

# CARACTERISATION CHIMIQUE ET MINERALOGIQUE DE PM10 EN ENCEINTES FERROVIAIRES SOUTERRAINES

S. Ngo<sup>\*1</sup>, N. Maubec<sup>2</sup>, C. Duée<sup>2</sup>, S. Leroux<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Agence d'Essai Ferroviaire, SNCF Voyageurs – Direction de l'Ingénierie du Matériel, 94407 Vitry sur Seine Cedex, France

<sup>2</sup>BRGM, 45060 Orléans Cedex 2, France

\*sylvie.ngo@sncf.fr

## TITLE

**Chemical and mineral characterization of PM10 in underground railway stations**

## RESUME

Différentes approches méthodologiques ont été mises en œuvre afin d'approfondir nos connaissances sur la composition chimique (oxyde de métaux) et la minéralogie des particules en suspension dans l'air des environnements ferroviaires souterrains. Les essais réalisés à partir des échantillons sur filtre prélevés sur le quai d'une gare souterraine du réseau SNCF ont permis d'obtenir de premières informations sur la nature des composés présents. Elles se résument par la présence importante de phases métalliques observées au MEB (microscope à balayage) et identifiées par DRX (diffraction des rayons X) comme étant de la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et de l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). La quantité de ces oxydes de fer a été estimée à près de 70% dans un des échantillons. Ces phases métalliques sont accompagnées de phases minérales (quartz, calcite, barytine, aluminosilicates et possiblement du gypse) et de sels, qui ont été confirmées par les analyses élémentaires au MEB. Les observations indiquent également une présence plus importante de particules minérales dans un second échantillon et ont permis d'identifier d'autres particules, comme les oxydes de zinc et de cuivre qui n'avaient pas été détectés par DRX.

## ABSTRACT

Several analytical methods were carried out to increase our knowledge on chemical (metals oxides) and mineral composition of particulate matter (PM10) in underground railway station environments. The sampling site is an underground SNCF station. Microscope observations (SEM-EDS) and X-ray diffraction (XRD) analysis were conducted on PM10 sampled on filters. SEM-EDS observations revealed high levels of metals, identified by XRD as magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). About 70% of the crystalline phase of PM10 is estimated to be iron oxide. Mineral phase composed of quartz, calcite, barite, aluminosilicate and probably gypsum was observed by SEM-EDS analysis. The presence of salts was also observed. Moreover, the amount of mineral particles and the mineral composition of PM10 can be slightly different from a sample to another. Indeed, a higher amount of mineral particles in one of the samples enabled the detection of zinc oxide and copper oxide by XRD.

**MOTS-CLES** : PM10, ferroviaire, composition chimique, composition minéralogique / **KEYWORDS**: PM10, railway, chemical composition, mineral composition

## 1. INTRODUCTION

La pollution de l'air par les particules fines est une problématique majeure en raison de son impact sur la santé. En effet, il a été estimé que cette pollution est responsable de 40 000 morts prématurés par an, Medina *et al* (2021). Or, dans les environnements ferroviaires souterrains, les concentrations en particules sont souvent supérieures aux niveaux de concentration mesurés en air ambiant. Très peu d'études existent sur la caractérisation physique et chimique de ces particules, informations importantes pour permettre l'identification de leurs sources d'émission. Les quelques données qui existent sur la composition chimique des PM10 et PM2,5 prélevées dans ces environnements indiquent toutefois que ces particules sont notamment de nature métallique et que ces métaux peuvent être sous forme d'oxydes métalliques, ANSES Saisine n°2011-SA-0265 (2015). Par conséquent, différentes approches méthodologiques ont été étudiées afin d'apporter une meilleure connaissance sur la composition chimique (oxyde de métaux) et la minéralogie des particules en suspension dans l'air des environnements ferroviaires souterrains.

