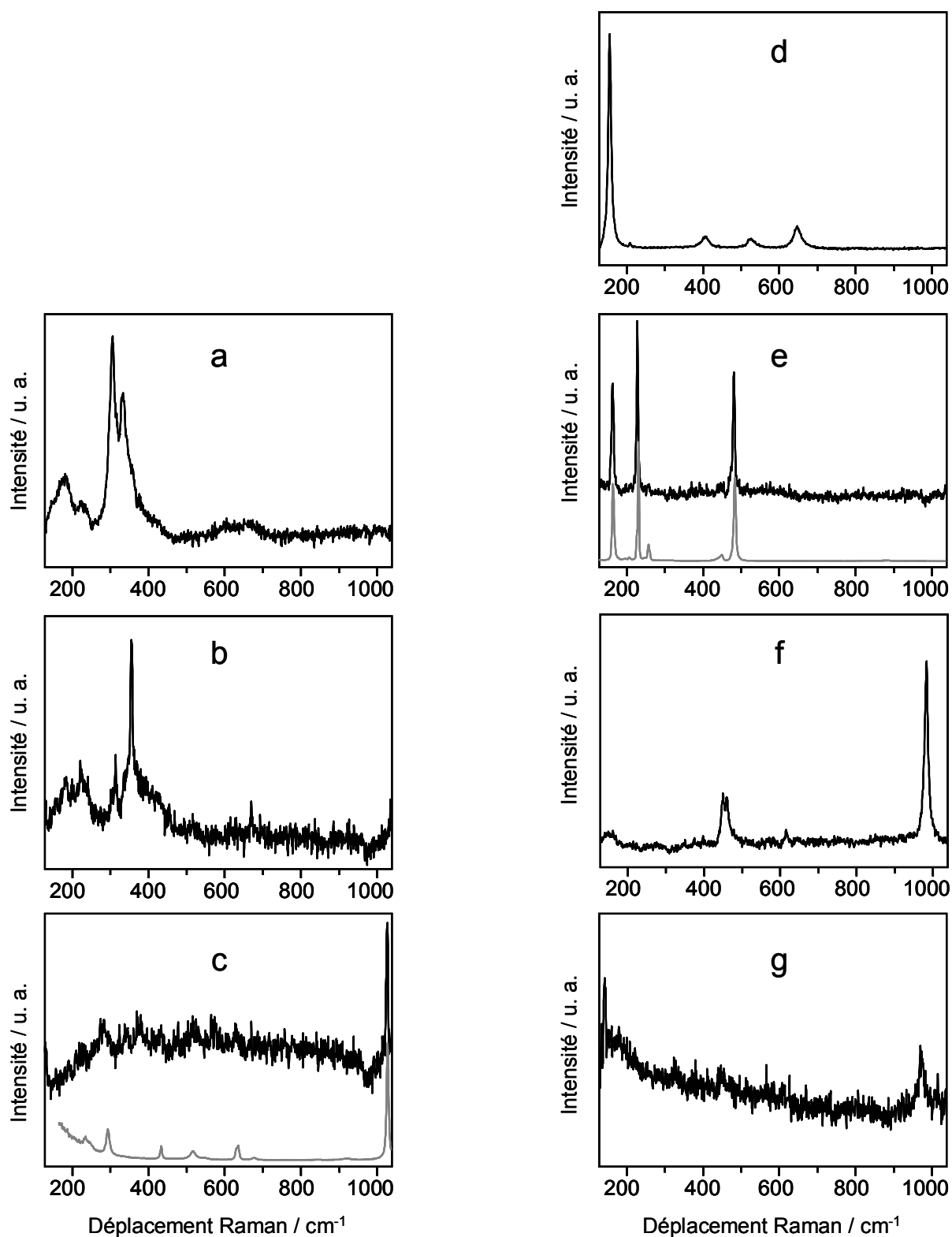


Planche 18. Spectres Raman résolus par la méthode SIMPLISMA modifiée. La numérotation des spectres correspond à celle donnée pour leurs contributions respectives cartographiées ci-contre (Planche 17). a) würtzite ; b) sphalérite ; c) en gris : spectre de référence de ZnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O ; d) Anatase (TiO<sub>2</sub>) ; e) en gris : spectre de référence de cristaux de soufre ; f) PbO·PbSO<sub>4</sub> ; g) PbS ayant subi un début d'oxydation.

### VI.3.2.3. Poussières de l'atelier four

Le résultat d'une expérience d'imagerie menée sur quelques particules représentatives de ces poussières est présenté ci-dessous.

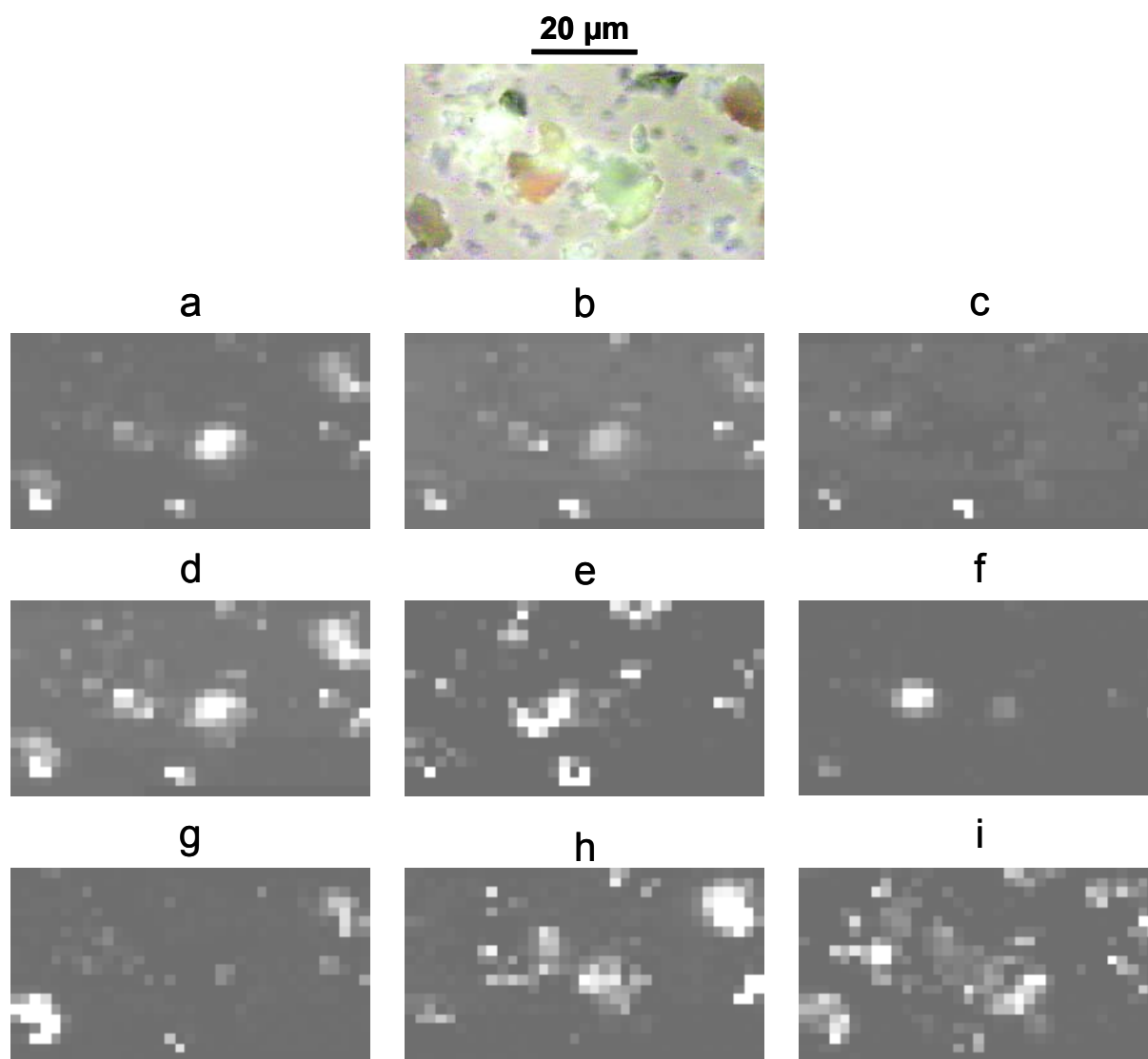


*Planche 19. En haut : image vidéo des particules analysées. Cartographies des contributions des spectres Raman des constituants du mélange, résolus par la méthode SIMPLISMA modifiée. Les spectres correspondants sont respectivement présentés ci-contre (Planche 20).*

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

La zone d'analyse a pour dimensions  $67,8 \times 40,3 \mu\text{m}^2$ . 35×20 spectres ont été enregistrés avec les paramètres instrumentaux suivants : 3 accumulations, 10 s, région spectrale :  $120\text{--}1480 \text{ cm}^{-1}$ , filtre de densité 0,3 (2,5 mW), objectif 100×, ouverture de la fente :  $180 \mu\text{m}$  ; ouverture du trou confocal :  $800 \mu\text{m}$ .

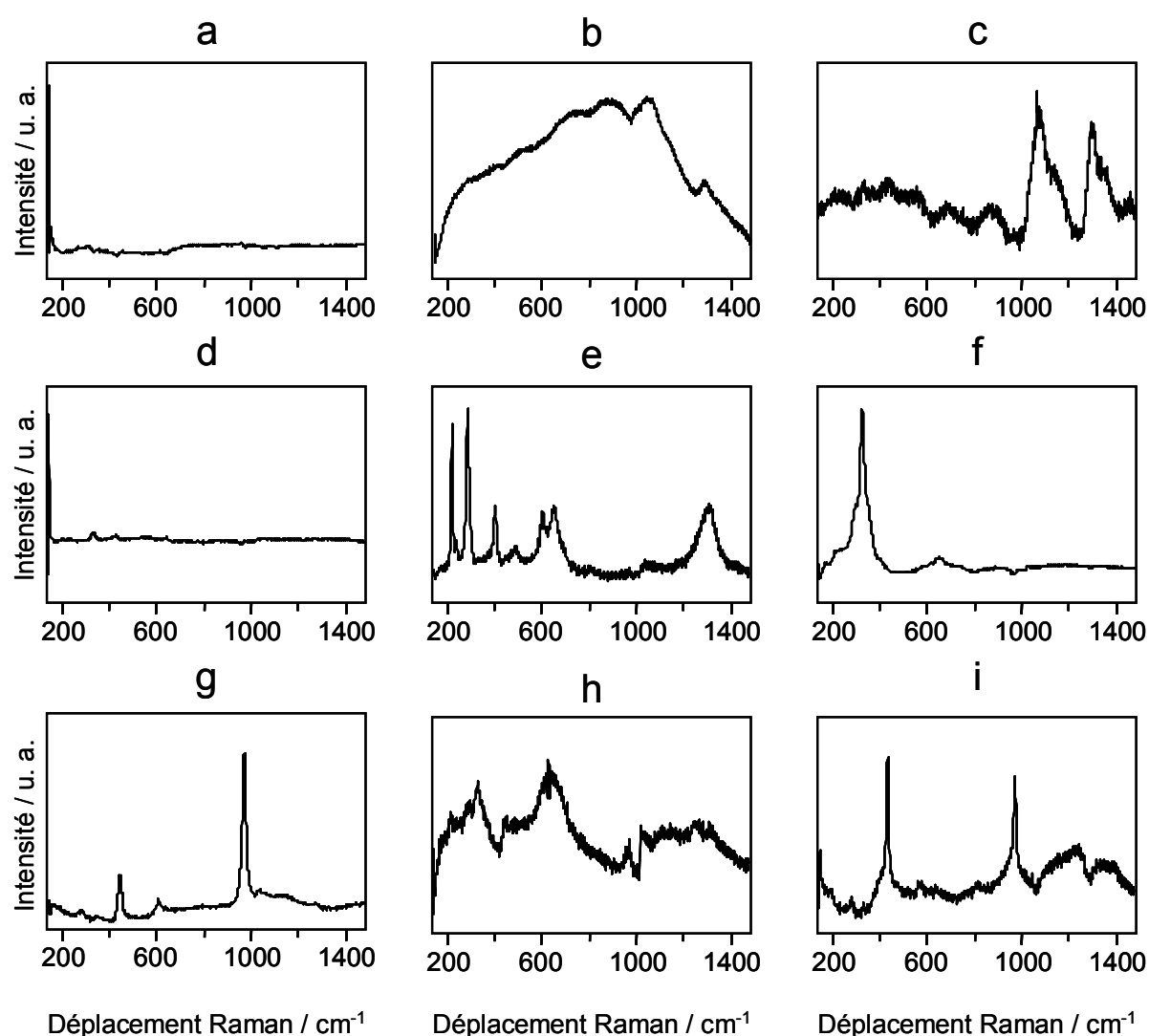


Planche 20. Spectres Raman résolus par la méthode SIMPLISMA modifiée. La numérotation des spectres correspond à celle donnée pour leurs contributions respectives cartographiées ci-contre (Planche 19). a)  $\beta\text{-PbO}$  ; b) fond émis par une espèce fluorescente ; c) espèce fluorescente ; d)  $\alpha\text{-PbO}$  ; e) espèce de structure proche de celle de l'hématite ; f) würlzite ; g) oxosulfate de plomb ; h) oxyde de fer ; i) oxosulfate de zinc.

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

---

Onze spectres ont été résolus par la méthode SIMPLISMA (Planche 20). Le résidu obtenu à la fin de cette résolution est  $RRSSQ = 1,9\%$ . A l'image de la plupart des échantillons de ces poussières, les espèces émettant un fort signal de fluorescence sont très souvent rencontrées (spectres b et c). Cela entraîne des difficultés au niveau de la résolution d'autres espèces dont les spectres sont faibles en signal (spectre h attribué à un oxyde de fer ayant subi une transformation thermique et présentant une bande assez large centrée sur une zone caractéristique des vibrations observées pour  $Fe_3O_4$ ). Le spectre e est analogue à celui de l'hématite avec une raie située au-delà de  $600\text{ cm}^{-1}$  comme cela a déjà été rencontré précédemment. Le plomb n'existe plus que sous la forme d'oxydes (spectres a et d) et d'oxosulfate dont le réseau est quasiment dépourvu de vibrations des réseaux de plomb et d'oxygène (spectre g). Le zinc est encore présent au sein de ces poussières sous forme de würtzite (spectre f) mais aussi sous une forme d'oxosulfate. Les deux raies de plus forte intensité apparaissent à des déplacements Raman correspondant à  $ZnO$  pour la raie située autour de  $320\text{ cm}^{-1}$  et  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  pour la raie correspondant à un mode de vibration de sulfate.

## VII. CONCLUSION

La méthode SIMPLISMA a permis d'identifier un grand nombre de composés par résolution mathématique des données expérimentales acquises sur un grand nombre de particules et d'accéder ainsi à une information intéressante vis-à-vis des espèces moléculaires comportant des métaux. Les composés majoritaires et parfois minoritaires ont été détectés. L'utilisation de la méthode SIMPLISMA modifiée aura été de la plus fondamentale utilité pour exploiter les abondantes informations en terme d'identification et d'imagerie moléculaire en s'affranchissant quelque peu de phénomènes parasites comme la fluorescence. Cette avancée au niveau du traitement des spectres aura permis, au-delà de l'application environnementale, d'aboutir à des observations liées à la physico-chimie de composés mis en jeu dans des milieux très complexes : chaque résolution présentée soulève des problèmes de physico-chimie fondamentale d'une grande complexité par le nombre et la variété des phases en présence. Toutefois, beaucoup de

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

---

phénomènes sont déjà partiellement renseignés et expliqués par des travaux rapportés dans la littérature dans d'autres contextes.

Les émissions dans l'atmosphère de poussières issues des fonderies de métaux non ferreux sont la source de pollution par les métaux plomb, zinc, cadmium, arsenic, etc. de secteurs importants en France, en Europe et dans le monde. Cette pollution dite historique est issue d'environ un siècle d'activité dans les pays industrialisés. L'amélioration des procédés et la filtration des effluents gazeux ont permis de réduire considérablement les quantités de poussières émises dans l'atmosphère. Certes, le passage aux procédés hydrométallurgiques, qui est une alternative aux procédés pyrométallurgiques, réduit fortement les émissions dans l'atmosphère mais est confronté à des problèmes importants de traitements des eaux pour réduire la pollution des effluents gazeux.

Les émissions actuelles par voie aérienne sont toutefois encore des apports notables de pollution locale depuis l'arrêt des additifs au plomb dans les carburants. La mise à disposition d'échantillons provenant de l'usine Métaleurop de Noyelles-Godault au niveau des différents ateliers de production et des zones de stockage a permis de donner un tableau assez complet des sources potentielles de pollution d'une usine en activité. Les compositions élémentaires globales des différents échantillons ont été effectuées et des éléments d'une spéciation globale des différentes sources sont issus des mesures SPX et par DRX sur poudres. Néanmoins, les microscopies optique et électronique, les microanalyses élémentaires (WDS) et moléculaires (Raman) associées ainsi que les imageries apportent des informations importantes sur les tailles et la spéciation des métaux au niveau des particules.

Les particules qui échappent à la filtration et qui seront soumises aux vents sont fines, ont des tailles inférieures à 10  $\mu\text{m}$  et contiennent des métaux toxiques en fortes proportions (Pb, Zn, Cd, As) mais aussi du fer avec d'autres éléments. Ces particules sont des agglomérats de particules plus petites submicroniques et dont les compositions chimiques sont très variées : sulfures, sulfates, oxosulfate, oxydes ainsi que des associations plus complexes résultant de solutions solides, d'adsorption, etc.

L'extrême dispersion des particules est un champ d'applications très vaste pour l'imagerie Raman en combinant l'automatisation et l'analyse multivariée des informations.

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

---

La présence de plusieurs composés dans le micron cube correspondant à la résolution spatiale rend indispensable l'utilisation des techniques mises au point dans les chapitres précédents.

## BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- 1 P. V. Tan, M. S. Fila, G. J. Evans, R. E. Jervis, Aerosol laser ablation mass spectrometry of suspended powders from PM sources and its implications to receptor modelling, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 2002, 52 (1), 27-40.
- 2 R. M. Harrison, C. R. Williams, Physico-chemical characterization of atmospheric trace metal emissions from a primary zinc-lead smelter, *Sci. Total Environ.*, 1983, 31(2), 129-40.
- 3 T. M. Spear, W. Svec, J. H. Vincent, N. Stanisich, Chemical speciation of lead dust associated with primary lead smelting, *Environ. Health Perspect.*, 1998, 106 (9), 565-71.
- 4 G. S. Ohmsen, Characterization of fugitive material within a primary lead smelter, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 2001, 51 (10), 1443-51.
- 5 A. F. Roig-Navarro, F. J. López, R. Serrano, F. Hernández, An assessment of heavy metals and boron contamination in workplace atmospheres from ceramic factories, *Sci. Total Environ.*, 1997, 201 (3), 225-34.
- 6 K. J. Schmidt, K. H. Michaelian, G. R. Loppnow, Identification of major species in industrial metal-refining solutions with Raman spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, 1999, 53 (2), 139-43.
- 7 K. J. Schmidt, S. L. Zhang, K. H. Michaelian, M. A. Webb, G. R. Loppnow, Quantitation of sulphur oxyanions in industrial metal refining solutions with dispersive and Fourier-Transform Raman spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, 1999, 53 (10), 1206-11.
- 8 M. P. Isaure, A. Laboudigue, A. Manceau, G. Sarret, C. Tiffreau, P. Trocellier, Characterisation of zinc in slags originated from a contaminated sediment by coupling  $\mu$ -PIXE,  $\mu$ -RBS,  $\mu$ -EXAFS and powder EXAFS spectroscopy, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 2001, 181, 598-602.
- 9 V. Ettler, O. Legendre, F. Bodenan, J. C. Touray, Primary phases and natural weathering of old lead-zinc pyrometallurgical slag from Příbram, Czech Republic, *Can. Mineral.*, 2001, 39(3), 873-88.
- 10 C. Samuelsson, G. Carlsson, A qualitative study on the retention of mercury from SO<sub>2</sub>-containing process gases on copper smelter dusts, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2001, 40 (2), 161-8.
- 11 D. Bellis, A. J. Cox, I. Staton, C. W. McLeod, K. Satake, Mapping airborne lead contamination near a metals smelter in Derbyshire, UK: spatial variation of Pb concentration and 'enrichment factor' for tree bark, *J. Environ. Monit.*, 2001, 3 (5), 512-4.
- 12 J. L. Fernandez-Turiel, P. Acenolaza, M. E. Medina, J. F. Llorens, F. Sardi, Assessment of a smelter impact area using surface soils and plants, *Environmental Geochemistry and Health*, 2001, 23 (1), 65-78.
- 13 M. van Alphen, Atmospheric heavy metal deposition plumes adjacent to a primary lead-zinc smelter, *Sci. Total Environ.*, 1999, 236 (1-3), 119 – 34



## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

---

- 14 J. Hrsak, M. Fugass, V. Vadjic, Soil contamination by Pb, Zn and Cd from a lead smeltery, *Environmental Monitoring and Assessment*, 2000, 60 (3), 359-66.
- 15 A. Manceau, B. Lanson, M. L. Schlegel, J. C. Hargé, M. Musso, L. Eybert-Berard, J. L. Hazemann, D. Chateigner, G. M. Lambie, Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy, *Am. J. Sci.*, 2000, 300 (4), 289-343.
- 16 D. Venditti, S. Durecu, J. Berthelin, A multidisciplinary approach to assess history, environmental risks, and remediation feasibility of soils contaminated by metallurgical activities. Part A: Chemical and physical properties of metals and leaching ability, *Archives of environmental contamination and toxicology*, 2000, 38 (4), 411-20.
- 17 G. Gee, M. H. Ramsey, I. Thornton, Buffering from secondary minerals as a migration limiting factor in lead polluted soils at historical smelting sites, *Applied Geochem.*, 2001, 16 (9-10), 1193-9.
- 18 C. Dumat, A. Chiquet, D. Gooddy, E. Aubry, G. Morin, F. Juillot, M. F. Benedetti, Metal ion geochemistry in smelter impacted soils and soil solutions, *Bull. Soc. Geol. Fr.*, 2001, 172 (5), 539-48.
- 19 M. E. Ketterer, J. H. Lowry, J. Simon, K. Humphries, M. P. Novotnak, Lead isotopic and chalcophile element compositions in the environment near a zinc smelting-secondary zinc recovery facility, Palmerton, Pennsylvania, USA, *Applied Geochem.*, 2001, 16 (2), 207-29.
- 20 T. A. Jackson, T. Bistricki, Selecting scavenging of copper, zinc, lead, and arsenic by iron and manganese oxyhydroxide coatings on plankton in lakes polluted with mine and smelter wastes: results of energy-dispersive X-ray micro-analysis, *J. Geochem. Explor.*, 1995, 52 (1-2), 97-125.
- 21 S. Tokalioglu, S. Kartal, A. A. Gunes, Determination of heavy metals in soil extracts and plant tissues at around of a zinc smelter, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2001, 80 (3), 201-17.
- 22 B. Alpaslan, M. A. Yukselen, Remediation of lead contaminated soils by stabilization/solidification, *Water, Air, Soil Pollut.*, 2002, 133 (1-4), 253-63.
- 23 J. A. Ryan, P. C. Zhang, D. Hesterberg, J. Chou, D. E. Sayers, Formation of chloropyromorphite in a lead-contaminated soil amended with hydroxyapatite, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35 (18), 3798-803.
- 24 S. Sobanska, N. Ricq, A. Laboudigue, R. Guillermo, C. Brémard, J. Laureyns, J. C. Merlin, J. P. Wignacourt, Microchemical Investigations of dust emitted by a lead smelter, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33 (9), 1334-9.
- 25 T. Sterckeman, F. Douay, N. Proix, H. Fourier, E. Perdrix, Assessment of the contamination of cultivated soils by eighteen trace elements around smelters in the North of France, *Water, Air, Soil Pollut.*, 2002, 135 (1-4), 173-94.
- 26 L. Denaix, R. M. Semlali, F. Douay, Dissolved and colloidal transport of Cd, Pb, and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition, *Environ. Pollut.*, 2001, 114 (1), 29-38.

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

---

- 27 T. Sterckeman, F. Douay, N. Proix, H. Fourrier, Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France, *Environ. Pollut.*, 2000, 107 (3), 377-89.
- 28 S. Sobanska, B. Ledésert, D. Deneele, A. Laboudigue, Alteration in soils of slag particles resulting from lead smelting, *C. R. Acad. Sci., Sér. 2, Sci. Terre Planet.*, 2000, 331 (4), 271-8.
- 29 A. Leroyer, D. Hemon, C. Nisse, G. Auque, M. Mazzuca, J. M. Haguenoer, Determinants of cadmium burden levels in a population of children living in the vicinity of nonferrous smelters, *Environ. Res.*, 2001, 87 (3), 147-59.
- 30 E. Perdrix, C. Brémard, Caractérisation des métaux polluants dans les poussières atmosphériques, Rapport de fin de contrat, Programme de Recherches Concertées, Environnement et Activités humaines, Etude d'un secteur pollué par les métaux, Janvier 2002.
- 31 S. Sobanska, Etude de la spéciation du plomb et du zinc dans les poussières industrielles et dans un sol contaminé. Approche par méthodes spectroscopiques, Thèse, Lille, 1999.
- 32 T. P. Mernagh A. G. Trudu, A laser Raman microprobe study of some geologically important sulphide minerals, *Chem. Geol.*, 1993, 103 (1-4), 113-27.
- 33 Nouveau traité de chimie minérale, Sous la direction de P. Pascal, tome VIII, 2ème fascicule, Silicium, R. Calas, P. Pascal, J. Wyart, Masson et cie.
- 34 C. Sourisseau, R. Cavagnat, M. Fouassier, The vibrational properties and valence force fields of FeS<sub>2</sub>, ReS<sub>2</sub> pyrites and FeS<sub>2</sub> marcasite, *J. Phys. Chem. Solids*, 1991, 52 (3), 537-44.
- 35 H. Vogt, T. Chattopadhyay, H. J. Stolz, Complete first-order Raman spectra of the pyrite structure compounds FeS<sub>2</sub>, MnS<sub>2</sub> and SiP<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. Solids*, 1983, 44 (9), 869-73.
- 36 G. A. Hope, R. Woods, C. G. Munce, Raman microprobe mineral identification, *Miner. Eng.*, 2001, 14 (12), 1565-77.
- 37 M. Krauzman, Spectre Raman du second ordre de la blende ZnS, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. B*, 1968, 1224-6.
- 38 P. Wang, Z. Kakol, M. Wittenauer, J. M. Honig, Electrical properties of zinc ferrites Fe<sub>3-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> with 0 ≤ x < 0.3, *Phys. Rev. B*, 1990, 42 (7), 4553-8.
- 39 K. Witke, D. Klaffke, A. Skopp, J. P. Schreckenbach, Laser-induced transformation as a tool for structural characterization of materials by Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.*, 1998, 29 (5), 411-5.
- 40 R. Gupta, A. K. Sood, P. Metcalf, J. M. Honig, Raman study of stoichiometric and Zn-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *Phys. Rev. B*, 2002, 65 (10), 104430/1-8.
- 41 B. C. Bostick, S. Fendorf, B. T. Bowie, P. R. Griffiths, Influence of cadmium sorption on FeS<sub>2</sub> oxidation, *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34 (8), 1494-9.
- 42 S. J. Oh, D. C. Cook, H. E. Townsend, Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel, *Hyperfine Interactions*, 1998, 112 (1-4), 59-65.

## Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique de la source d'émission

---

- 43 D. L. A. de Faria, S. Venâncio Silva, M. T. de Oliveira, Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, *J. Raman Spectrosc.*, 1997, 28 (11), 873-8.
- 44 C. A. Prestidge, W. M. Skinner, J. Ralston, R. St. C. Smart, The interaction of iron (III) species with galena surfaces, *Colloids Surf. A*; 1995, 105 (2-3), 325-39.
- 45 L. Mazzetti, P. J. Thistlewaite, Raman spectra and thermal transformations of ferrihydrite and schwertmannite, *J. Raman Spectrosc.*, 2002, 33 (2), 104-11.
- 46 P. Bonnissel-Gissinger, M. Alnot, J. J. Ehrhardt, P. Behra, Surface oxidation of pyrite as a function of pH, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32 (19), 2839-45.
- 47 S. Boursiquot, M. Mullet, M. Abdelmoula, J. M. Génin, J. J. Ehrhardt, The dry oxidation of  $\text{FeS}_{1-x}$  mackinawite, *Phys. Chem. Minerals*, 2001, 28 (9), 600-11.
- 48 I. R. Beattie, T. R. Gilson, The single-crystal Raman spectra of nearly opaque materials. Iron (III) oxide and chromium oxide, *J. Chem. Soc. A*, 1970, 280, 980-6.

## CHAPITRE V

# CARACTERISATION DES PARTICULES ATMOSPHERIQUES

## **I. INTRODUCTION**

L'appareillage utilisé et le lieu de prélèvement des aérosols atmosphériques sont décrits dans le chapitre I (partie II. 3). Les prélèvements sur filtre ont permis de collecter des particules pendant de longues périodes s'étalant de 1 à 20 jours. Les prélèvements par impaction ont permis de collecter des aérosols discriminant leurs tailles. Ils ont été effectués pendant de courtes durées (5 heures) pour éviter le recouvrement des aérosols qui pourrait de plus fausser l'efficacité des prélèvements en terme de sélectivité en diamètres aérodynamiques. Ce type de prélèvement est particulièrement adapté aux études par microanalyses élémentaires et moléculaires. Les résultats des analyses élémentaires et moléculaires ont fait l'objet d'un rapport.<sup>1</sup> Quelques faits marquants en relation directe avec le travail de cette thèse seront simplement évoqués.