## 2. MATERIELS ET METHODES

Le site de prélèvement est situé sur le quai d'une gare souterraine du réseau SNCF en Ile de France. Cette gare comporte deux voies et un quai central entièrement souterrain. Des tunnels encadrent la gare à chaque extrémité du quai. Des prélèvements de PM10 ont été réalisés à l'aide de deux préleveurs Partisol (Thermo Scientific) qui ont fonctionné en même temps afin d'obtenir des doublons d'échantillons. Ces prélèvements

ont été effectués sur des filtres en ester de cellulose (Millipore, diamètre 47mm). Les échantillons utilisés pour cette caractérisation chimique ont été prélevés les 31 mars, 01 et 02 avril 2021.

La détermination de la nature des particules a été effectuée par différentes méthodes analytiques. Un diffractomètre à rayons X (Bruker D8 Advance Da Vinci) équipé d'une source au cuivre  $\text{Cu K}_{\alpha 1,2}$   $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  et d'un détecteur 1D (LynXeye XE-T) a été utilisé pour identifier les phases cristallisées présentes. Les analyses par diffraction X ont, dans un premier temps, été effectuées sur les filtres n'ayant subi aucune préparation en amont et déposés sur un support métallique. Néanmoins, pour s'affranchir des signaux caractéristiques du support métallique et des filtres, les particules ont été grattées du filtre avec une lame de rasoir puis déposées sur un support en silicium « zero background ». Les acquisitions ont été effectuées entre  $4$  et  $55^\circ 2\theta$ , avec un pas de  $0,03^\circ 2\theta$  et un temps par pas de 2,5 secondes pour les échantillons du 31/03 et du 01/04. Quant à l'échantillon du 02/04, son temps d'acquisition a été rallongé à 12,5 secondes par pas afin d'améliorer le signal et réduire le bruit de fond du diffractogramme. De plus, une estimation des proportions massiques des différentes phases identifiées a été réalisée par affinement du diffractogramme selon la méthode de Rietveld. Cette méthode consiste à modéliser le diffractogramme expérimental à partir des données cristallographiques des phases minéralogiques présentes dans l'échantillon. Pour ce calcul, la ligne de base a été corrigée en éliminant le caractère amorphe de l'échantillon (élévation observée entre  $15^\circ 2\theta$  et  $35^\circ 2\theta$ ).

Pour apporter des informations supplémentaires sur la morphologie et la composition chimique des particules, des observations et microanalyses élémentaires ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type FEG (TESCAN Mira3XMU) équipé d'un système de microanalyse EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDAX TEAM) avec un détecteur SDD sans azote liquide (EDAX XPP). Les observations ont été réalisées sous vide poussé, avec une tension d'accélération de 15 kV, à l'aide d'un détecteur d'électrons secondaires (SE, morphologie) et un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE, contraste chimique). Les filtres ont été directement analysés au MEB, en déposant une couche de 20 nm de carbone à la surface de ceux-ci afin de rendre les échantillons conducteurs.

### 3. RESULTATS

Les analyses par diffractométrie par rayons X réalisées sans aucune préparation au préalable des échantillons (ceux du 31/03 et du 01/04) ont permis d'identifier la présence de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), de quartz ( $\text{SiO}_2$ ) et de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Toutefois la présence marquée de signaux caractéristiques du filtre et du support métallique sur lequel reposent les échantillons rendent l'interprétation des données compliquées. La préparation des échantillons par le grattage des particules et l'utilisation du support en silicium « zero background » a permis de confirmer la présence de calcite, de quartz et de magnétite. Cette préparation de l'échantillon a permis également l'identification d'autres phases telles que l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), du fer seul et probablement du gypse ( $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Tableau 1 et Figure 1). L'analyse de l'échantillon du 02/04, réalisée avec un temps de comptage plus long, présente un résultat moins bruité qui permet d'identifier des phases supplémentaires comme la barytine ( $\text{BaSO}_4$ ) et du sel (Halite –  $\text{NaCl}$ ). Ces résultats sont cohérents avec les données de la littérature qui ont identifié ces mêmes composés, Querol *et al* (2012), Salma *et al* (2009), Pattammattel *et al* (2020).