## **II. ANALYSE DES PRELEVEMENTS PAR FILTRATION EN LIGNE**

Les résultats des analyses élémentaires effectuées par l'Ecole des Mines de Douai sont disponibles dans un rapport récent. Leurs comparaisons avec des prélèvements effectués en d'autres lieux indiquent que les concentrations en plomb et en zinc sont plus élevées dans le site choisi pour l'étude. Les compositions globales des autres éléments sont par contre analogues.

### **II.1. Analyse par Spectroscopie des Photoélectrons induites par rayons X**

#### **II.1.1. Contexte bibliographique**

Des analyses de prélèvements de particules d'origine atmosphérique sur filtre par SPX ont été présentées depuis quelques temps.<sup>2</sup> Ce type d'analyse a permis de soulever

## Chapitre V : Caractérisation des particules atmosphériques

---

plusieurs problèmes liés à l'échantillonnage pour lesquels diverses solutions ont été proposées.<sup>2, 3, 4</sup>

Cette méthode d'analyse ainsi appliquée à la caractérisation de particules en suspension dans l'atmosphère a été utilisée en combinaison avec d'autres méthodes analytiques comme le SIMS<sup>5</sup> ou la microscopie électronique.<sup>6</sup> L'étude par SPX de la conséquence de l'inhalation de particules fines a fait l'objet d'une étude récente.<sup>7</sup> La plupart de ces travaux concentrent la présentation des résultats collectés sur les éléments C, N, O et S<sup>8</sup> avec les considérations d'éléments moins abondants souvent d'origine minérale.<sup>9</sup> Les éléments toxiques tels le zinc et le plomb sont peu observés.

### II.1.2. Analyse semi-quantitative des filtres prélevés

Le résultat de l'analyse de particules prélevées sur un filtre en polypropylène du 17/01/00, 10 h au 31/01/00, 10 h (précipitations : 16 mm sur les deux semaines) sont résumés dans le Tableau 1. Le faisceau utilisé (source Al K $\alpha$  monochromatisée, 1486,6 eV) a un diamètre de 500  $\mu$ m.

Quelques interférences doivent être prises en considération avant de traiter les données dont le résultat est présenté ci-dessus. Il existe en effet des recouvrements entre les photopics de Pb(4f<sub>7/2</sub>) et Zn(3s). Le photopic Pb(4f<sub>5/2</sub>) est perturbé par la structure de perte d'énergie due à S(2p) ; de même pour Mg(2s) dont le photopic est perturbé par Zn(3p). Cette dernière remarque permet d'expliquer en partie la différence entre les pourcentages atomiques déterminés pour Mg(1s) et Mg(2s).

Les éléments majoritaires sont le carbone, l'oxygène et le silicium. Le photopic de l'orbitale 1s du carbone centré sur 285 eV indique que celui-ci est essentiellement sous forme de carbone liés à d'autres atomes de carbone comme dans les composés de type graphite ou carbone suie (C-C) mais aussi lié à des atomes d'hydrogène au sein d'espèces de type -CH<sub>2</sub>- (284,8 eV)<sup>10</sup>. La présence de contributions dues à des liaisons entre carbone et hydrogène n'est pas à exclure par la présence dans l'atmosphère de composés organiques volatiles parmi lesquels des dérivés de HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) notamment. La dissymétrie du pic du côté des fortes énergies de liaison permet de supposer en outre la présence de carbone liés à des atomes d'oxygène (espèces

## Chapitre V : Caractérisation des particules atmosphériques

présentant des groupements  $\text{--CO--}$ , 286,6 eV)<sup>10</sup>. Une autre composante centrée sur 288,8 eV de faible intensité devant celle centrée sur 285 eV permet de conclure quant à la présence de carbone dans des groupements carbonate car la tranche d'énergies de liaison 288-289 eV est typique des anions carbonate<sup>10</sup>.

| Atome | Orbitale sondée | Energie de liaison / eV | % atomique | Environnement atomique         |
|-------|-----------------|-------------------------|------------|--------------------------------|
| Mg    | 1s              | 1309,1                  | 0,494      | $\text{Mg}^{2+}$               |
| Na    | 1s              | 1072,3                  | 0,706      | $\text{Na}^+$                  |
| Zn    | $2p_{3/2}$      | 1022,6                  | 0,363      | $\text{ZnO}$ , $\text{ZnSO}_4$ |
| O     | 1s              | 532,5                   | 21,808     |                                |
| N     | 1s              | 407,6                   | 0,716      | $\text{NO}_3^-$                |
| N     | 1s              | 402,3                   | 0,373      | $\text{NH}_4^+$                |
| N     | 1s              | 400,4                   | 1,161      | CN                             |
| Ca    | $2p_{3/2}$      | 348,1                   | 1,030      | $\text{Ca}^{2+}$               |
| C     | 1s              | 285,0                   | 61,395     | C-C (C-H)                      |
| Cl    | 2p              | 199,1                   | 2,175      | $\text{Cl}^-$                  |
| S     | 2p              | 169,7                   | 0,952      | $\text{SO}_4^{2-}$             |
| Pb    | $4f_{5/2}$      | 139,5                   | 0,034      | $\text{PbSO}_4$                |
| Si    | 2p              | 102,7                   | 4,366      | $\text{SiO}_2$ et Si-Al        |
| Zn    | 3p              | 93,3                    | 0,119      |                                |
| Mg    | 2s              | 90,2                    | 2,205      |                                |
| Al    | 2p              | 75,6                    | 0,919      |                                |
| Na    | 2s              | 64,6                    | 1,166      |                                |

Tableau 1. Eléments détectés, photopics analysés, pourcentages atomiques et spéciation de la surface des particules contenues sur le filtre analysé.

L'orbitale 1s de l'oxygène détectée à 532,5 eV a été attribuée par ailleurs à un mélange d'eau adsorbée, de groupements hydroxyle.<sup>10</sup> ( $\text{OH}^-$  situé à 532,2 eV d'après Brion<sup>12</sup>).

L'orbitale 2p du silicium observée à 102,7 eV est caractéristique d'oxyde de silicium de type  $\text{SiO}_2$ ,<sup>7</sup> à relier probablement avec le quartz vu l'abondance estimée pour cet élément. Cette énergie de liaison permet en outre de conclure quant à la présence d'aluminosilicates.

Le magnésium, le sodium, le calcium et le chlore sont vraisemblablement d'origine naturelle liés aux aérosols d'origine marine et/ou terrigène puisque leurs énergies

## Chapitre V : Caractérisation des particules atmosphériques

de liaison correspondent à celles de leurs formes ioniques respectives.<sup>9</sup> Ainsi peut-il être supposé que les cations sont présents au sein de chlorures (notamment pour le sodium) ou de carbonates (notamment pour le calcium et le magnésium).

L'énergie de liaison de l'orbitale 2p du soufre serait à attribuer à des groupements sulfate. Son photopic, centré sur 169,7 eV est peu perturbé avec une très faible contribution à des énergies de liaison inférieures situées entre 164 et 165 eV qui pourraient être attribuées au soufre élémentaire ou à des atomes centraux de soufre au sein d'anions tétrathionate (Murata et Ikeda la situent à 164,5 eV<sup>11</sup>, Brion à 164,3 eV<sup>12</sup>).

La décomposition du photopic Pb(4f<sub>5/2</sub>) fut indispensable car un recouvrement de ce photopic est à noter avec celui de Zn(3s). Le plomb, dont l'orbitale 4f<sub>5/2</sub> est détectée à 139,5 eV, est vraisemblablement associé à des groupements sulfate.<sup>13</sup> La valeur de l'énergie de liaison de cette orbitale du plomb lorsque celui-ci est sous forme PbSO<sub>4</sub> est la plus proche de celle trouvée ici par rapport à toute autre espèce contenant du soufre et de l'oxygène : les thiosulfates présentent un doublet non observé ici tandis que la forme sulfite est observée entre 166 et 167 eV.<sup>13</sup> Les énergies de liaison sont supérieures dans le cas où le plomb est lié à de l'oxygène au sein de composés tels l'oxyde de plomb, l'hydroxyde le carbonate ou l'hydroxycarbonate (hydrocérussite, 2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub>).<sup>14</sup>

Le zinc serait plutôt sous forme de type ZnO (1022,3 eV). Il ne semble pas être présent sous la forme de sulfure même si dans ce cas le photopic correspondant pour l'orbitale Zn(2p) de ZnS est d'énergie de liaison très légèrement inférieure à ZnO (1022,0 eV)<sup>15</sup>. La confirmation de l'absence de forme sulfurée se trouve dans le fait que l'énergie de liaison de S(2p<sub>3/2</sub>) de ZnS vaut 161,6 eV S(2p<sub>1/2</sub>)<sup>15</sup> voire 162,7 eV.<sup>16</sup>

Les photopics N(1s) permettent par décomposition de distinguer trois types de liaison mettant en jeu cet élément : à 400,4 eV pour les azote liés à des atomes de carbone (au sein des COV), 402,3 eV pour les azote de cations ammonium et 407,6 eV pour les nitrates (tous deux contenus dans des aérosols d'origine anthropogénique).<sup>7,9</sup>

Le photopic de l'aluminium (2p) à 75,6 eV reste difficile à attribuer mais est tout de même proche de la valeur trouvée par Campbell et al. dans des cendres volantes (75,8 eV)<sup>17</sup> tandis que Lindsay et al. donnent 76,3 eV pour l'orbitale 2p de l'aluminium dans Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>18</sup> Il importe enfin de ne pas oublier les aluminosilicates cités pour le silicium.



Les mesures effectuées sur ces filtres, dont l'un des résultats considéré comme le plus représentatif a été présenté ici, montrent, outre la faisabilité de la démarche, l'intérêt de l'information portée par les analyses par SPX tant en termes de semi-quantification que de spéciation des éléments présents sur des épaisseurs déterminées par le libre parcours moyen des photoélectrons sondés. Il conviendrait de multiplier les mesures et de travailler plutôt sur des prélèvements plus sélectifs (comme ceux par impaction) car le prélèvement par filtration induit la collection de nombre de particules très diverses par leur nature et composition ce qui entraîne un très grand nombre d'informations pour un élément donné au niveau des différents photopics.

## **II.2. Microanalyse élémentaire par microsonde électronique**

Un fragment de filtre en microfibre de verre fourni par E. Perdrix a été dispersé dans l'éthanol absolu par ultrasons. Le prélèvement a eu lieu du 16/09/1999 10h au 13/10/1999 16h. Cette durée de prélèvement est suffisamment longue pour recouvrir totalement le filtre de particules.

Les particules dispersées par ultrasons ont été déposées sur un support de carbone puis introduites dans la chambre d'analyse après évaporation de l'éthanol absolu. Lors de la préparation de l'échantillon, des fibres du filtre ayant emprisonné quelques particules ont été entraînées dans la pipette de prélèvement et déposées. Bien qu'il ait été initialement prévu de n'analyser que des particules, les cartographies de divers éléments réalisées sur l'ensemble fibres du filtre-particules sont représentées sur la Planche 1.

Quelques particules sont discernables sur l'image des électrons secondaires (en haut de la rangée du milieu de la Planche 1). Leurs tailles sont voisines ou en deçà de 2  $\mu\text{m}$ . La comparaison de cette image avec la cartographie du silicium permet de constater que cet élément est le constituant majoritaire des fibres. Ces dernières contiennent aussi les éléments Al, Ca, K et Na. La position relative des particules est facilement repérable dans l'espace du fait de la présence des fibres. Des particules contenant du fer, du calcium, de l'aluminium sont vraisemblablement d'origine naturelle. Trois autres particules sont constituées de titane.

## Chapitre V : Caractérisation des particules atmosphériques

---

A la vue des images du plomb et du soufre, il est impossible de voir une coïncidence de ces éléments. Cela écarte pour cet exemple au moins la présence de PbS, PbSO<sub>4</sub> ou tout oxosulfate. Le plomb métallique et les oxydes de plomb semblent les options les plus plausibles.

L'information la plus intéressante provient de la répartition spatiale du zinc. Ce dernier n'apparaît que sous forme de dépôts sur les fibres du filtre. Cette observation, qui corrobore les résultats contenus dans le rapport de janvier 2002 <sup>1</sup> montre que le zinc serait engagé dans une espèce hydrosoluble imprégnant le filtre et qui se dépose par dessiccation.

## Chapitre V : Caractérisation des particules atmosphériques

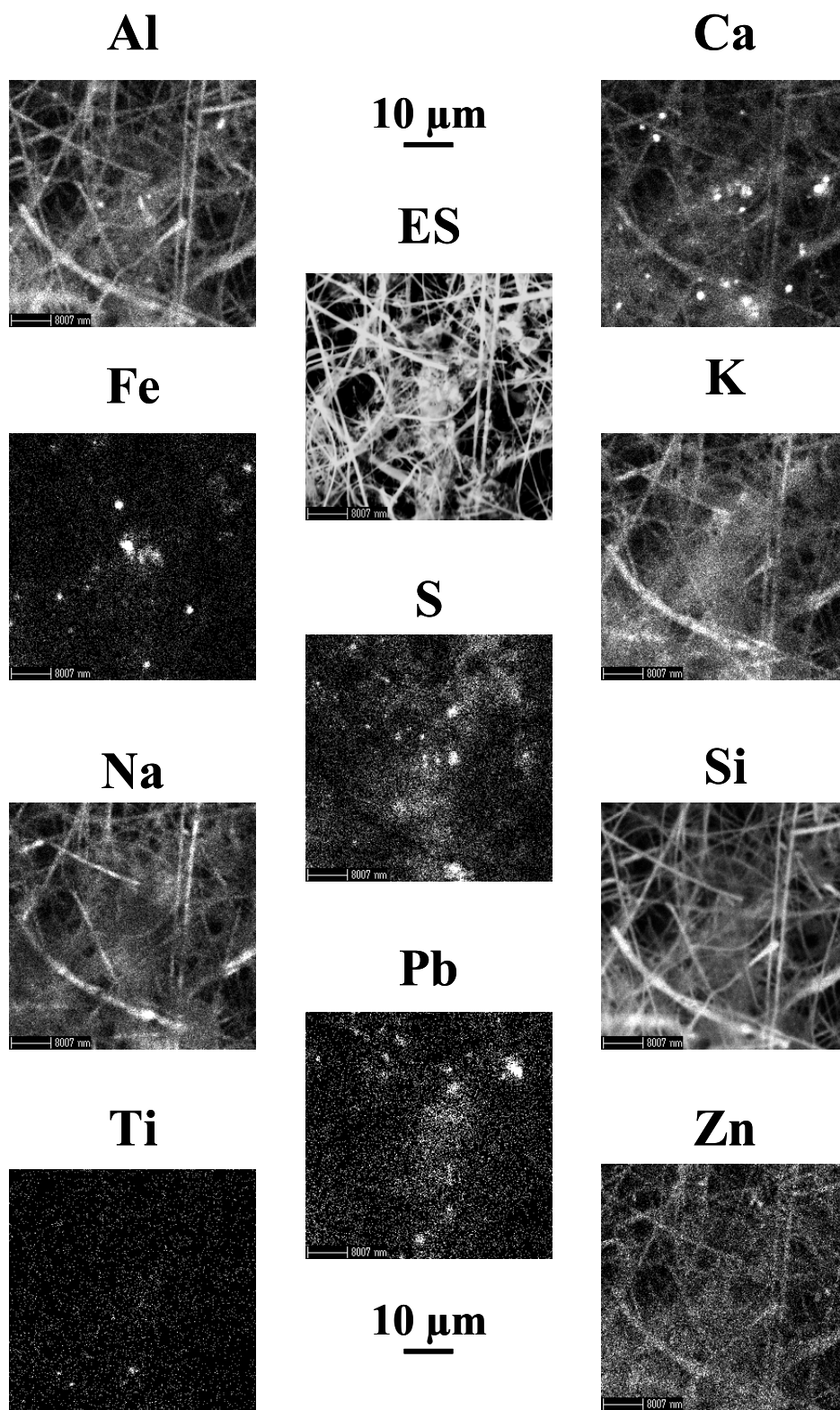


Planche 1. Répartitions spatiales élémentaires de particules retenues sur quelques fibres d'un filtre en fibre de verre. ES signale l'image réalisée à partir des Electrons Secondaires (image située en haut de la rangée du milieu).

## II.3. Microanalyse moléculaire par microspectrométrie Raman

L'analyse de particules prélevées sur filtre a permis de constater que les composés majoritairement présents sont des composés carbonés dont des exemples de spectres sont présentés sur la Figure 1. Ce spectre est souvent obtenu avec un fond très intense ce qui a eu pour conséquence de masquer fortement les signaux issus d'autres vibreurs que le carbone. Les spectres de ces composés carbonés ont l'allure présentée sur la figure ci-dessous de deux bandes plus ou moins symétriques situées aux environs de 1350 et 1580  $\text{cm}^{-1}$ . Ces composés carbonés sont appelés génériquement carbone amorphe ou carbone suie. Ils sont formés notamment par combustion de sources d'énergies fossiles ou de la biomasse.

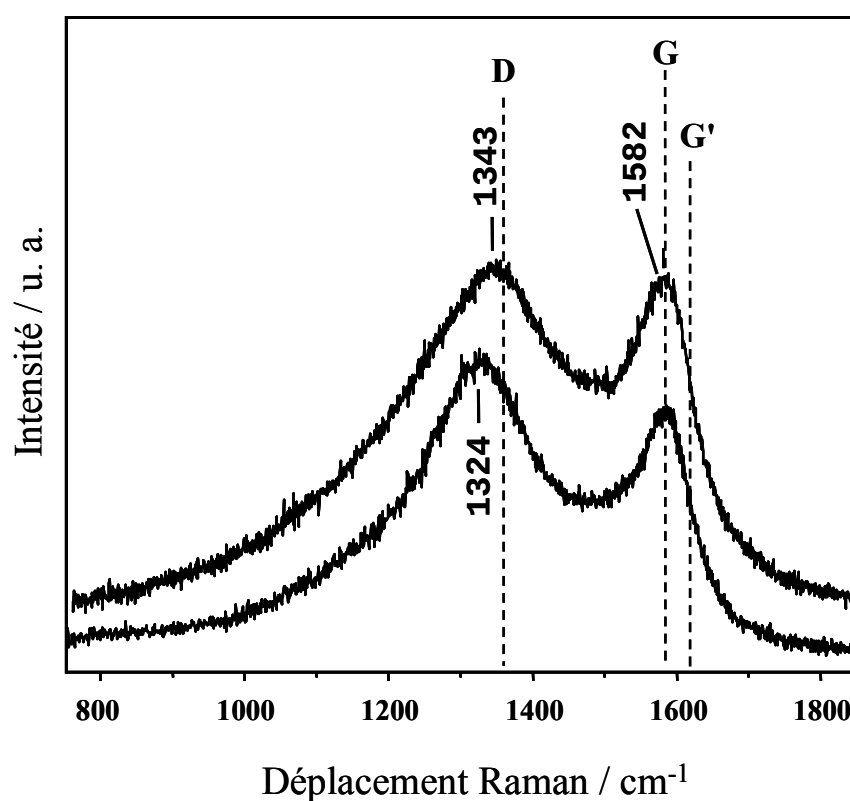


Figure 1. Spectres Raman de la plupart des particules observées sur les filtres. La ligne verticale annotée D est positionnée à 1360  $\text{cm}^{-1}$  environ; celle annotée G est située à 1585  $\text{cm}^{-1}$  et celle annotée G' est située à 1620  $\text{cm}^{-1}$ .

## Chapitre V : Caractérisation des particules atmosphériques

Un article consacré à la caractérisation de telles particules par spectroscopie Raman propose un modèle semi empirique à partir duquel il est possible de tirer quelques conclusions sur l'origine de ces particules.<sup>19</sup> Les auteurs utilisent trois composantes spectrales caractéristiques du carbone qui sont signalées sur la Figure 1 par des traits pointillés verticaux : les bandes D, G et G'. La raie centrée sur  $1585\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode  $E_{2g}$  du carbone Graphite et est appelée raie G. L'intensité de cette raie varie avec la taille du cristal. La raie centrée sur  $1620\text{ cm}^{-1}$  est un mode analogue au précédent mais qui concerne la surface du cristal : elle est de ce fait notée G'.<sup>20</sup> La raie située à environ  $1360\text{ cm}^{-1}$  est appelée raie de Désordre et son déplacement Raman dépend fortement de la longueur d'onde excitatrice. A partir des paramètres liés à ces composantes (intensités, rapports d'intensités, valeur du déplacement Raman de la raie G') permettent de pouvoir juger de la taille de la phase cristallisée au sein de particules carbonées, de la perturbation de la surface engendrée par exemple par l'interaction avec d'autres composés qui y seraient adsorbés ou du rapport surface sur volume des particules. C'est pour ces raisons que les deux spectres de la Figure 1 ont la même allure mais pas les mêmes caractéristiques au niveau de leurs deux bandes.

Les autres espèces qui purent tout de même être identifiées sont du carbone graphite (raie D faible à très faible, raie G forte et relativement fine, raie D' quasiment absente), des oxydes de fer sous des formes très différentes et dont les spectres sont souvent déformés par le fond imposé par les particules de carbone de type suie. Ces oxydes de fer sont de la forme  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec le même type d'observation que celles qui ont été présentées dans les deux précédents chapitres. Des nitrates, sulfates et carbonates ont été en outre identifiés mais pas toujours de façon précise quant au(x) cation(s) qui leur sont respectivement associés. Il reste que les spectres de certains de ces composés purent tout de même être attribués pour la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) ou le gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). De l'oxyde de titane sous ses formes les plus connues (anatase et rutile, deux variétés allotropiques de formule brute  $\text{TiO}_2$ ) et plus rarement encore des aluminosilicates ont été identifiés.

### III. ANALYSE DES PRELEVEMENTS PAR IMPACTION

Bien que l'impacteur soit constitué de sept étages (cf. chapitre I, partie II. 3. 2. 2. b), seuls les prélèvements provenant des étages 4, 5 et 6 seront étudiés ici. Hormis le fait que ces analyses sont très coûteuses en temps et à l'origine de nombreux résultats analytiques ou physico-chimiques, la raison essentielle de la restriction à ces trois étages d'impaction provient de la constatation que les particules de tailles inférieures sont les plus dangereuses pour la santé humaine (cf. chapitre II). Il importe de composer avec les tranches granulométriques les plus fines tout en veillant à ce que la taille des particules ne soit pas inférieure à la résolution spatiale des méthodes analytiques utilisées ici. Les trois étages précédemment évoqués sont ceux répondant au mieux à ce compromis.

#### III.1. Microanalyse moléculaire par microspectrométrie Raman

##### III.1.1. Analyse de particules prélevées à l'étage 5

###### III.1.1.1. Description et analyses des résultats d'une expérience d'imagerie Raman réalisée sur plusieurs particules

Le prélèvement par impaction a été fait le 20/03/2000 pendant 5,3 heures à un débit de pompage d' $1\text{m}^3$  par heure (cf. chapitre I).

Le résultat d'une expérience d'imagerie menée sur quelques particules de l'étage 5 de l'impacteur en cascades est présenté sur la Planche 2. L'étage 5 de l'impacteur permet de prélever les particules dont le diamètre aérodynamique noté  $D_{ae}$  est tel que :

$$1,1 \mu\text{m} \leq D_{ae} \leq 2,1 \mu\text{m}.$$

La zone d'analyse a pour dimensions  $75,1 \times 50,7 \mu\text{m}^2$ . 38×26 spectres ont été enregistrés avec les paramètres instrumentaux suivants : 2 accumulations, 15 s, région spectrale :  $150\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$ , filtre de densité 0,3 (3,5 mW), objectif 100×, ouverture de la fente :  $180\mu\text{m}$  ; ouverture du trou confocal :  $600 \mu\text{m}$ . Cette zone est située au centre de l'ensemble des particules impactées dont une vue est présentée sur la Figure 2. La forme

## Chapitre V : Caractérisation des particules atmosphériques

arrondie selon laquelle les particules impactées sont organisées est due au fait qu'elles ont traversé un trou calibré avant de venir s'impacter sur le support. La composition des particules balayées lors de cette expérience est globalement représentative de ce qui a été trouvé lors de multiples expériences similaires.

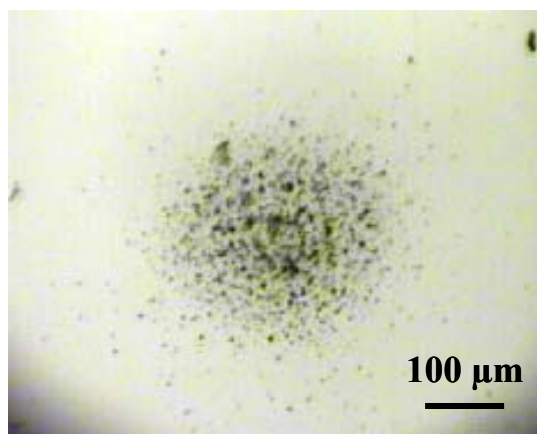


Figure 2. *Vue d'ensemble de particules impactées à l'étage 5 de l'impacteur.*

Le spectre a de la Planche 3 permet de constater que les particules impactées sur l'étage 5 de l'impacteur sont souvent des particules de sulfate d'ammonium, composé reconnu pour être caractéristique des particules atmosphériques d'origine anthropogénique. Le spectre b est attribué à un oxyde de fer ressemblant à ceux rencontrés dans le chapitre précédent. Il est toutefois reconnu que les oxydes de fer sont naturellement présents dans l'atmosphère. Le spectre e représente celui de la silice obtenu en enregistrant un spectre du support de prélèvement propre. Il apparaît d'ailleurs que sa répartition spatiale représente la « trace » des particules analysées. La faiblesse du signal associé au support vient du fait que la mesure a été faite à hauteur constante au niveau des particules. Une particule de silicium est présente de façon anecdotique (spectre d). Le spectre c présente une allure très semblable à celle du sulfate d'ammonium avec une raie de vibration de valence symétrique centrée sur  $980\text{ cm}^{-1}$  (voir le spectre de référence). De même, deux autres modes provenant probablement du même groupement ( $978$  et  $995\text{ cm}^{-1}$ ) sont observés sur le spectre f. D'après la répartition spatiale correspondant à ce spectre (Planche 2. f), cette signature spectrale est associée à des espèces sulfate localisées en périphérie des répartitions spatiales a et c de la Planche 2.

## Chapitre V : Caractérisation des particules atmosphériques

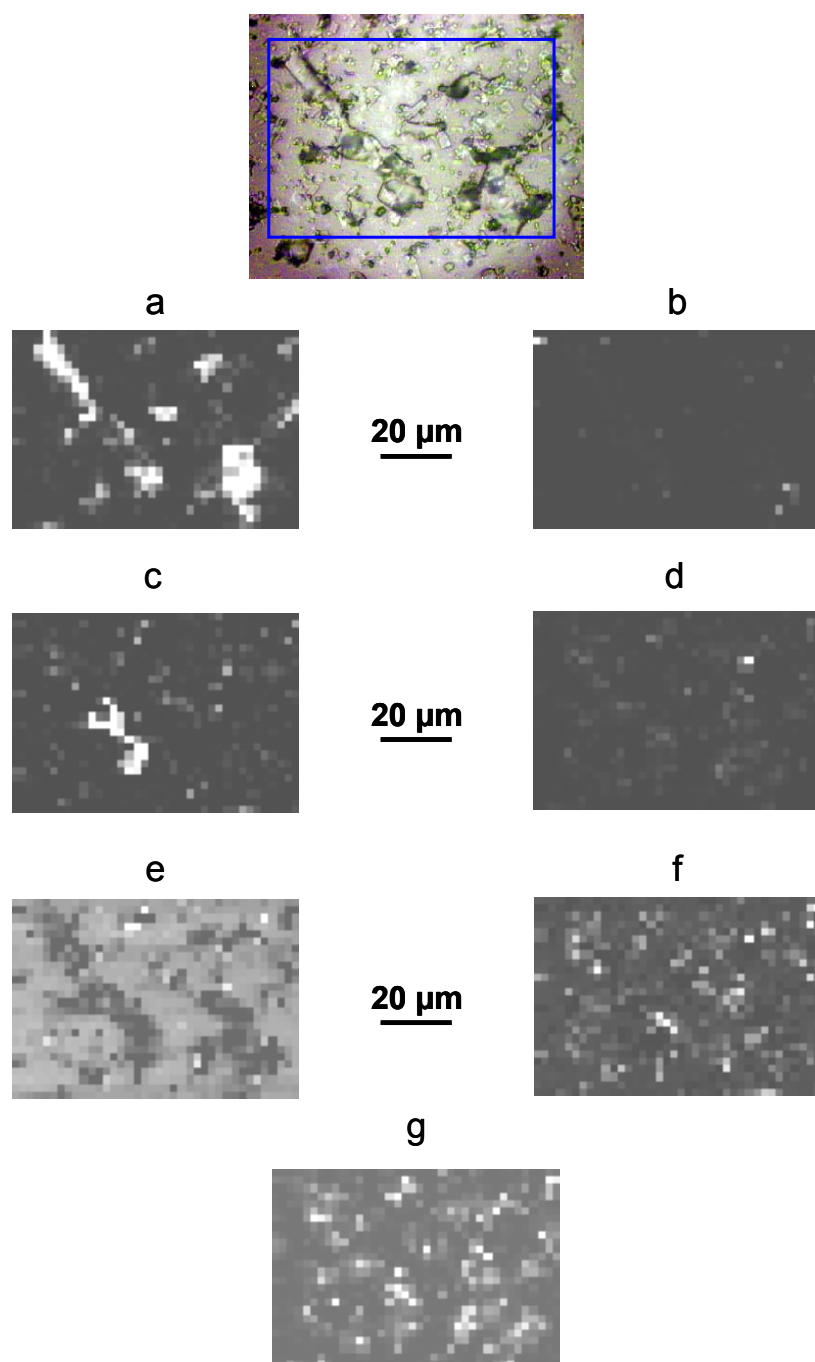


Planche 2. En haut : image vidéo de particules prélevées par impaction en cascades à l'étage 5 de l'impacteur en cascades. Le cadre bleu délimite la zone balayée. a) à f) Cartographies des contributions des spectres Raman des constituants des poussières, résolus par la méthode SIMPLISMA modifiée. g) cartographie des particules contenant du carbone (spectre non représenté sur la Planche 3)