Enfin, il est noté que les trois diffractogrammes (Figure 1) présentent une élévation de la ligne de base entre  $15^\circ 2\theta$   $\text{CuK}_{\alpha}$  et  $35^\circ 2\theta$   $\text{CuK}_{\alpha}$  qui peut soit correspondre à la présence de composés amorphes, soit à la présence de particules de filtres qui auraient été prélevées lors de la récupération de la matière avec la lame de rasoir.

Tableau 1 : Analyses par diffraction X des échantillons du 31 mars, du 01 et du 02 avril après séparation du filtre à l'aide d'une lame de rasoir

Echantillon 31/03	Echantillon 01/04	Echantillon 02/04
Magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	Magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	Magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )
Hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	Hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	Hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
Quartz ( $\text{SiO}_2$ )	Quartz ( $\text{SiO}_2$ )	Quartz ( $\text{SiO}_2$ )
Calcite ( $\text{CaCO}_3$ )	Calcite ( $\text{CaCO}_3$ )	Calcite ( $\text{CaCO}_3$ )
Fer (Fe)	Fer (Fe)	Fer (Fe)
	Gypse ( $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ )	Barytine ( $\text{BaSO}_4$ )
		Halite ( $\text{NaCl}$ )
		Gypse ( $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ )

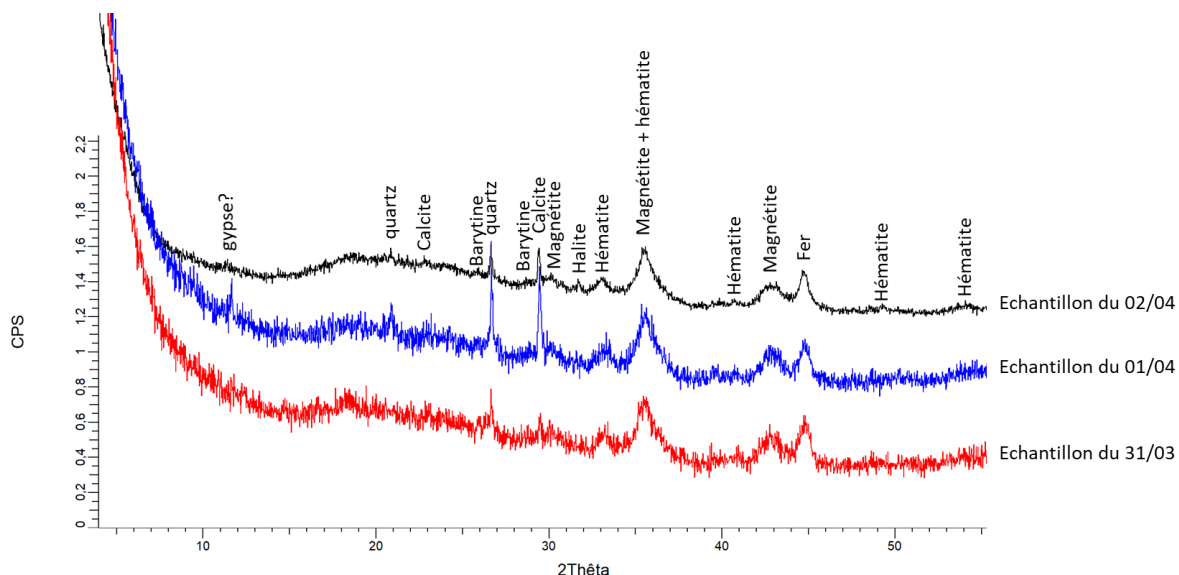


Figure 1 : Diffractogramme des échantillons du 31/03, du 01/04 et du 02/04 après séparation du filtre par une lame de rasoir

Contrairement aux échantillons du 31/03 et du 01/04 dont seulement un quart du filtre a été dédié à l'analyse par diffraction X, les particules de la totalité de l'échantillon du 02/04 ont également été grattées puis déposées sur support en silicium « zero background ». Cette quantité plus importante de particules a permis d'améliorer le signal et d'appliquer la méthode de Rietveld. Les proportions massiques ainsi obtenues (Tableau 2) indiquent que l'échantillon est constitué d'environ 70% d'oxydes de fer (magnétite et hématite) et de près de 15% de fer. La barytine a été estimée à 8%, alors que la calcite et le quartz ont, respectivement, été quantifiés à 6% et 4%.