## Chapitre V : Caractérisation des particules atmosphériques

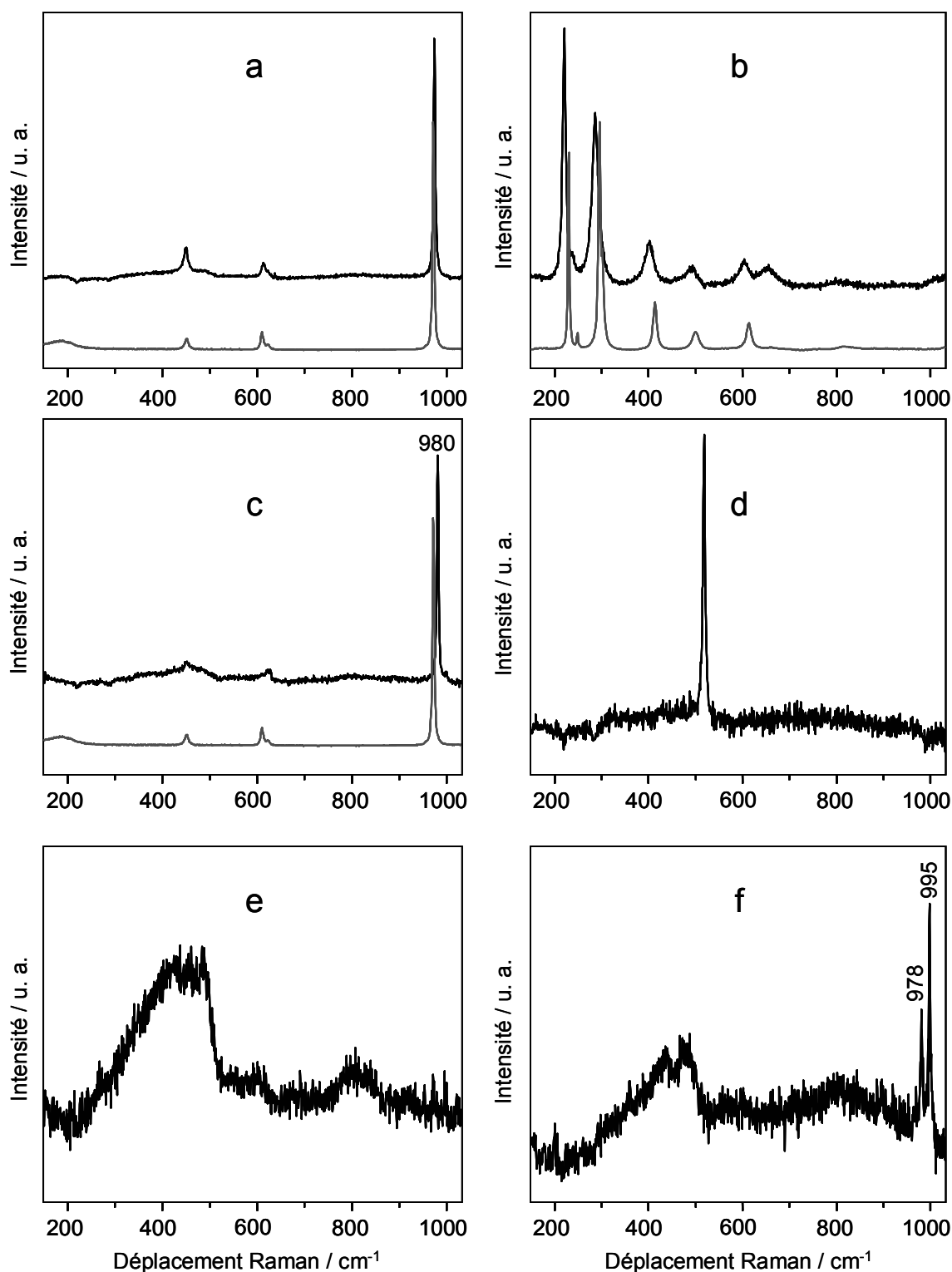


Planche 3. Spectres Raman résolus par la méthode SIMPLISMA modifiée et associés aux répartitions spatiales de la. Les spectres en gris sont les spectres de référence enregistrés à partir des produits purs correspondants. a) et c) en gris : spectre de sulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  pur et en poudre b) en gris : spectre d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ; d) silicium ; e) silice ( $\text{SiO}_2$ ) ; f) sulfate mixte.

Par la faiblesse des intensités de ces modes, le spectre f est empreint de contributions associées à la silice et son rapport signal sur bruit est faible.

Une approche qualitative de modélisation chimique a dès lors été entreprise dans le but d'apporter un début d'explication voire de confirmation à ces hypothèses.

### **III.1.1.2. Les cristaux obtenus à partir de $\text{CaCO}_3$ solide dans $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 1M.**

Les spectres a, c et f de la Planche 3 présentent des raies Raman dans une région spectrale qui pourrait correspondre à des vibrations de valence symétriques de groupements sulfate. De plus, la littérature fait abondamment état du fait que le sulfate d'ammonium figure parmi les aérosols atmosphériques.<sup>21, 22, 23, 24, 25</sup> De plus, la caractérisation des particules prélevées par filtration en ligne a permis de constater la présence de calcite qui est un constituant d'aérosols atmosphériques d'origine naturelle. Un composé mixte de sulfates d'ammonium et de calcium a été identifié<sup>26</sup> parmi des particules en suspension dans l'atmosphère<sup>27</sup> et il a été montré que ce composé pouvait être synthétisé.<sup>28</sup> Un travail de modèle chimique a donc été tenté afin d'appréhender l'interaction entre le sulfate d'ammonium et la calcite ou le gypse.

Une solution de sulfate d'ammonium de concentration  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\text{pH}_{\text{mesuré}} = 5,42$  ;  $\text{pH}_{\text{calculé}} = 5,44$ ) a été préparée avec de l'eau pure ( $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ). Cette solution a été saturée avec de la calcite en poudre puis agitée. Trois semaines après arrêt de l'agitation, des cristaux en forme d'aiguilles longs de quelques millimètres sont observés à l'interface de la poudre de calcite et de la solution de sulfate d'ammonium. Les cristaux sont transparents. La zone des vibrations d'élongation symétriques des groupements sulfate et carbonate d'un spectre Raman enregistré en un point d'un cristal présentant un défaut de cristallisation est représentée sur la Figure 3. Deux nouvelles raies ( $982$  et  $998 \text{ cm}^{-1}$ ) apparaissent à côté de la raie de vibration d'élongation symétrique du groupement carbonate dû à la calcite ( $1086 \text{ cm}^{-1}$ ), de celle du groupement sulfate dû au sulfate d'ammonium ( $975 \text{ cm}^{-1}$ ) qui est décalée de  $2 \text{ cm}^{-1}$  par rapport à celle observée sur des cristaux de sulfate d'ammonium pur, et de celle du groupement sulfate attribuée au sulfate de calcium dihydraté ( $1008 \text{ cm}^{-1}$ ). Outre, la formation de sulfate de calcium, il semblerait

donc qu'une nouvelle phase cristalline se soit formée et que les deux nouvelles raies observées soient des modes des groupements sulfate au sein de cette nouvelle structure.

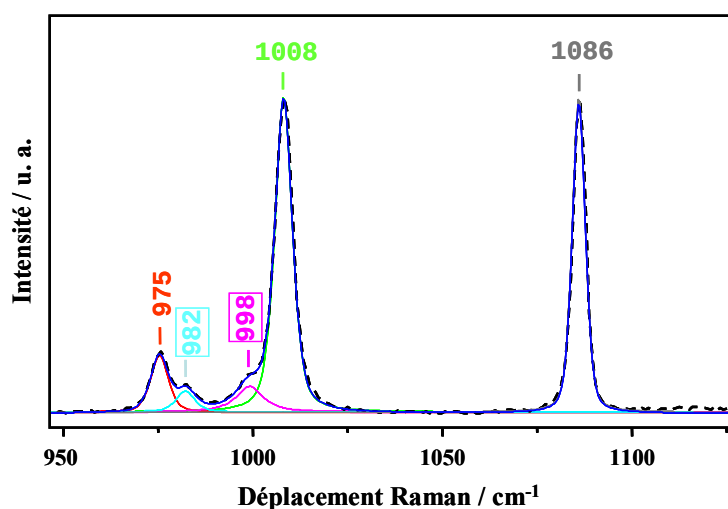


Figure 3. Spectre Raman de cristaux obtenus par ajout de calcite dans une solution de sulfate d'ammonium à  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  environ. Décomposition spectrale des raies de vibration d'élongation symétriques des groupements sulfate et carbonate sur la zone  $950\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$ . La courbe en pointillés noirs représente le spectre enregistré ; la courbe bleu marine représente la somme des contributions respectivement centrées sur  $975$ ,  $982$ ,  $998$ ,  $1008$  et  $1086 \text{ cm}^{-1}$ .

La Figure 4 présente la même région spectrale d'un spectre enregistré en un autre point du cristal.

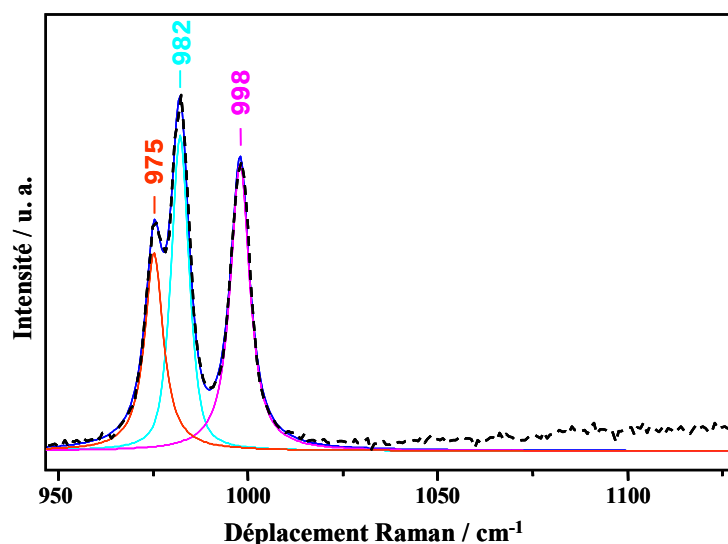


Figure 4. Spectre Raman de cristaux obtenu par ajout de calcite dans une solution de sulfate d'ammonium à  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  environ. Décomposition spectrale des raies de vibration d'élongation symétriques des groupements sulfate sur la zone  $950\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$ . La courbe en pointillés noirs représente le spectre enregistré ; la courbe bleu marine représente la somme des contributions respectivement centrées sur  $975$ ,  $982$  et  $998 \text{ cm}^{-1}$ .

## Chapitre V : Caractérisation des particules atmosphériques

---

Les deux nouvelles raies centrées sur 982 et 998  $\text{cm}^{-1}$  sont présentes de même que celle à 975  $\text{cm}^{-1}$  tandis que les modes des carbonate (1086  $\text{cm}^{-1}$ ) et sulfate (1008  $\text{cm}^{-1}$ ) de calcium ont disparu.

Les mêmes raies apparaissent aux mêmes déplacements Raman que celles représentées sur la Figure 4 sur des spectres Raman de cristaux obtenus suite à une expérience similaire qui a consisté à répéter la même opération en remplaçant le carbonate de calcium par du sulfate de calcium.

Cette expérience tend donc à montrer que la mise en présence d'un cation calcium avec du sulfate d'ammonium peut donner lieu à la formation d'une phase correspondant à un sulfate mixte. L'analogie avec les fréquences Raman observées sur le spectre exhaustif (Planche 3) indiquerait la présence d'une phase analogue dans les aérosols contenant du sulfate d'ammonium et du gypse. Une telle phase serait issue de la réaction entre  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  provenant de l'oxydation de  $\text{SO}_2$  atmosphérique.

### III.2. Analyses élémentaire et moléculaire combinées

L'analyse d'un même échantillon par microanalyse élémentaire (microsonde électronique) et par microanalyse moléculaire (microsonde Raman) est présentée dans ce paragraphe. Cela permet de pouvoir confronter directement les informations élémentaires et moléculaires concernant les mêmes particules. Une seule publication récente présente des résultats obtenus grâce à une analyse combinée de particules atmosphériques par microscopie électronique à balayage et par microspectrométrie Raman est comptabilisée à l'heure actuelle.<sup>29</sup>

#### III.2.1. Analyse de particules prélevées à l'étage 4

Les Planche 4 et Planche 5 présentent le résultat d'une expérience d'imagerie par microspectrométrie Raman puis par microanalyse élémentaire par microsonde électronique, toutes deux menées sur quelques particules provenant de l'étage 4 de

## Chapitre V : Caractérisation des particules atmosphériques

l'impacteur ( $2,1 \mu\text{m} \leq D_{ae} \leq 3,3 \mu\text{m}$ ). La zone analysée par microspectrométrie Raman a pour dimensions  $88 \times 66 \mu\text{m}^2$ .  $70 \times 52$  spectres ont été enregistrés avec les paramètres instrumentaux suivants : 2 accumulations, 10 s, région spectrale :  $150\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$ , filtre de densité 0,3 (3,5 mW), objectif  $100\times$  à longue distance de travail, ouverture de la fente :  $180 \mu\text{m}$  ; ouverture du trou confocal :  $600 \mu\text{m}$ . La zone balayée lors de l'expérience menée par microanalyse élémentaire par microsonde électronique est plus grande. La zone correspondant à l'analyse moléculaire est délimitée par un cadre jaune. La platine porte-échantillon du microspectromètre n'offre pas les mêmes conditions de fixation des supports que celle de la microsonde électronique, la lamelle de silice n'y fut pas positionnée de façon rigoureusement identique si bien que la zone analysée apparaît inclinée de  $4^\circ$  sur les images élémentaires.

La comparaison de la répartition spatiale des espèces moléculaires identifiées avec celle des éléments correspondant qui constituent les molécules constitue une source d'information considérable. La superposition des cartographies élémentaires permet de juger de la présence de différents éléments au même point d'une particule. Un exemple de superposition est présenté sur la Figure 6. Il permet par exemple de supposer que le composé nommé « carbonate mixte » et présenté sur la Planche 5 contient du calcium, du carbone et du magnésium. De plus, son spectre (Figure 5. e) présente la forme caractéristique d'un carbonate (et la littérature fait état de l'existence de divers carbonates mixtes coordonnés à des alcalins et à des alcalino-terreux sous des formes naturelles).<sup>30</sup>

Cette méthode qualitative a permis, pour des espèces dont les spectres Raman sont très faibles, d'attribuer le spectre h de la Figure 5 à des minéraux de type feldspaths par comparaison avec les cartographies des éléments Na, Al, Ca et K puis en allant comparer avec des spectres de feldspaths.<sup>31</sup> Les cartographies des éléments sodium et chlore permettent de supposer que certaines particules sont d'origine marine ce qui ne peut être confirmé par Raman puisque NaCl cristallise dans un système cubique à faces centrées et ne possède pas de spectre Raman du premier ordre. Par ailleurs, l'analyse par microspectrométrie Raman a permis de pouvoir mettre en évidence les espèces silicées autres que la silice pure tel le quartz. Ce discernement entre deux phases de même formule brute n'aurait pas été possible par l'analyse élémentaire. De plus, le substrat étant de la silice pure, les cartographies des éléments Si et O sont peu utilisables pour identifier ces éléments constituant les particules.