Tableau 2 : Estimation des proportions massiques obtenue à partir de l'affinement du diffractogramme de l'échantillon du 02/04 selon la méthode de Rietveld

Composés	% massique
Magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	41
Hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	27
Quartz ( $\text{SiO}_2$ )	4
Calcite ( $\text{CaCO}_3$ )	6
Fer (Fe)	14
Barytine ( $\text{BaSO}_4$ )	8
Gypse ( $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ )	<1

Les observations réalisées au MEB-EDX révèlent que les filtres sont suffisamment recouverts de particules pour que le faisceau du MEB ne réagissent pas avec le filtre. D'une manière générale, les particules ont une taille inférieure à 5 microns avec un grand nombre de particules inférieures au micron, bien que quelques particules aient une taille allant jusqu'à une trentaine de microns (Figure 2 et Figure 3). Il est alors à noter que les particules inférieures au micron ne peuvent être analysées par EDS car la zone sondée par cette technique étant de l'ordre du micron.

Sur l'échantillon du 31/03, une grande majorité des particules correspondent à des composés métalliques de type fer (avec présence de Cr, Mn et Si) ou oxyde/hydroxyde de fer. Ces résultats concordent avec ceux identifiés par diffractométrie des rayons X (magnétite, hématite). Les autres particules sont reliées à des minéraux de type quartz ou aluminosilicates, des sels (KCl et NaCl) et de la barytine ( $\text{BaSO}_4$ ).

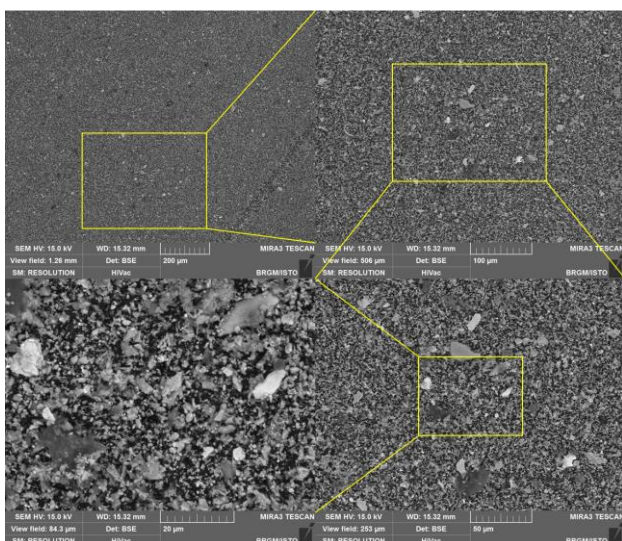


Figure 2 : Images MEB en mode BSE de l'échantillon du 31/03

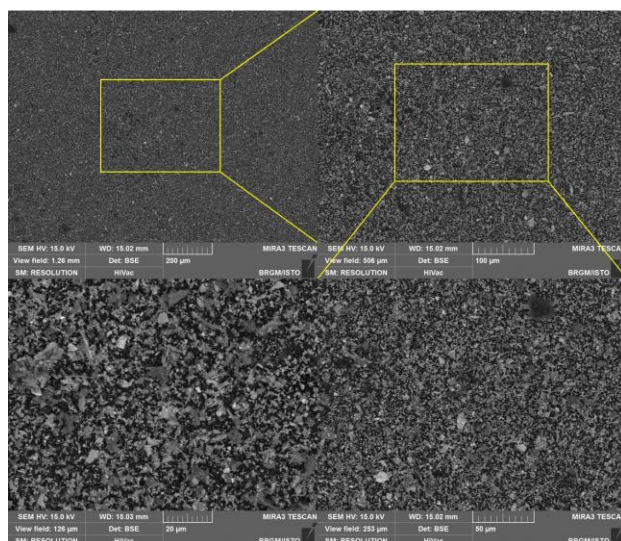


Figure 3 : Images MEB en mode BSE de l'échantillon du 01/04

Quant à l'échantillon du 01/04, les images BSE (Figure 3) réalisées avec les mêmes réglages de contraste/brillance que pour l'échantillon du 31/03 (Figure 2) apparaissent plus sombres. Ceci semble indiquer que le ratio phase métallique/phase minérale est inférieur dans le cas présent. Cette hypothèse est confirmée par les analyses EDS qui montrent la présence plus importante de la phase minérale (quartz, aluminosilicate de sodium de magnésium et de calcium) et de sels (barytine, sulfate de sodium) aux côtés de la phase métallique de type fer, oxyde/hydroxyde de fer, et alliages contenant du cuivre et du zinc.

#### 4. CONCLUSION

Les essais réalisés à partir des filtres reçus ont permis une approche méthodologique permettant d'avoir des premières informations sur la nature des composés présents. Elles se résument par la présence importante de phases métalliques observées au MEB et identifiées par DRX comme étant de la magnétite et de l'hématite. La quantité de ces oxydes de fer a été estimée à près de 70% dans l'échantillon du 02/04. Ces phases métalliques sont accompagnées de phases minérales (quartz, calcite, barytine, aluminosilicates et possiblement du gypse) et de sels, qui ont été confirmées par les analyses élémentaires au MEB. Les observations indiquent également une présence plus importante de particules minérales dans l'échantillon du 01/04 et ont permis d'identifier d'autres particules, comme les oxydes de zinc et de cuivre qui n'avaient pas été détectés par DRX. Les observations au MEB ont également mis en évidence que de nombreuses particules avaient une taille inférieure au micron.

Ce travail a été soutenu par l'Ingénierie du Matériel (Direction du Matériel – SNCF Voyageurs).

Anses (2015) Avis relatif à la pollution chimique de l'air des enceintes de transports ferroviaires souterrains et risques sanitaires associés chez les travailleurs. (saisine 2011-SA-0265). Maisons-Alfort : Anses, 361 p.

Medina S, Adélaïde L, Wagner V, de Crouy Chanel P, Real E, Colette A, Couvidat F, et al. (2021) Impact de pollution de l'air ambiant sur la mortalité en France métropolitaine. Réduction en lien avec le confinement du printemps 2020 et nouvelles données sur le poids total pour la période 2016-2019. Saint-Maurice : Santé publique France, 63 p. Disponible à partir de l'URL : [www.santepubliquefrance.fr](http://www.santepubliquefrance.fr)

Pattammattel, A., Leppert, V., Aronstein, P., Robinson, M., Mousavi, A., Sioutas, C., Forman, H., O'Day, P. (2020) Iron speciation in particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) from urban Los Angeles using spectro-microscopy methods, Atmospheric Environment. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117988>

Querol, X., Moreno, T., Karanasiou, A., Reche, C., Alastuey, A., Viana, M., Font, O., Gil, J., de Miguel, E., and Capdevila M. (2012) Variability of levels and composition of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in the Barcelona metro system, Atmospheric Chemistry and Physics 12, n° 11 (8 juin 2012): 5055-76. <https://doi.org/10.5194/acp-12-5055-2012>.

Salma, I., Posfai, M., Kovacs, K., Kuzmann, E., Homonnay, Z., Posta, J. (2009) Properties and sources of individual particles and some chemical species in the aerosol of a metropolitan underground railway station, Atmospheric Environment