## Chapitre V : Caractérisation des particules atmosphériques

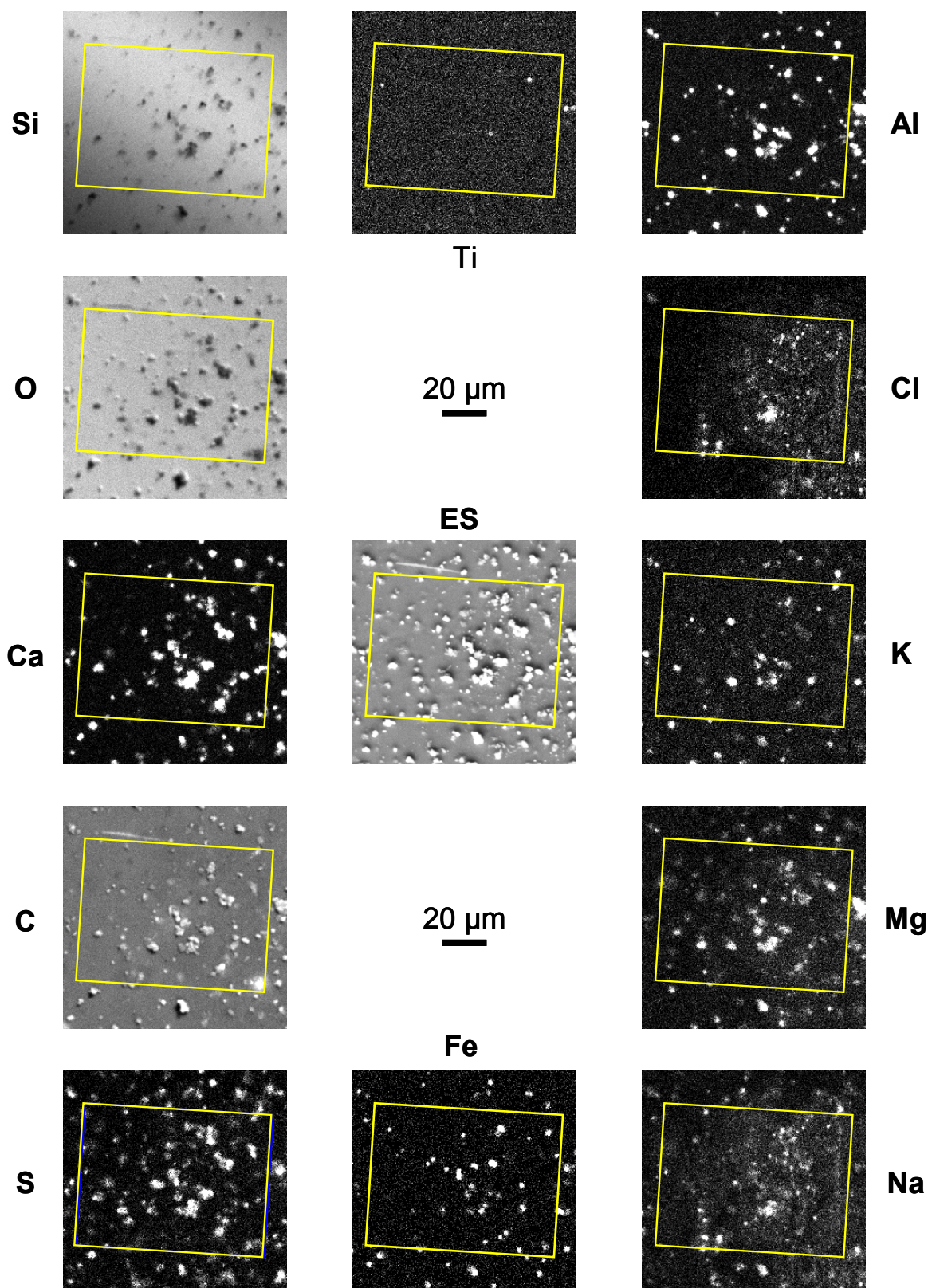


Planche 4. Répartitions spatiales élémentaires de particules de l'étage 4 de l'impacteur. ES signale l'image réalisée à partir des Electrons Secondaires (image située au centre de la planche). Les rectangles jaunes délimitent la zone balayée lors de l'enregistrement des spectres Raman en mode point par point.

## Chapitre V : Caractérisation des particules atmosphériques

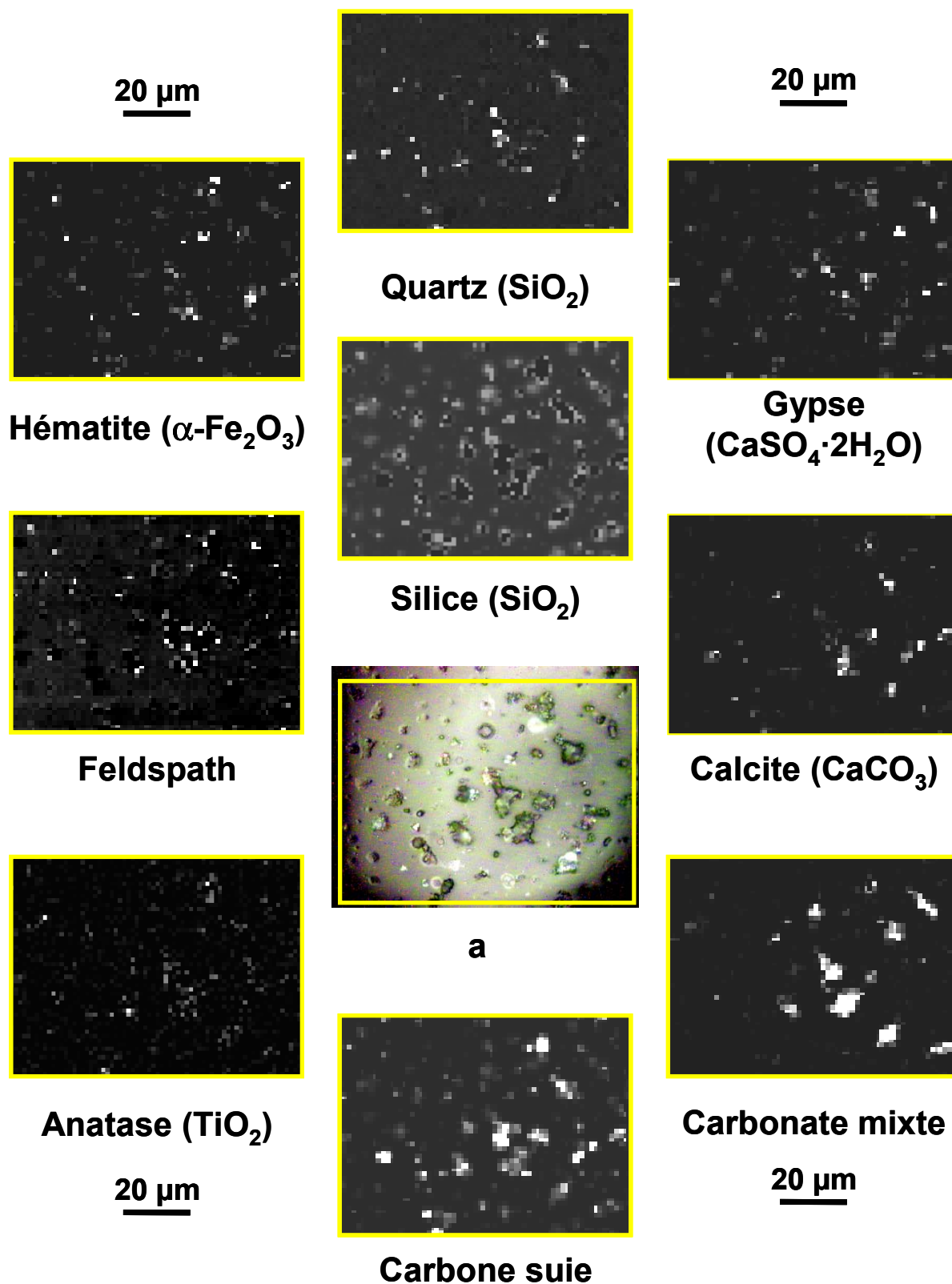


Planche 5. Cartographies des contributions des spectres Raman des constituants du mélange, résolus par la méthode SIMPLISMA modifiée. a) image vidéo de l'amas analysé. Le cadre jaune délimite la zone balayée.



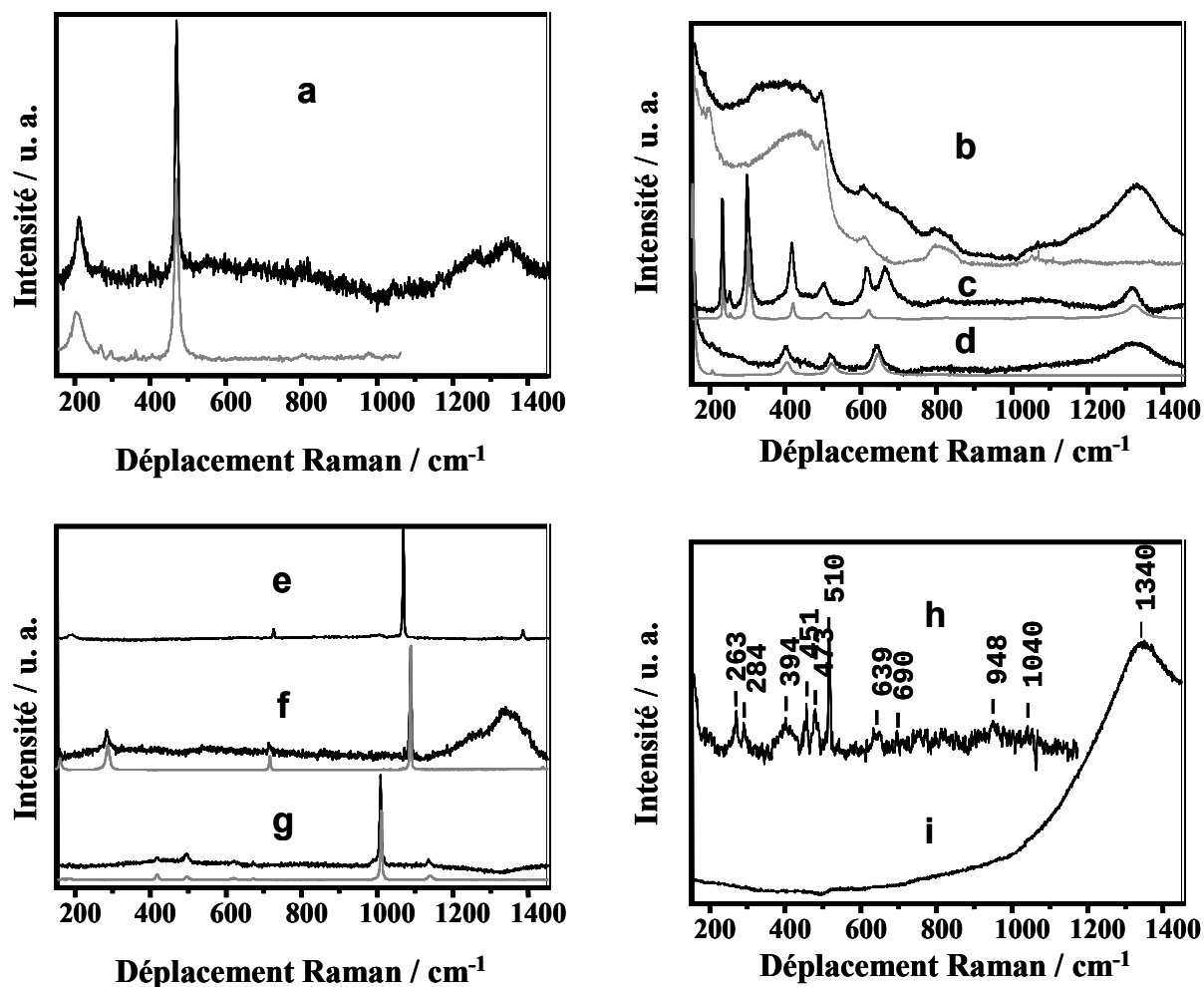


Figure 5. Spectres Raman résolus par la méthode SIMPLISMA modifiée et associés aux répartitions spatiales de la Planche 5. Les spectres en gris sont les spectres de référence enregistrés à partir des produits purs correspondants. a) quartz ( $\text{SiO}_2$ ) ; b) silice ( $\text{SiO}_2$ ) ; c) hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ; d) anatase ( $\text{TiO}_2$ ) ; e) carbonate mixte ; f) calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) ; g) gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ; h) minéral de la famille des feldspaths ; i) carbone (suie).

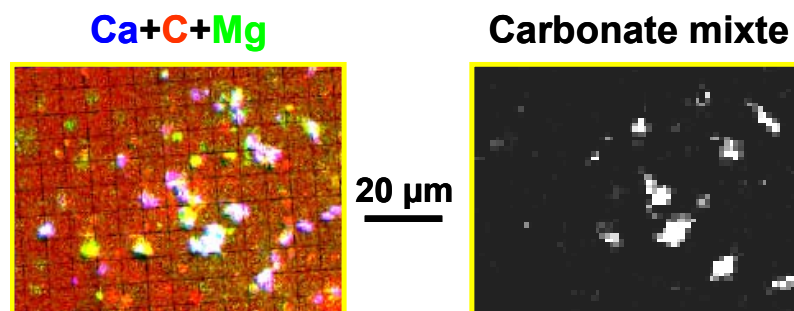


Figure 6. A droite : superposition des cartographies élémentaires du calcium (en bleu), du carbone (en rouge) et du magnésium (en vert). A gauche : répartition spatiale des espèces moléculaires dont le spectre a été attribué à un carbonate mixte.



L'analyse combinée d'une zone contenant du plomb et du zinc a été réalisée mais sans résultats concluants pour la microspectrométrie Raman : seul un fond intense est observé sur les spectres des pixels correspondant aux points où ces éléments avaient été détectés par microsonde électronique. Deux raisons peuvent être invoquées pour cela : la forte intensité du signal provenant de particules émettant de la fluorescence masque le signal Raman des petites particules contenant du plomb et du zinc. Il est difficile de pouvoir les analyser en parvenant à les illuminer dans de bonnes conditions et en présence de carbone amorphe. Une autre cause de non observation est l'émission des éléments métalliques sous forme de vapeur.<sup>32</sup> Celles-ci se condensent en donnant des particules de petite taille (souvent inférieure à 0,1  $\mu\text{m}$ ).<sup>1</sup>

La caractérisation par microsonde de Castaing d'une particule contenant du plomb qui ne fut pas balayée lors des analyses conjointes par microspectrométrie Raman et microsonde de Castaing est présentée dans la suite.

### **III.3. Microanalyse élémentaire par microsonde électronique**

Les cartographies présentées ci-après ont été faites à proximité de la zone présentée précédemment.

La particule de plomb a une composition élémentaire qui correspondrait à celle de l'hydroxypyromorphite  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ . Cette particule est probablement issue d'une envolée de sols antérieurement contaminés par des émissions aériennes. Ces émissions aériennes auraient été fixées par ces sols où elles auraient réagi avec des engrais phosphorés ajoutés pour l'activité agricole. Une réaction analogue a été étudiée dans des sols contaminés par du plomb.<sup>33</sup>

## Chapitre V : Caractérisation des particules atmosphériques

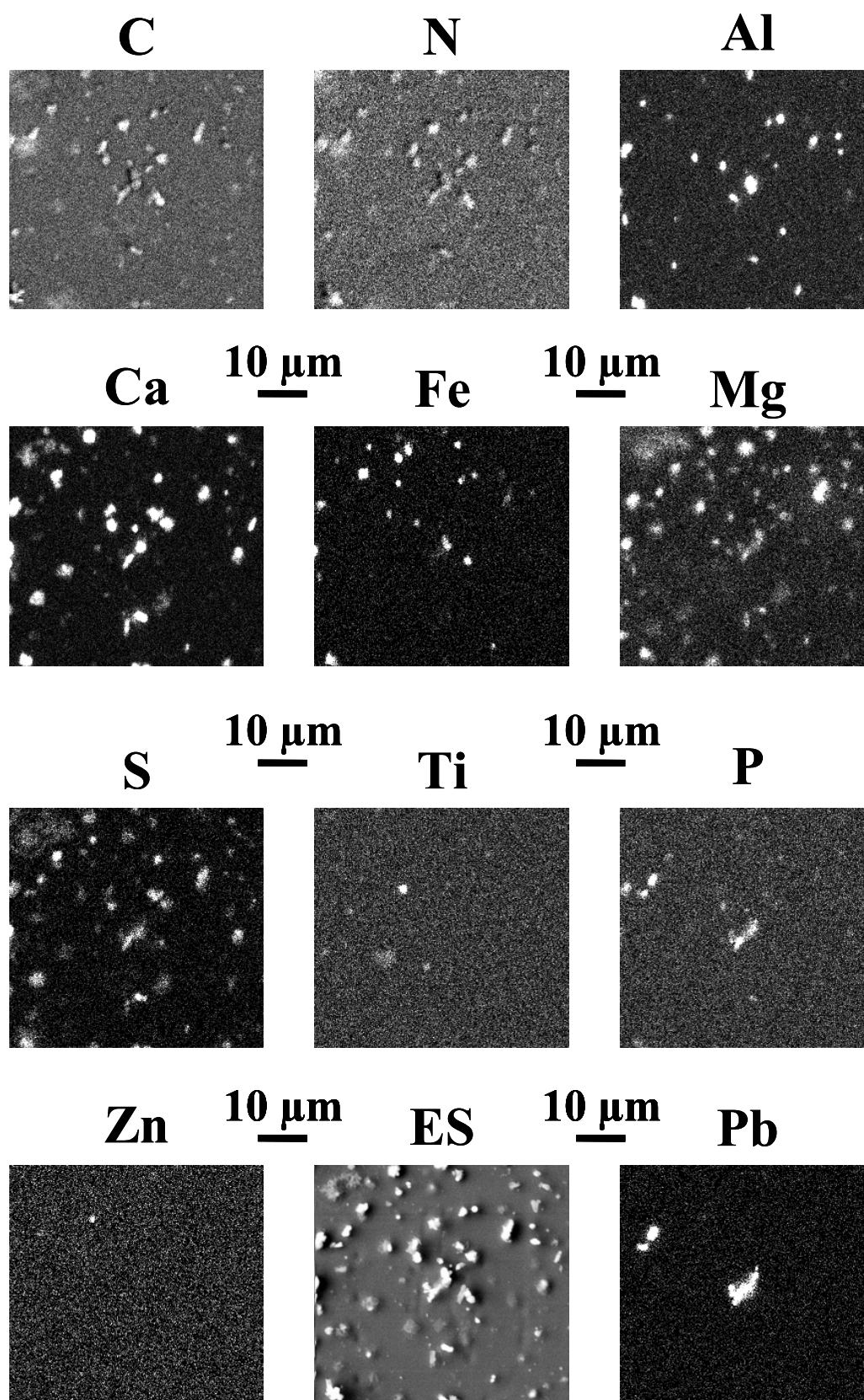


Planche 6. Répartitions spatiales élémentaires de particules de l'étage 4 de l'impacteur . ES signale l'image réalisée à partir des Electrons Secondaires (cartographie située au milieu de la dernière rangée).

## Chapitre V : Caractérisation des particules atmosphériques

Le résultat du dosage élémentaire pratiqué en plusieurs points des particules contenant du plomb est présenté sur la Figure 7.

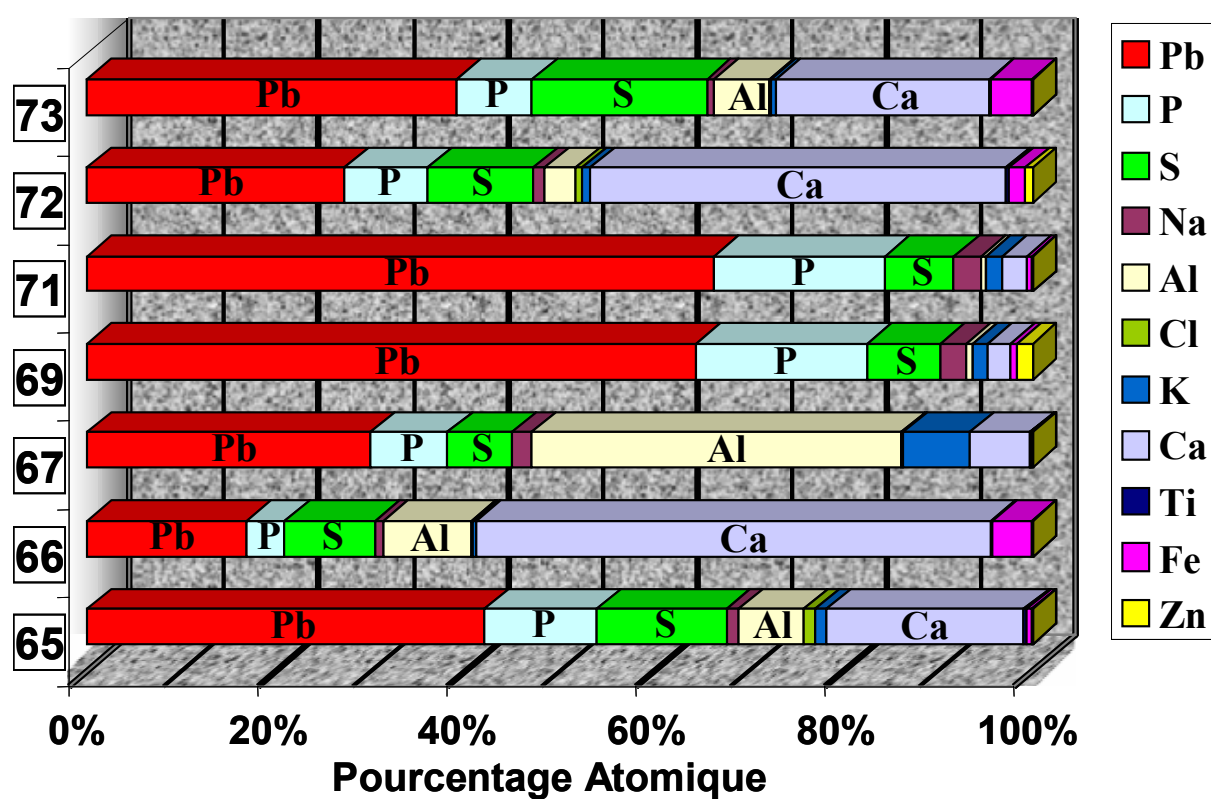
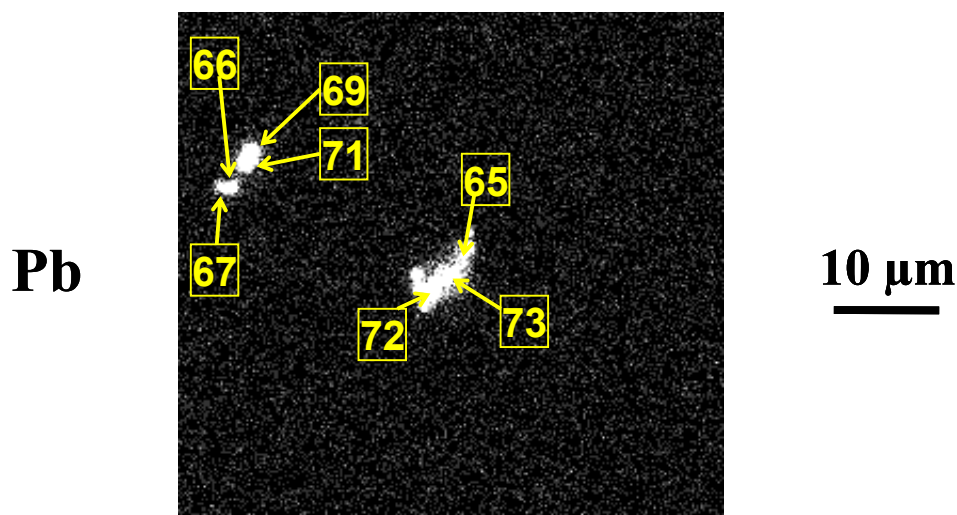


Figure 7. Analyses quantitatives ponctuelles aux différents points repérés sur la répartition spatiale du plomb de la Planche 6 (en haut).

## IV. CONCLUSIONS

Dans le rapport sur le site Métaeurop détaillant les analyses élémentaires effectuées sur un nombre relativement grand de prélèvements avec des temps suffisamment longs, les résultats montrent de grandes variations dans les quantités massiques de plomb et de zinc selon la date des prélèvements. Cette proportion va de 20 à 2000  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  plomb et de 50 à 800  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  pour le zinc. Une forte quantité de plomb correspond toujours à une forte quantité de zinc ou à d'autres métaux polluants mineurs (Cd). Les quantités des éléments d'origine naturelle sont par contre dans des proportions équivalentes selon la durée et les périodes de prélèvements.

L'analyse semi quantitative SPX présentée montre que les proportions atomiques sont environ de 0,2 atome $\cdot\text{kg}^{-1}$  pour Zn et 0,02 atome $\cdot\text{kg}^{-1}$  pour Pb. Cela correspond à un prélèvement peu chargé en métaux polluants pour cet échantillon. A titre de comparaison, des moyennes de 0,8 atome $\cdot\text{kg}^{-1}$  pour Zn et de 0,2 atome $\cdot\text{kg}^{-1}$  pour Pb sont détectées par analyse élémentaire globale sur l'ensemble des prélèvements. La SPX apparaît toutefois comme une méthode relativement sensible, spécifique des éléments de surface et apportant des informations utiles quant à leur spéciation. Les microanalyses élémentaires confirment les déterminations par SPX de la présence rare de particules chargées en plomb et en zinc, ces dernières étant déposées finement sur les fibres du filtre. La nature hydrosoluble des espèces chimiques du zinc explique ce comportement par rapport aux espèces chimiques dans lesquelles le plomb est engagé. La métallisation de la surface des échantillons pour les analyses par microanalyse élémentaire par microsonde électronique impose d'effectuer les mesures par microspectrométrie Raman au préalable. La détectivité de cette dernière méthode est relativement faible et en tout cas bien au-delà de l'abondance des espèces susceptibles de contenir les éléments minoritaires auxquels l'intérêt est porté. L'utilisation d'un Microscope Electronique à Balayage Environnemental (MEBE) qui n'utilise aucun dépôt serait une alternative intéressante pour localiser les particules contenant des métaux.

L'adaptation de l'échantillonnage lié à la collection des particules par impaction à celui requis pour la SPX devrait être envisagée. Cela apparaît d'autant plus primordial que les

---

## Chapitre V : Caractérisation des particules atmosphériques

---

prélèvements par filtration en ligne présentent l'inconvénient de collecter des constituants de natures aussi différentes que nombreuses. En revanche, il a été observé que le prélèvement par impaction présentait l'avantage de concilier ségrégation en diamètre aérodynamique et ségrégation chimique : cette méthode de prélèvement pourrait donc être intéressante pour les analyses par SPX. Il faudra toutefois compter avec la faible quantité de matière prélevée ainsi qu'avec le substrat utilisé.

Si la présence de particules de sulfate et d'oxosulfate de plomb semble vraisemblable à 1 km de la source, aucune trace de PbS qui est l'espèce majoritaire rejetée dans l'atmosphère n'a été démontrée. Il en est de même pour le zinc dont l'oxyde et le sulfate sont les espèces majoritaires détectées. La particule d'hydroxypyromorphite est attribuable à une envolée de sols provenant d'une pollution ancienne.

Bien qu'aucune espèce contenant du plomb et du zinc n'ait pu être détectée par imagerie Raman automatisée sur des aérosols prélevés par impaction, il apparaît que cette technique est performante pour l'identification et la cartographie moléculaires au niveau de l'aérosol atmosphérique. Une étude combinée avec la microscopie électronique analytique automatisée apparaît indispensable à une efficacité et à une commodité d'utilisation. La combinaison des microanalyses élémentaires et moléculaires a déjà été envisagée mais aucun appareil commercial n'est disponible aujourd'hui.

## BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- 1 E. Perdrix, C. Brémard, Caractérisation des métaux polluants dans les poussières atmosphériques, Rapport de fin de contrat, Programme de Recherches Concertées, Environnement et Activités humaines, Etude d'un secteur pollué par les métaux, Janvier 2002.
- 2 B. Barbaray, J. P. Contour, G. Mouvier, R. Barde, G. Maffiolo, B. Millancourt, Chemical heterogeneity of aerosol samples as revealed by atomic absorption and X-ray photoelectron spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.*, 1979, 13 (12), 1530-2.
- 3 L. Kövér, J. Tóth, J. B. Shág, I. Borbély-Kiss, Surface analysis of air pollutants by XPS: Problems and experiences, *Surf. Interface Anal.*, 1989, 14, 217-23.
- 4 E. Janssen, A. Goldmann, Real-time investigation of aerosol particle beams using x-ray photoemission spectroscopy, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1993, 63 (4), 327 – 40.
- 5 F. Faude, J. Goschnick, XPS, SIMS and SNMS applied to a combined analysis of aerosol particles from a region of considerable air pollution in the upper rhine valley, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1997, 358 (1-2), 67 – 72.
- 6 J. Tóth, I. Beszeda, C. Cserhati, F. Medve, Xps and epma study of size-fractionated ambient aerosol particles collected in urban and industrial areas, *Surf. Interface Anal.*, 1997, 25 (13), 970 – 82.
- 7 M. Kendall, B. M. Hutton, T. D. Tetley, M. J. Nieuwenhuijsen, E. Wigzell, F. H. Jones, Investigations of fine atmospheric particles surfaces and lung lining fluid interactions using XPS, *Appl. Surf. Sci.*, 2001, 178 (1-4), 27-36.
- 8 A. Wawrós, E. Talik, J. S. Pastuszka, Investigations of aerosols from Swietochlowice, Pszczyna and Kielce by XPS method, *J. Alloys Compd.*, 2001, 328 (1-2), 171-4.
- 9 B. M. Hutton, D. E. Williams, Assessment of X-ray photoelectron spectroscopy for analysis of particulate pollutants in urban air, *Analyst*, 2000, 125 (10), 1703-6.
- 10 K. Laajalehto, R. St. C. Smart, J. Ralston, E. Suoninen, STM and XPS investigation of reaction of galena in air, *Appl. Surf. Sci.*, 1993, 64, 29-39.
- 11 K. Murata, S. Ikeda, T. Utsunomiya, A. Yasui, X-ray photoelectron spectrometric and X-ray fluorometric studies of sulphur compounds on the surface of copper plates exposed to the atmosphere, *Talanta*, 1976, 23 (7), 529-33.
- 12 D. Brion, Etude par spectroscopie de photoélectrons de la dégradation superficielle de FeS<sub>2</sub>, CuFeS<sub>2</sub>, ZnS et PbS à l'air et dans l'eau, *Appl. Surf. Sci.*, 1980, 5, 133-52.
- 13 D. Fornasiero, F. Li, J. Ralston, R. St. C. Smart, Oxidation of galena surfaces. I. X-ray photoelectron spectroscopic and dissolution kinetic studies, *J. colloid interface sci.*, 1994, 164 (2), 333-44.
- 14 A. N. Buckley, R. Woods, An X-ray photoelectron spectroscopic study of the oxidation of galena, *Appl. Surf. Sci.*, 1984, 17, 401-14.

## Chapitre V : Caractérisation des particules atmosphériques

---

- 15 G. Deroubaix, P. Marcus, X-ray photoelectron spectroscopy analysis of copper and zinc oxides and sulphides, *Surf. Interface Anal.*, 1992, 18 (1), 39 – 46.
- 16 D. Lichtman, J. H. Craig Jr., V. Sailer, M. Drinkwine, AES and XPS spectra of sulfur in sulfur compounds, *Appl. Surf. Sci.*, 1981, 7 (4), 325-31.
- 17 J. A. Campbell, R. D Smith, L. E. Davis, Application of X-ray photoelectron spectroscopy to the study of fly ash, *Appl. Spectrosc.*, 1978, 32 (3), 316-9.
- 18 J. R. Lindsay, H. J. Rose Jr, W. E. Swartz Jr, P. H. Watts Jr, K. A. Rayburn, X-ray photoelectron spectra of aluminum oxides: structural effects on the 'chemical shift', *Appl. Spectrosc.*, 1973, 27 (1), 1-5.
- 19 S. K. Sze, N. Siddique, J. J. Sloan, R. Escribano, Raman spectroscopic characterization of carbonaceous aerosols, *Atmos. Environ.*, 2001, 35, 561-8.
- 20 M. J. Matthews, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, M. Endo, Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials, *Phys. Rev. B*, 1999, 59 (10), R6585-8.
- 21 M. Z. Jacobson, Global direct radiative forcing due to multicomponent anthropogenic and natural aerosols, *J. Geophys. Res. Atm.*, 2001, 106 (D2), 1551-68.
- 22 C. N. Hewitt, The atmospheric chemistry of sulphur and nitrogen in power station plumes, *Atmos. Environ.*, 2001, 35 (7), 1155-70.
- 23 S. T. Martin, Phase transitions of aqueous atmospheric particles, *Chem. Rev.*, 2000, 100 (9), 3403-53.
- 24 A. Micallef, J. J. Colls, Analysis of long-term measurements of airborne concentrations of sulphur dioxide and  $\text{SO}_4^{2-}$  in the rural United Kingdom, *Environ. Monit. Assess.*, 1999, 57 (3), 277-90.
- 25 K. E. Grant, C. C. Chuang, A. S. Grossman, J. E. Penner, Modeling the spectral optical properties of ammonium sulfate and biomass burning aerosols : parameterization of relative humidity effects and model results. Carbonaceous particles in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 1999, 33 (17), 2603-20.
- 26 M. del Monte, P. Rossi, Fog and gypsum crystals on building materials, *Atmos. Environ.*, 1997, 31 (11), 1637-46.
- 27 X. Querol, A. Alastuey, J. A. Puigercus, E. Mantilla, C. R. Ruiz, A. Lopez-Soler, F. Plana, R. Juan, Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station : Chemical characterization, *Atmos. Environ.*, 1998, 32 (4), 719-31.
- 28 I. Mori, M. Nishikawa, Y. Iwasaka, Chemical reaction during the coagulation of ammonium sulphate and mineral particles in the atmosphere, *Sci. Total Environ.*, 1998, 224 (1-3), 87-91.

## Chapitre V : Caractérisation des particules atmosphériques

---

- 29 M. P. Nelson, C. T. Zugates, P. J. Treado, G. S. Casuccio, D. L. Exline, S. F. Schlaegle, Combining Raman chemical imaging and scanning electron microscopy to characterize ambient fine particulate matter, *Aerosol Sci. Tech.*, 2001, 34 (1), 108-17.
- 30 E. Königsberger, L. C. Königsberger, H. Gamsjäger, Low-temperature thermodynamic model for the system,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63 (19-20), 3105–19 et références citées.
- 31 T. P. Mernagh, Use of the laser Raman microprobe for discrimination amongst feldspar minerals, *J. Raman Spectrosc.*, 1991, 22 (8), 453-7.
- 32 L. J. Spokes, T. D. Jickells, “Speciation of metals in the atmosphere” in “Chemical speciation in the environment”, A. M. Ure, C. M. Davidson editors, Blackie Academic & Professional, London (1995).
- 33 J. Yang, D. E. Mosby, S. W. Casteel, R. W. Blanchar, Lead immobilization using phosphoric acid in a smelter-contaminated urban soil, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35 (17), 3553-9.



# CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'étude de la spéciation et de la chimie atmosphérique de poussières émises par une fonderie de plomb et de zinc située dans le Pas de Calais a été l'occasion d'une participation à la prise de conscience au niveau mondial des impacts des activités métallurgiques sur l'environnement.

La composition chimique et la répartition des composés métalliques dans les poussières produites par les activités pyrométallurgiques dans le monde sont des facteurs qu'il était important de connaître pour appréhender rationnellement la spéciation des éléments métalliques dans l'atmosphère, les sols et la biosphère.

Les résultats obtenus dans la thèse apportent la connaissance de la majeure partie des espèces chimiques et de leur répartition jusqu'au niveau de la particule individuelle avec une résolution spatiale de l'ordre du micron. Les résultats sont relatifs à une seule usine localisée dans la région Nord-Pas de Calais. Toutefois, l'extension des résultats à d'autres usines du même type dans le monde est évidente. Certes, l'apport à la connaissance de la chimie hétérogène atmosphérique des composés métalliques est limité à un parcours d'environ 1 km après leur émission. Toutefois, l'étude sur le site atelier du Programme de Recherches Concertées a été l'occasion de la mise au point et de la mise en œuvre d'une méthode générale de spéciation directe et moléculaire de particules industrielles et atmosphériques. C'est un résultat méthodologique indispensable à la réalisation du projet scientifique tant au niveau de la recherche académique qu'à celui du PRC de la région Nord-Pas de Calais.

Le travail effectué dans cette thèse a permis de mettre au point une méthode directe in situ d'identification et d'imagerie moléculaire par microspectrométrie Raman avec une résolution spatiale à l'échelle de l'aérosol atmosphérique. Cette méthode, qui combine automatisation et traitement multivarié, a montré sa potentialité dans le domaine de la chimie environnementale et une utilisation future dans le domaine de l'orientation moléculaire dans des matériaux est prévisible.

L'utilisation complémentaire de techniques déjà éprouvées comme moyens analytiques efficaces : microscopie électronique analytique, spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X et diffraction des rayons X, a permis de faire un bilan de la nature chimique des divers et nombreux composés métalliques dans les poussières susceptibles d'être émises dans l'atmosphère par les fonderies de plomb et de zinc, jusqu'au niveau de la

## Conclusion générale et perspectives

---

particule. Les sulfures sont les espèces majoritaires du plomb et du zinc rejetées dans l'atmosphère sous la forme d'agrégats de particules submicroniques.

L'analyse par les mêmes techniques et méthodes de prélèvements de particules à un kilomètre de l'émetteur a permis la mise en évidence de la chimie atmosphérique que subissent les particules émises par les activités pyrométallurgiques lors de leur parcours dans l'atmosphère. Des agrégats de particules de sulfates et d'oxydes sont les espèces chimiques représentatives du plomb et du zinc à un kilomètre de l'usine. L'activité oxydante de l'atmosphère est déjà prépondérante au niveau local et la chimie au niveau des aérosols est probablement plus réactive pour des parcours régionaux dans l'atmosphère.

Les résultats de spéciation chimique sur les émissions de poussières chargées en métaux et sur leurs retombées dans le voisinage du site d'activité industrielle s'intègrent dans les résultats quantitatifs des retombées locales en fonction du secteur géographique et des saisons dans la zone atelier du PRC. Ces derniers ont été obtenus par le laboratoire de chimie de l'Environnement de l'Ecole des Mines de Douai. La connaissance de la nature physico-chimique des retombées est une étape importante de l'évaluation de leur toxicité potentielle ainsi que de l'explication de la pollution historique des sols. La spéciation des métaux dans les sols est également une donnée essentielle de la biodisponibilité des métaux par les plantes et les organismes vivants. C'est un problème difficile qui nécessitera des compétences complémentaires et pluridisciplinaires pour aboutir à une interprétation exhaustive.

Dans la poursuite des études sur les phénomènes de chimie atmosphérique hétérogène qui sont encore très mal connus surtout au niveau de l'entité réactive que représente l'aérosol de pollution, la microspectrométrie Raman sera probablement une technique in situ performante surtout si les techniques de champ proche peuvent permettre d'obtenir une résolution spatiale au niveau nanométrique qui est l'échelle réelle de l'hétérogénéité des aérosols. Des études multitechniques en laboratoire utilisant des chambres de simulation de chimie atmosphérique seront l'occasion d'apporter un aspect prédictif environnemental à des rejets dans l'atmosphère dus aux activités anthropiques.

## Approche physico-chimique des pollutions atmosphériques engendrées par la production pyrométallurgique de plomb et de zinc

---

**Résumé :** L'étude de l'impact des émissions de poussières dans l'atmosphère par une fonderie de plomb et de zinc située dans la région Nord-Pas de Calais a permis de constater que la littérature témoigne d'une prise de conscience des impacts des activités métallurgiques sur le plan mondial.

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un programme de recherches concertées à l'initiative de la région Nord-Pas de Calais.

Il a nécessité la mise au point d'une méthode d'imagerie moléculaire par microspectrométrie Raman combinant automatisation et traitement multivarié avec une résolution spatiale de l'ordre du micron. L'apport de cette méthode combinée à l'imagerie élémentaire a prouvé sa potentialité dans l'étude des particules d'origines industrielle et atmosphérique.

Des analyses complémentaires par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X, par diffraction des rayons X ainsi que des analyses élémentaires ont permis de dresser un bilan physico-chimique des poussières émises dans l'atmosphère par les procédés pyrométallurgiques et par les envois des stocks de minerais. Les espèces majoritaires de plomb et de zinc sont des sulfures sous forme d'agglomérats inférieurs à 10  $\mu\text{m}$  dont l'hétérogénéité est inférieure à 1  $\mu\text{m}$ .

L'analyse des particules prélevées à 1 km de l'émetteur montre une présence de plomb et de zinc au sein de particules inférieures à 5  $\mu\text{m}$  parmi des aérosols d'origine naturelle. Plomb et zinc apparaissent le plus souvent sous la forme de sulfates et d'oxydes et proviennent probablement de l'oxydation des sulfures durant leur parcours atmosphérique. Cette oxydation est probablement l'étape initiale de la constitution d'aérosols de pollution.

Les phénomènes de chimie atmosphérique multiphasique sont très mal connus. La microspectrométrie Raman sera probablement une technique de spéciation performante surtout si les techniques de champ proche permettent d'obtenir une résolution spatiale nanométrique qui est l'échelle de l'hétérogénéité des aérosols.

**Mots clés :** Fonderie, Plomb, Zinc, Microspectrométrie Raman, Analyse multivariée, SIMPLISMA, XPS, Microanalyse par sonde électronique, WDS

---

## Physico-chemical approach of atmospheric pollution engendered through pyrometallurgical lead and zinc smelting

---

**Summary:** The study of the environmental impact of dusts emitted by a pyrometallurgical lead and zinc smelter situated in Nord-Pas de Calais, France, occasioned the observation of a worldwide awareness of metallurgical activities impacts. Recent scientific publications ascertain the intensive research in this field.

This work was made within the framework of a concerted research program established by the "region Nord-Pas de Calais". It required developing a direct molecular speciation imaging method with a spatial resolution within the micrometer range. This method, which uses Raman microspectrometry combines automatization and numerical, multivariate analysis. The combination of this method with elemental imaging by electron microprobe microanalysis proved to be effective for the study of particulate matter originating from industrial activity and from the atmosphere.

Complementary X-ray induced Photoelectron Spectroscopy, X-ray diffraction and bulk elemental analysis led to a physicochemical characterization of dusts emitted in the atmosphere by the pyrometallurgical processes as well as by ore stocks stored outdoors. Major lead- and zinc-containing species are sulfides involved in complex compositions and in the form of agglomerates lower than 10  $\mu\text{m}$  in size and exhibiting heterogeneities lower than 1  $\mu\text{m}$ .

Analysis of particles collected 1 km away from the emitting source reveals lead and zinc presence within particles being less than 5  $\mu\text{m}$  in size, among natural aerosols. Lead and zinc most frequently occur in the form of sulfates and oxides from the subsequent oxidation of the sulfides in the atmosphere. Lead-containing particles originating from polluted soils are also shown.

Atmospheric chemistry phenomena still remain badly known. Raman microspectrometry shall probably be a convenient speciation technique in particular if near field techniques permit to obtain a spatial resolution in the order of the nanometer which corresponds to the aerosols heterogeneity size range.

**Keywords:** Smelter, lead, zinc, Raman microspectrometry, multivariate analysis, SIMPLISMA, XPS, EPMA, WDS

---

**Discipline :** Structure et dynamique des systèmes réactifs

**Laboratoire :** Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, UMR CNRS 8516, USTL, Bât. C5, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex.