

THESE PRESENTEE A L'UNIVERSITE PARIS 7

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

(SPECIALITE : CHIMIE DE LA POLLUTION)

par: **Rémi LOSNO**

**"CHIMIE D'ELEMENTS MINERAUX EN TRACE
DANS LES PLUIES MEDITERRANEENNES"**

présentée le 24 mai 1989 devant la commission d'examen :

MM.	G. MOUVIER,	Président.
	G. BERGAMETTI,	Rapporteur.
	P. BUAT-MENARD,	Rapporteur.
	B. BIGOT,	Examineur.
	R. DELMAS,	Examineur.
	T.D. JICKELLS,	Examineur.

THESE PRESENTEE A L'UNIVERSITE PARIS 7

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

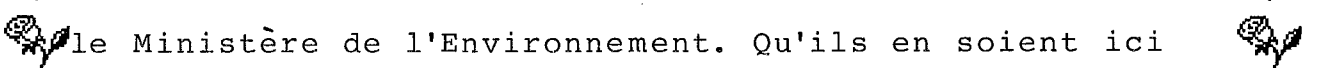
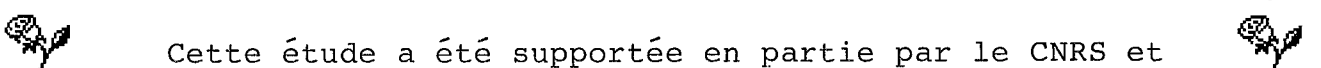
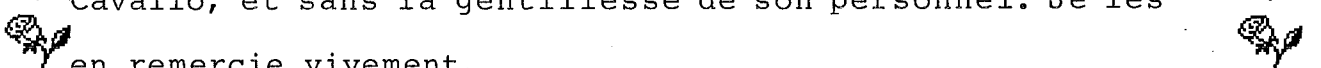
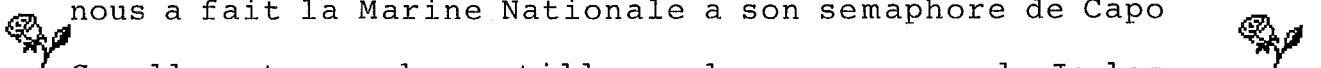
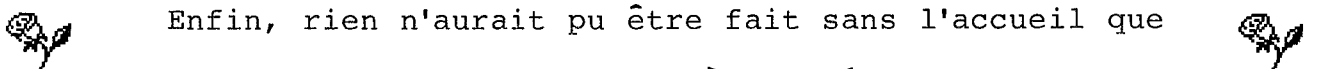
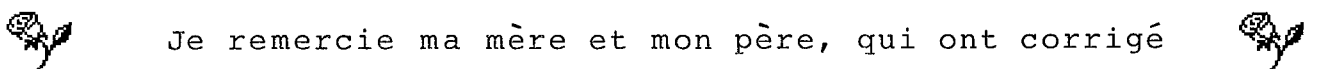
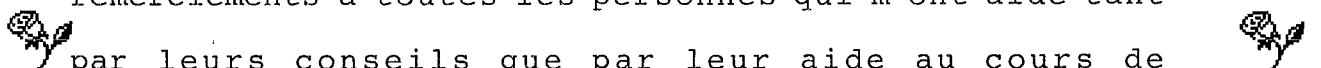
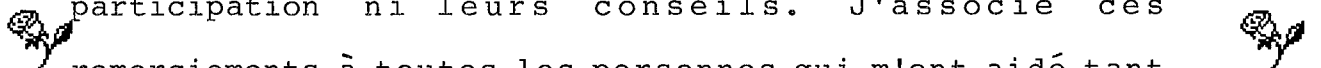
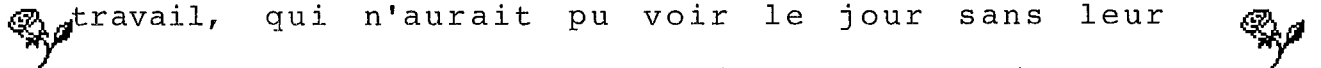
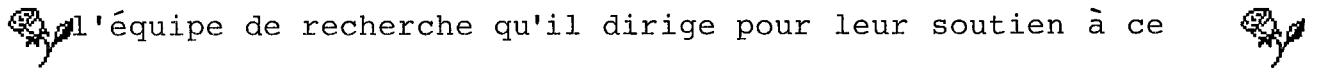
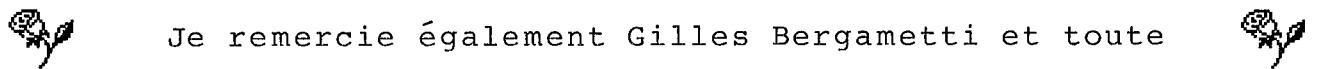
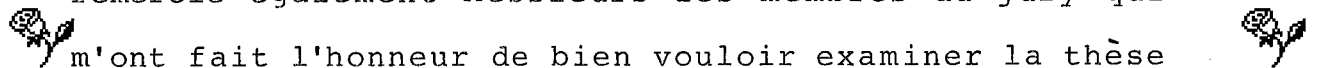
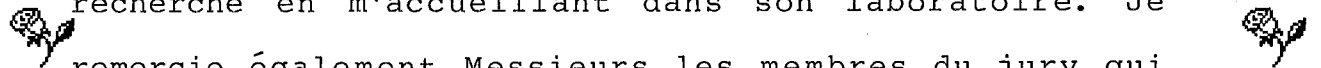
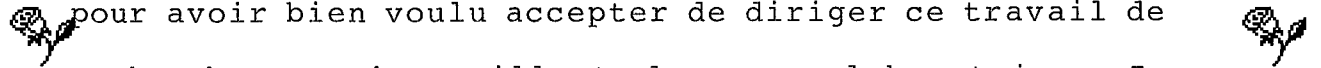
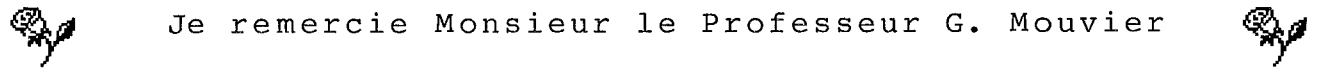
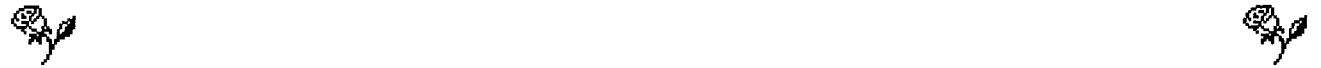
(SPECIALITE : CHIMIE DE LA POLLUTION)

par: **Rémi LOSNO**

**"CHIMIE D'ELEMENTS MINERAUX EN TRACE
DANS LES PLUIES MEDITERRANEENNES"**

présentée le 24 mai 1989 devant la commission d'examen :

MM.	G. MOUVIER,	Président.
	G. BERGAMETTI,	Rapporteur.
	P. BUAT-MENARD,	Rapporteur.
	B. BIGOT,	Examineur.
	R. DELMAS,	Examineur.
	T.D. JICKELLS,	Examineur.



Je remercie Monsieur le Professeur G. Mouvier pour avoir bien voulu accepter de diriger ce travail de recherche en m'accueillant dans son laboratoire. Je remercie également Messieurs les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner la thèse que je leur ai soumise.

Je remercie également Gilles Bergametti et toute l'équipe de recherche qu'il dirige pour leur soutien à ce travail, qui n'aurait pu voir le jour sans leur participation ni leurs conseils. J'associe ces remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidé tant par leurs conseils que par leur aide au cours de l'analyse d'échantillons.

Je remercie ma mère et mon père, qui ont corrigé l'orthographe de cette thèse.

Enfin, rien n'aurait pu être fait sans l'accueil que nous a fait la Marine Nationale à son sémaphore de Capo Cavallo, et sans la gentillesse de son personnel. Je les en remercie vivement.

Cette étude a été supportée en partie par le CNRS et le Ministère de l'Environnement. Qu'ils en soient ici remerciés.

à Corinne.

INTRODUCTION

INTRODUCTION :

La compréhension de la physico-chimie de l'atmosphère est une étape clé dans la description des grands cycles biogéochimiques qui gouvernent la surface de la terre. C'est en effet par l'atmosphère que transite une grande part des échanges de matière entre les océans et les continents.

La matière est émise dans l'atmosphère sous forme de gaz ou d'un aérosol solide ou liquide, à partir de sources naturelles (surface de la mer, zones désertiques, activité biogénique terrestre et marine, ...) ou anthropiques. Cette matière est ensuite transportée par les vents sur des distances variables, jusqu'à ce qu'elle retombe sur le sol ou dans la mer soit par dépôt sec, soit entraînée par les précipitations. L'importance de ces apports par voie atmosphérique, aussi bien pour les océans que pour les continents, a été largement soulignée par de nombreux auteurs; Settle et Patterson (1982) ont montré, par exemple, que les apports atmosphériques de plomb avaient notablement modifié la distribution des concentrations de cet élément dans le milieu océanique. De même, les travaux d'Arimoto et al. (1985) et d'Uematsu et al. (1985) ont permis d'établir le rôle majeur joué par les apports atmosphériques de particules minérales d'origine désertique sur la géochimie des eaux du Pacifique nord tropical.

A l'aide de ces résultats, il est possible actuellement de chiffrer globalement l'intensité de l'apport atmosphérique, mais délicat d'en appréhender l'impact réel. En effet, on peut penser que le devenir de la matière amenée par l'atmosphère est déterminé par sa participation aux cycles biogéochimiques du

milieu récepteur, et va donc dépendre de la forme chimique sous laquelle celle-ci est apportée.

A nos latitudes, près de 70% de l'apport atmosphérique s'effectue par voie humide, c'est à dire dans les précipitations. Ainsi, c'est au sein de l'eau d'une goutte de pluie que sont principalement fixées les propriétés physico-chimiques de la matière introduite dans le milieu récepteur. Il est alors raisonnable de penser que la disponibilité biologique d'un élément ainsi apporté sera très liée à sa partition entre les phases soluble et insoluble de la goutte d'eau de pluie. Dans l'océan, en effet, le sommet de la chaîne alimentaire est constitué du phytoplancton qui ne peut assimiler que des éléments à l'état dissous.

L'objet de ce travail est donc de décrire l'état chimique dans lequel arrivent au sol les éléments abattus par les pluies. Nous nous attacherons particulièrement à comprendre la partition soluble/insoluble de quelques éléments choisis pour leur intérêt biogéochimique.

Comme tout travail comportant des études de terrain, nous consacrons une importante première partie à la manière dont nous avons effectué nos prélèvements et nos analyses. Puis nous envisageons dans une seconde partie la façon dont se fabrique naturellement le réacteur chimique qu'est la goutte d'eau de pluie. Enfin, en nous appuyant sur les données et arguments développés dans ces deux premières parties de base, nous décrivons dans la troisième et dernière partie le comportement des éléments minéraux choisis entre les phases soluble et insoluble d'une pluie.

PARTIE A

ELABORATION DES DONNEES

I) CHIMIE DES PRECIPITATIONS :

1/ Relations avec la littérature :

Il existe actuellement un nombre important de données de base sur la composition minérale des précipitations, voire des nuages et des brouillards qui, chimiquement, se comportent de manière équivalente. Obtenus à partir de prélèvements effectués soit dans des régions urbanisées (Jaffrezo, 1987; Liljestrang et Morgan, 1978), soit dans des zones plus ou moins éloignées des sources anthropogéniques (Ross, 1987; Berresheim et Jaeschke, 1982; Galloway et al., 1982; Dulac, 1986; Granat 1972), ces résultats donnent une bonne image de la variabilité de la composition des précipitations (tableau 1)

En revanche, la chimie des corps minéraux dans les précipitations, et en particulier leur partition entre les phases soluble et insoluble, n'a été que peu abordée dans la littérature. Sequeira (1988) a récemment publié une revue des études effectuées dans ce domaine. Malheureusement, les données répertoriées n'ont le plus souvent pas été acquises dans l'intention de contribuer à la compréhension de cette partition; par conséquent, leur interprétation reste de ce fait délicate et limitée.

Nous avons donc dû en grande partie définir les bases de notre étude d'après les travaux plus nombreux qui ont été menés sur les eaux naturelles de rivières, de sources ou de lacs (Driscoll et Newton, 1985; Stumm et Morgan, 1981; Garrels et Christ, 1967; Turner et al., 1981; Whitfield et Turner, 1979), et surtout du milieu marin (Moore et al., 1984; Turner et al., 1981; Whitfield et Turner, 1979). De plus, la chimie minérale "du

	Compilation ^h									
	Cavallo ^a	Paris ^b	Bermudes ^c	Suède sud ^d	Antarctique ^e	Antarctique ^f (-12000 ans)	Mer du nord ^g	Urbain	Rural	"Remote"
Na	2140	347	2900	---	---	15	19000	---	---	---
Mg	794	54	370	---	---	---	---	---	---	---
Al	494	59	---	---	0,74	3,8	660	---	---	---
Si	1078	181	---	---	---	---	---	---	---	---
P	25	---	---	---	---	---	---	---	---	---
S	877	1060	203	---	---	---	---	---	---	---
Cl	4790	1200	---	---	---	48	32000	---	---	---
K	598	235	---	---	---	4,9	---	---	---	---
Ca	1161	451	---	---	---	3,9	---	---	---	---
Mn	10,8	5,0	0,27	8,2	---	0,13	17,5	23	5,7	0,2
Fe	264	51	4,8	52	---	3,4	450	---	---	---
Cu	1,2	---	0,66	1,3	0,035	0,02	24	41	5,4	0,06
Zn	23,7	78	1,15	16,5	0,031	0,06	70	34	36	0,22
Pb	9,7	---	0,71	8,2	0,033	---	25	44	12	0,09

Tableau 1: Concentrations élémentaires observées dans les précipitations prélevées à divers endroits du monde ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$).

a)Ce travail; b)Jaffrezo, 1987; c)Jickells et al., 1984; d)Ross, 1987; e)Boutron, 1979; f)Boutron et al., 1984; g)Cambray et al., 1979; h)Galloway et al., 1982.

bécher en laboratoire" peut bien évidemment s'appliquer dans toute sa généralité à notre travail.

On doit cependant toujours prendre en considération la spécificité de l'eau de pluie, dont la chimie est fortement influencée par la répartition de la matière en son sein. En effet, la charge particulaire importante de cette eau (jusqu'à plusieurs mg de matière solide par litre de pluie), et la faible taille des particules d'aérosol atmosphérique (quelques μm de diamètre) confèrent une très grande surface de contact, et donc d'échange, entre la phase solide et la phase aqueuse. C'est cette particularité du milieu étudié qui va être à l'origine de phénomènes supplémentaires inhabituels, s'écartant des descriptions effectuées tant en chimie minérale générale que dans les milieux marins ou lacustres, où les particules en suspension sont plus grosses.

2/ Principaux facteurs gouvernant la partition soluble-insoluble :

Nous devons dans un premier temps définir les facteurs physico-chimiques pouvant influencer sur la solubilisation des espèces minérales. Tout d'abord, s'agissant d'un transfert entre une phase solide et une phase liquide, trois zones d'intérêt différentes apparaissent: la phase aqueuse, la phase solide, et surtout l'interface où s'échangent les espèces chimiques. Le contrôle des transferts d'éléments entre ces phases peut être dû aussi bien à des facteurs thermodynamiques qu'à des processus cinétiques, voire aux deux à la fois. Dans le premier cas, le système va obéir aux lois gouvernant les équilibres tant

physiques que chimiques. Dans le second cas, ce sont la diffusion des espèces à l'intérieur des phases aqueuses et solides ainsi que les vitesses des réactions de transfert à l'interface qui imposent au système son comportement.

L'état de l'élément étudié sera donc sensible de manière primaire aux variations des paramètres des lois précédentes, eux-mêmes plus ou moins sensibles aux variations de la température et des concentrations des différentes espèces réagissantes.

Nous pouvons illustrer cette variabilité, par exemple, dans le cas d'un équilibre de **précipitation d'un sel XY** entre X^+ et Y^- . La partition soluble/insoluble de l'élément X dépendra d'une part de la valeur du produit de solubilité K_s du sel XY ($K_s = [X^+].[Y^-]$), et d'autre part de la concentration $[Y^-]$ de l'anion, elle-même pouvant dépendre fortement du pH. Il apparaît, dans ce cas d'école assez simple de solubilité d'un sel à deux éléments, que les actions du système sur la partition d'un élément peuvent être multiples et interdépendantes.

Nous devons également tenir compte du fait que les solubilités des sels vont varier suivant le milieu où se trouvent les espèces mises en jeu. L'expression du produit de solubilité fait intervenir l'activité de l'élément X seulement sous sa forme X^+ ; aux faibles forces ioniques attendues dans les pluies, nous pourrions toujours écrire que l'activité et la concentration de l'espèce X^+ exprimée en mole par litre sont égales. Cette valeur peut par contre être différente de la concentration totale en élément X en phase soluble. En effet, l'élément X peut apparaître dans la solution sous plusieurs formes chimiques $X_a, X_b, \text{etc...}$; la concentration totale $[X]$ de l'élément en solution sera la somme des concentrations de toutes les espèces chimiques

rencontrées: $[X]=[X_a]+[X_b]+ \dots$. L'existence d'un autre degré d'oxydation de l'élément, par exemple X^{2+} , augmentera la quantité de X soluble possible; il en sera de même de l'existence d'une forme complexée du cation $X^+(\text{Ligand})_y$, augmentant d'autant la solubilisation possible de l'élément. Une telle étude a été établie systématiquement pour les métaux traces dans l'eau de mer par D.R. Turner et al. (1981), où sont calculées toutes ces constantes d'équilibre entre les métaux et de nombreux ligands présents dans l'eau de mer. Nous verrons par la suite l'utilisation que nous pourrons faire de ce type de résultats.

La précipitation d'un sel n'est pas le seul moyen de fixer un élément en phase insoluble. L'**adsorption** à la surface d'une particule solide, créant généralement un complexe de surface entre un cation métallique et des oxydes hydratés de fer, de manganèse ou d'aluminium (Hohl et Stumm, 1976; Jenne, 1968), lie également l'élément avec la phase insoluble. Nous pouvons alors décrire le comportement de l'élément à l'aide d'une constante d'équilibre reliant l'activité de l'élément en phase aqueuse (égale, dans notre cas, à la concentration en espèce libre), l'activité de l'élément adsorbé et l'activité de l'adsorbant, proportionnelle au nombre de sites libres. Cette dernière va dépendre, bien sûr, de la force ionique de la phase aqueuse, mais surtout du pH de celle-ci en raison de la réactivité particulière des ions H^+ sur les sites adsorbants: les ligands hydroxyde O-H présents à la surface de ces oxydes hydratés.

Nous venons de voir les processus d'équilibre soluble-insoluble. Cette vision thermodynamique ne saurait être valable qu'au bout d'un temps de contact suffisant entre la goutte d'eau et la matière solide en suspension dans celle-ci, ce qui peut ne

pas être toujours le cas en ce qui concerne les précipitations. Cela doit donc nous conduire à nous interroger sur la vitesse du transfert à l'interface solide-liquide. En effet, le passage d'un élément en solution peut nécessiter la migration de celui-ci à travers un minéral complexe, ou bien la dissolution complète du minéral au sein duquel l'élément est emprisonné. Toutefois, ces phénomènes devront toujours être suivis d'une réaction chimique lors de la libération de l'élément en solution, que ce soit simplement pour la formation d'un aquo-complexe ou d'une entité plus grosse (Stumm et Morgan, 1981).

Ces processus sont bien connus en termes d'érosion chimique par les eaux de ruissellement et les cours d'eaux, qui à l'échelle géologique ont des effets de grande ampleur comme les formations de latérites (Lameyre, 1986). Le temps nécessaire à ces réactions dans les gouttes d'eau atmosphérique, est évidemment de plusieurs ordres de grandeur inférieur, en raison de la surface d'échange considérable entre la matière solide et le milieu aqueux, et de la petitesse des grains de matière.

En conclusion, il semble établi que, dans ce dernier cas, la solubilité des éléments sera déterminée à la fois par la réactivité des espèces mises en jeu et par le temps de contact entre la goutte d'eau et la matière solide qu'elle contient. Cette réactivité des espèces vis-à-vis de l'eau dépend elle-même, d'une part de l'affinité pour la phase aqueuse de l'élément considéré (l'élément passera d'autant plus rapidement en solution que sa phase aqueuse est plus stable), et d'autre part de la facilité qu'aura l'élément de s'extraire du réseau cristallin où il réside, soit par dissolution complète de ce minéral, soit par la mobilité de l'élément en son sein. Dans ce dernier cas, la

solubilité de l'élément va dépendre grandement de la nature de la matrice dans laquelle il se trouve, qui sera liée à son origine et à la source émettrice de cet élément.

Ces remarques préliminaires nous permettent donc maintenant de définir, sur des bases théoriques, les paramètres réels à mesurer pour tenter de comprendre les processus intervenant dans la partition soluble/insoluble des éléments dans les précipitations.

II) METHODOLOGIE :

1/ Définition des quantités à mesurer.

La question de l'étude de la partition soluble-insoluble énoncée dans l'introduction pose le problème de la description des interactions chimiques au sein des précipitations à la fois en termes géochimiques et biologiques, en raison des implications qu'entraînent ces processus atmosphériques sur les environnements terrestres et marins.

En règle générale, tous les éléments chimiques participent aux fonctions vitales et leurs concentrations dans un biotope donné doivent rester dans une fourchette aux limites de laquelle ils agissent soit comme poison s'ils sont en excès, soit comme limitant s'ils sont en défaut. C'est le cas de la concentration en sodium dans les milieux aquatiques, où la différenciation biologique est patente entre un milieu marin et un milieu lacustre d'eau douce. Cependant, il existe des éléments sujets à des variations de concentration, auxquels la biosphère est plus sensible qu'à d'autres, soit à cause de leur toxicité, soit à cause de leur rôle supposé limitant de la croissance planctonique. Dans le milieu marin, il en est ainsi du fer (Moore et al. 1984; Martin et Fitzwater, 1988), du silicium, ou du zinc (Anderson et Morel, 1978), qui agissent comme limitants lorsque leur concentration est trop faible, ou bien du plomb, du cuivre, du zinc et même parfois de l'aluminium, qui empoisonnent les organismes vivants lorsque leur concentration est trop forte (Hardy et Crecelius, 1981; Schindler, 1988).

C'est donc dans ces catégories d'éléments que nous avons

effectué un choix représentatif à la fois de l'action de la matière minérale sur le milieu vivant, et des réactions de la chimie minérale. En effet, la plupart de ces métaux traces ont un comportement et une réactivité qui leur confèrent un très grand intérêt pour la chimie pure, et sans doute pour certains une grande importance dans les réactions d'oxydo-réduction dans les gouttes d'eau en suspension dans l'air.

Nous avons vu précédemment que l'élément n'intervenait pas tout seul dans les réactions de solubilisation. Il se trouve qu'il réagit avec différentes espèces en solution, pour des réactions de précipitation, de complexation et d'adsorption, et dépend de la matrice le contenant lors de réactions de solubilisation contrôlées par la cinétique. Pour ces raisons, nous devons mesurer la concentration en solution des espèces susceptibles d'interagir avec les éléments qui nous intéressent, et aussi connaître la matrice d'où sont issus les éléments dissous.

Certains métaux comme le zinc ou le calcium peuvent également former des sels très insolubles avec des anions comme les phosphates, les carbonates ou les sulfures (Pascal). Il nous faudra donc déterminer également les concentrations de phosphate PO_4^{3-} et de carbonate CO_3^{2-} . Malheureusement, nous ne possédons pas les moyens de doser directement avec certitude les sulfures en solution aux très faibles concentrations requises. Nous devons donc faire des hypothèses sur leur présence éventuelle.

Cet ensemble de considérations nous a conduits à effectuer des mesures de plomb, de zinc, de cuivre, de fer et de manganèse en tant que métaux traces, ainsi que de sodium, de magnésium, d'aluminium, de soufre, de chlore, de potassium et de calcium qui

sont les constituants majeurs des précipitations.

Cependant, ces dosages élémentaires ne peuvent apporter toute l'information chimiquement nécessaire s'ils ne sont pas accompagnés de la mesure conjointe d'autres paramètres physico-chimiques de la phase aqueuse. Des anions comme les phosphates et les carbonates donnant des réactions acido-basiques très rapides avec les ions H^+ de la solution, il nous faut alors mesurer le pH de notre pluie pour pouvoir en déduire les spéciations acido-basiques des espèces en solution. De la même façon, des métaux tels que le fer ou le manganèse peuvent exister en solution sous plusieurs degrés d'oxydation différents. Il conviendrait donc, pour obtenir des informations sur cette spéciation d'oxydo-réduction, de mesurer le potentiel électrochimique effectif de notre échantillon.

Malheureusement, la présence du couple lent O_2/H_2O rend impossible la mesure d'un tel potentiel d'un milieu très dilué en contact avec l'air (Garrels et Christ, 1967; Stumm et Morgan, 1981) par la méthode classique consistant à tremper une électrode de platine dans la solution. La réaction de l'oxygène, qui participe bien entendu aux réactions d'oxydo-réduction, est très lente en solution et devient très rapide sur l'électrode de platine, dont elle va seule fixer le potentiel. D'après ces auteurs, une telle mesure du potentiel d'un système ouvert à l'air ne donne aucune indication sur l'état d'oxydation réel des espèces en solution; ils proposent alors de calculer le potentiel suivant l'expression que nous adopterons :

$E = 0,69 - 0,06 \text{ pH}$, où E est exprimé en volts, la valeur de 0,69 V étant la valeur du potentiel irréversible de l'oxygène à $\text{pH}=0$ et $P_{O_2}=0,21$, correspondant à sa réduction en peroxyde

d'hydrogène. Nous devons cependant utiliser cette valeur avec la plus grande circonspection, car nous ne pourrions jamais être certains qu'un réducteur réagissant plus rapidement que l'oxygène ne fixe pas lui-même la valeur du potentiel électrochimique réel de la solution.

Enfin, dans l'expression des cinétiques de dissolution interviennent des termes supplémentaires dus à la matrice contenant l'élément étudié. L'origine du ou des minéraux sources, ainsi que leur histoire chimique pouvant créer des modifications dans sa minéralogie, vont donc dans ce cas influencer le comportement chimique de l'élément. Nous nous appuierons d'une part sur une étude météorologique des échantillons prélevés pour essayer d'en déterminer l'origine, et d'autre part sur une étude de l'aérosol, source de la majeure partie de la matière contenue dans les précipitations.

2/ Choix du site des prélèvements.

L'évaluation précédente va tout naturellement nous guider dans le choix des moyens de prélèvement, qui doivent tenir compte à chaque étape de la contrainte maximum imposée par l'ensemble des grandeurs et quantités que nous souhaitons obtenir. Nous avons donné dans le tableau 1 les résultats d'une étude bibliographique sur les concentrations élémentaires des pluies en différents points du globe. Il y apparaît clairement que les concentrations les plus fortes, donc les plus faciles à mesurer, sont observées dans des zones urbanisées. En contrepartie, ces zones sont très proches des sources de métaux traces, et donc les échantillons y sont très peu représentatifs à l'échelle d'un

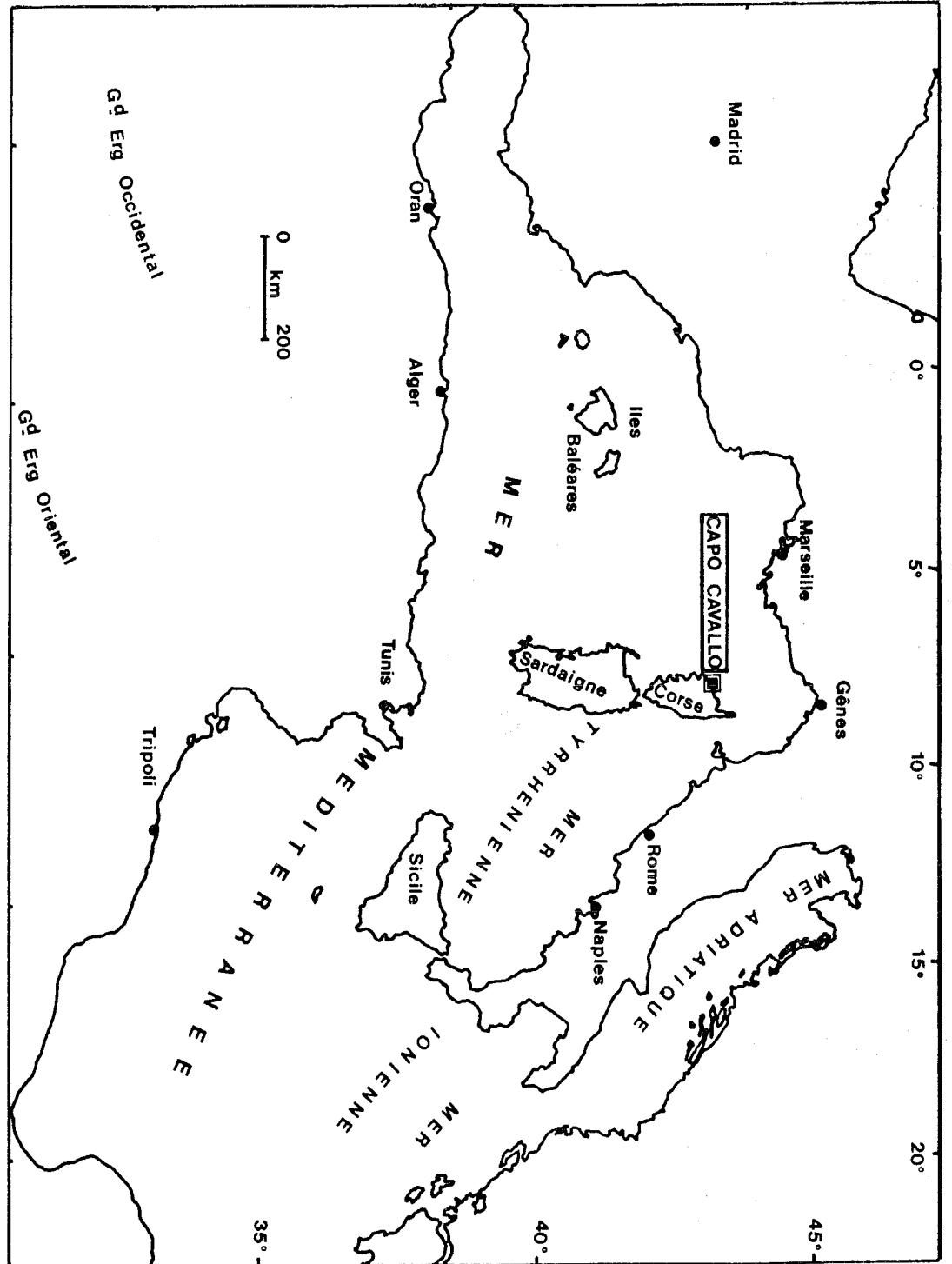


Figure 1: Situation du site de prélèvement.

bassin maritime. De plus, ils présentent une variabilité dans le temps très grande qui, en fonction de la météorologie locale, peut être inférieure à la durée d'un épisode pluvieux (Jaffrezo, 1987). A l'opposé, les teneurs dans les zones très éloignées des sources continentales (par exemple sur l'atoll d'Enewetak; Arimoto et al., 1985), sont trop faibles et trop peu variables, bien que porteuses d'un message géochimique beaucoup plus pur et donc beaucoup plus simple. C'est pourquoi notre choix s'est orienté vers un site médian entre ces deux extrêmes, caractérisé par une distance des sources suffisantes pour assurer une homogénéité temporelle suffisante des masses d'air, tout en conservant une variabilité à moyen terme importante.

Comme nous l'avons énoncé précédemment, notre travail est inclus dans un projet d'ensemble concernant l'étude des apports atmosphériques de matière minérale au bassin méditerranéen occidental; nous avons donc choisi le sémaphore de Capo Cavallo (42°31 N, 8°40 E, 300 m d'altitude, figure 1), sur la côte ouest de la Haute Corse, qui répond parfaitement à notre besoin. En effet, d'une part ce site côtier est éloigné des sources continentales, et protégé en partie des embruns marins par son altitude, d'autre part, nous disposons en ce point des informations météorologiques locales fournies par une station située à 50 m du lieu de prélèvement, ainsi que d'une étude conjointe de l'aérosol atmosphérique et des retombées totales en continu (Bergametti, 1987) effectuée par notre équipe.

3/ Matériel et conditions de prélèvement.

Le système de prélèvement utilisé doit permettre de recueillir la pluie et de la laisser s'écouler dans un flacon

afin de rendre l'échantillon aisément manipulable ultérieurement. Nous avons choisi d'utiliser un entonnoir rigide en polyéthylène fixé à un flacon de la même matière, formant un appareillage satisfaisant (Chan et al., 1984). L'entonnoir ne doit être ni trop petit pour pouvoir collecter un volume suffisant, ni trop grand, afin que nous puissions le nettoyer correctement. Nous avons opté pour un entonnoir de 24 cm de diamètre (section de 452 cm^2), qui constitue l'objet le plus important que nous puissions nettoyer au laboratoire avec une fiabilité suffisante. Chaque système, entonnoir plus flacon (de 500ml), ne sera utilisé qu'une seule fois par campagne, afin de s'assurer de sa propreté.

La discussion précédente a évalué les facteurs susceptibles de jouer sur la partition soluble-insoluble des éléments. Parmi ceux-ci, nous avons évoqué la possibilité d'un contrôle cinétique de cette partition. Il est donc impératif de bloquer le plus rapidement possible les réactions de transfert entre soluble et insoluble qui se produiraient après la collecte de la précipitation et qui dénatureraient ainsi la réalité de l'évènement échantillonné. Il nous est apparu que le seul moyen d'immobiliser le système dans son état initial était de séparer la phase soluble de la phase insoluble aussitôt la collecte terminée.

A ce niveau, nous devons nous interroger sur la signification du terme "insoluble", qui devient de plus en plus ambigu au fur et à mesure que la taille de la particule diminue. Nous prendrons comme définition d' "insoluble", la fraction retenue par filtration à travers une membrane filtrante Nuclepore de porosité $0,4 \mu\text{m}$. C'est en effet la taille de pore minimale permettant une filtration à pression atmosphérique. La solution

obtenue est non turbide à l'oeil, séparant donc bien des suspensions d'une liqueur clarifiée, comme le sous-entend une définition intuitive du terme.

Afin de contrôler la conservation de notre prélèvement, nous réalisons un certain nombre de mesures sur l'échantillon frais pour pouvoir les comparer en les répétant ultérieurement au laboratoire. Nous mesurons donc pour cela sur le terrain le pH et la conductivité de la solution.

Pour éviter les problèmes de contamination, tout le matériel utilisé, susceptible d'entrer en contact avec l'échantillon, est soigneusement nettoyé suivant un protocole précis que nous avons mis au point et qui sera décrit dans les chapitres suivants. Il nous faut donc utiliser un matériau le plus propre possible et ne provoquant ni rétention, ni relargage d'impuretés. Notre choix s'est porté sur le polyéthylène et le téflon, ce dernier étant réservé aux manipulations les plus exigeantes en propreté, compte tenu de son prix très élevé (Ross, 1986 a et c; Nicolas E., communication personnelle).

III) COLLECTE DES ECHANTILLONS :

1/ Conditions de propreté.

Les conditions de propreté exigées pour nos prélèvements et les faibles concentrations attendues en éléments traces nous ont contraints, dans un premier temps, à construire une salle à empoussièrement réduit pour pouvoir procéder correctement aux décontaminations nécessaires et aux analyses.

Nous avons cloisonné une pièce de notre laboratoire, de manière à ne laisser entrer que de l'air passant au travers d'un filtre à poussière ordinaire. Dans l'enceinte ainsi isolée, nous avons installé une hotte à flux laminaire ultrapropre de 2 mx1 mx1 m recyclant l'air de la pièce et procurant une surface de travail hors poussière (classe 100) de 2 m². Un groupe filtrant souffle l'air de cette pièce vers un box attenant où nous avons installé notre spectromètre d'absorption atomique à four; enfin, un climatiseur réfrigérant régule la température de ces pièces à un niveau supportable. En réglant les flux de recyclage entre le box et la pièce principale, on règle le débit d'air extérieur préfiltré admis dans ces pièces.

2/ Préparation du matériel de prélèvement, protocole de lavage.

Tout notre matériel de prélèvement est à usage unique, hormis le système de filtration que nous nettoyons sur place entre deux prélèvements. La procédure de lavage est identique pour tous les entonnoirs, fioles, flacons et même les sacs d'emballage qui sont en contact direct ou indirect avec l'échantillon.

Le matériel neuf est d'abord lavé avec du liquide vaisselle dilué et une éponge douce, pour enlever toutes les traces de saleté visibles dues à la manutention (traces de doigts, dépôts de poussière noire des entrepôts, etc ...); ensuite, nous rinçons abondamment à l'eau du robinet. Puis le matériel est mis entièrement à tremper dans un bain de Décon (Prolabo) 2 % réalisé à partir du détergent concentré et de l'eau du robinet adoucie d'une partie d'eau permutée. Il est à noter que le seul problème lié à l'emploi d'eau du robinet à ce stade est la présence de sable et d'impuretés produites par la corrosion des tuyauteries d'acier de notre alimentation d'eau. De l'eau filtrée ou décantée, bien moins coûteuse que l'eau désionisée, convient donc très bien pour ce premier bain, en permettant de ne pas se restreindre sur son volume.

Après 24 h de trempage et agitation du bain de temps en temps, le matériel est abondamment rincé à l'eau déminéralisée, puis à l'eau ultrapure Milli-Q, enfin avec une solution d'acide chlorhydrique 0,2 M ultrapur, que nous appellerons "Acide de lavage". Cet acide est fabriqué en mélangeant 20 ml d'acide chlorhydrique Prolabo Normatom 35 % à un litre d'eau Milli-Q.

Les flacons sont alors stockés au moins une semaine, remplis à ras bord d'acide de lavage et fermés, tandis que les entonnoirs sont mis à tremper pour quelques heures dans un bain de cet acide. Après cette période, nous rinçons abondamment notre matériel à l'eau Milli-Q (au moins 4 fois), puis à l'acide de lavage, puis de nouveau à l'eau Milli-Q, en insistant bien sur ce dernier rinçage. Les entonnoirs et les flacons en polyéthylène sont alors mis à sécher sous la hotte à flux laminaire d'air ultra propre, alors que les flacons en téflon sont clos, pleins

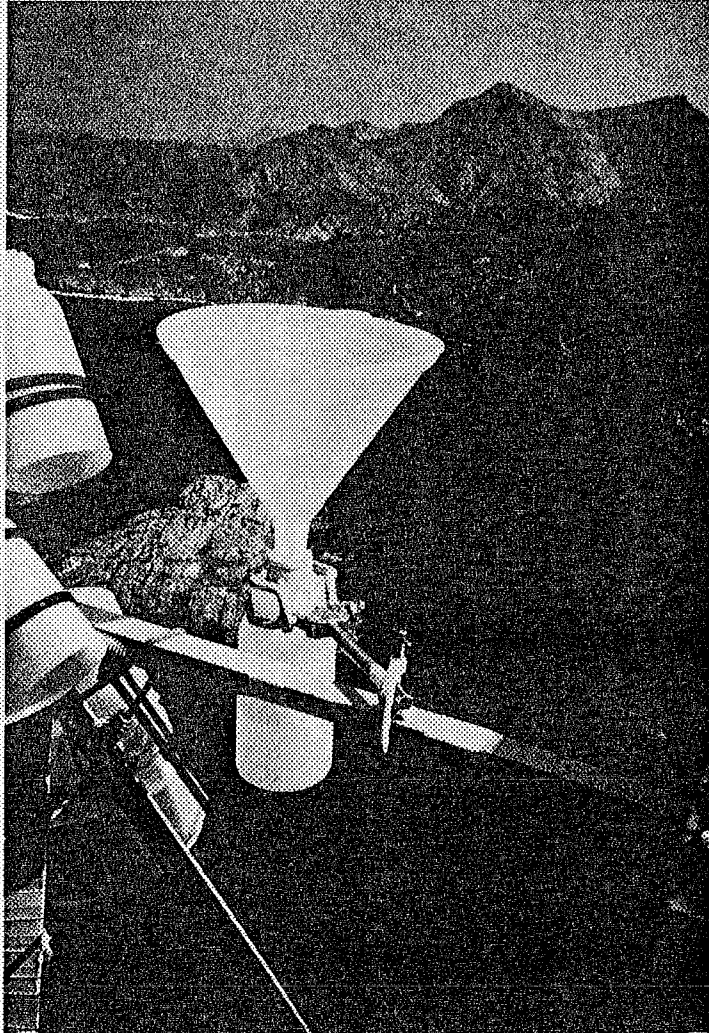


Photo 1: Dispositif de prélèvement des pluies.

d'acide nitrique ultrapur concentré à 1 mol.l^{-1} , pendant une semaine au minimum avant de subir un rinçage final identique. Cette dernière précaution permet de garantir avec une marge de sécurité supérieure la propreté de ces récipients, destinés à contenir assez longtemps l'échantillon dans les meilleures conditions.

Les entonnoirs secs sont emballés dans une feuille plastique (polyéthylène) lavée de la même façon, et soudée à chaud hermétiquement. Les flacons sont bouchés et également scellés dans un sac plastique neuf. Un deuxième emballage individuel en polyéthylène épais (plastique de serre transparent) protège enfin l'ensemble contre d'éventuelles déchirures.

Parallèlement, nous lavons deux systèmes complets de filtration suivant le même protocole, et nous les plaçons chacun dans une boîte de polyéthylène rigide et hermétique avant de les emballer. Cette boîte servira sur le terrain à procéder à la décontamination des filtrateurs après chaque utilisation, suivant une procédure aussi proche que possible de celle du laboratoire, les durées de trempage étant malheureusement dépendantes des intervalles de temps qui sépareront trois évènements pluvieux successifs.

3/ Protocole de collecte des échantillons d'eau de pluie.

Dès l'annonce des premières gouttes de pluie, nous montons au sommet de la tour de 10 m de haut de la Météorologie Nationale, et nous sortons le dispositif de prélèvement de son emballage plastique. Nous le fixons alors sur la rembarde à l'aide d'une pince et d'une noix (Photo 1), au vent de la tour

pour éviter les éclaboussures et limiter ainsi au maximum ce genre de contamination. Il est très important à cette étape, critique pour la contamination de l'échantillon, que l'expérimentateur se tienne constamment sous le vent de l'entonnoir et en dessous, pour éviter de prélever des débris arrachés à ses vêtements ou à ses cheveux.

Sitôt la pluie terminée ou le flacon récepteur plein, celui-ci est détaché de l'entonnoir, bouché avec son bouchon conservé dans un sac plastique propre, et descendu de la tour. Il nous est apparu sans utilité, et même nuisible, d'effectuer un quelconque rinçage de notre entonnoir, car cela n'aurait pu aboutir qu'à augmenter les risques de contamination et à modifier la chimie du système recueilli. La quantité d'eau tombée est mesurée indépendamment à 50 m du pied de la tour par le pluviomètre de la station de la Météorologie Nationale.

L'échantillon est alors pesé, puis immédiatement filtré en l'agitant pour homogénéiser les suspensions sous un flux d'air ultra propre fourni par une hotte portative. Nous pesons alors le flacon vide pour obtenir par différence le volume de pluie recueilli qui a été filtré. Nous prélevons ensuite un aliquot de 5 ml afin de procéder immédiatement à la mesure de la température, du pH et de la conductivité de la solution filtrée.

Le filtrat est ensuite partagé entre un flacon de polyéthylène propre et sec de 250 ml et un flacon en téflon de 30 ou 50 ml contenant 1 ml d'acide nitrique ultrapur Prolabo Normatom à 20 % dans de l'eau Milli-Q, de manière à obtenir un pH compris entre 0 et 1, propre à conserver intacte cette fraction réservée à l'analyse des éléments traces (E. Nicolas, communication personnelle).

Le filtre séché sous air filtré et les flacons pesés et bouchés sont enfin emballés dans des sacs plastiques et stockés dans l'obscurité en attendant leur retour au laboratoire pour analyse.

4/ Prélèvement de l'aérosol.

La collecte de l'aérosol s'effectue sur le site de Capo Cavallo en continu, à côté du dispositif de collecte de la pluie, avec un pas d'échantillonnage de 24 h. Elle est effectuée par filtration totale de l'air pompé à travers une membrane Nucléopore en polycarbonate de porosité $0,4\mu\text{m}$. Un débit moyen d'environ un mètre cube par heure assure la filtration en 24 h d'un volume d'air généralement compris entre 15 et 30 m^3 .

Lors des campagnes de collecte de pluies menées sur le terrain, nous y ajoutons un prélèvement par filtration totale sur un pas plus fin de 12 h et encore en parallèle une étude granulométrique de l'aérosol à l'aide de prélèvements par impacteur en cascade (Bergametti, 1987).

5/ Contrôle de contamination.

Pour contrôler notre protocole de prélèvement, nous avons effectué en plus des blancs d'analyse, deux prélèvements blancs; l'un sur place et l'autre simulé au laboratoire. Le prélèvement sur place a été réalisé en montant l'entonnoir en haut de la tour météo et en versant immédiatement environ 200 ml d'eau Milli-Q tout au long des parois de l'entonnoir, et en traitant ensuite ce blanc comme un échantillon ordinaire. Au laboratoire, nous avons répété cette opération sous notre hotte à flux laminaire.

IV) ANALYSE DE LA FRACTION SOLUBLE DES PRECIPITATIONS :

1/ Mesures sur le terrain.

Nous utilisons sur le terrain un pH-mètre thermomètre portatif, que nous étalonnons avant chaque mesure avec deux solutions-tampon spécifiques du commerce à pH 7 et 4. La mesure simultanée et intégrée de la température permet au pH mètre de recalculer les valeurs théoriques des solutions-tampon présentées. Cela permet d'obtenir un très bon étalonnage entre 0°C et 30°C sans avoir à faire de corrections manuelles.

La mesure de la conductivité passe par la mesure de la conductance à l'aide d'un conductimètre portatif. Pendant toute la durée de la campagne sur le terrain, nous maintenons la cellule de platine platiné dans de l'eau Milli-Q souvent changée, et nous vérifions sa constante K par la mesure périodique de la conductance de solution de chlorure de potassium 10^{-4} et 10^{-5} mol.l⁻¹. La conductivité mesurée à la température de l'échantillon est ramenée à la conductivité qu'aurait l'échantillon à la température de 18°C, sans autre modification, en utilisant une table de conversion. C'est en effet cette valeur à 18°C qui nous permettra de vérifier nos mesures d'ions majoritaires, en la comparant à celle, théorique, calculée à l'aide des concentrations des espèces et de leur conductibilité équivalente à 18°C donnée dans les tables (Meites, 1963).

2/ Analyse des carbonates par titration acide.

Nous procédons à l'analyse des carbonates dissous le plus rapidement possible après l'arrivée des échantillons au

laboratoire, car il s'agit de l'espèce dont la concentration risque le plus d'être perturbée par la conservation, notamment par des échanges avec le dioxyde de carbone atmosphérique.

Cette méthode, dont le principe a été décrit par Gran en 1952 (Gran, 1952), repose sur la neutralisation de HCO_3^- par de l'acide chlorhydrique dilué. Si l'on verse un volume V d'acide de molarité m dans un volume d'eau pure V_0 , on obtient les relations suivantes :

$$[\text{H}^+] = \frac{mV}{V+V_0} \quad \text{soit } \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log \frac{mV}{V+V_0}$$

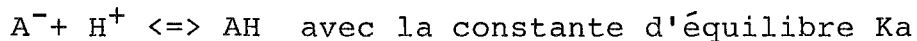
ou encore :

$$mV = 10^{-\text{pH}}(V+V_0)$$

où mV est le nombre de moles d'acide H^+ ajouté et $10^{-\text{pH}}(V+V_0)$ est le nombre de moles d'acide H^+ mesuré.

Si on trace $10^{-\text{pH}}(V+V_0)$ en fonction de mV , on doit donc obtenir dans l'eau pure une droite de pente 1 et coupant l'axe des abscisses à $V = 0$. La réaction d'auto-ionisation de l'eau infléchira cependant cette droite pour des petits volumes V , où le pH maximum sera de toute façon égal à 7.

Si maintenant existe dans la solution une base conjuguée A^- , de concentration c , d'un acide AH de constante d'acidité pK_a suffisante, il se produira la réaction suivante dans la solution:



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]}$$

Un calcul rapide de stoechiométrie nous montre que, en négligeant l'équilibre d'auto-ionisation de l'eau:

$$[\text{AH}] + [\text{A}^-] = c \frac{V_0}{V+V_0} \quad \text{et} \quad [\text{AH}] + [\text{H}^+] = \frac{V}{V+V_0}$$

à l'aide de l'expression de la constante d'équilibre K_a , nous pouvons résoudre le système tel que :

$$(V+V_0)[H^+] = mV - \frac{cV_0}{K_a/[H^+]+1}$$

$$\text{soit : } 10^{-pH}(V+V_0) = - \frac{cV_0}{1+10^{pH-pK_a}} + mV$$

Si on porte $10^{-pH}(V+V_0)$ en fonction de $m.V$, nombre de moles d'acide ajoutées, on observe que dès que la quantité d'acide ajoutée est telle que $pH < pK_a$, c'est-à-dire après la neutralisation de la base faible A^- , les points s'alignent suivant une droite de pente 1 coupant l'axe des abscisses au point cV_0 égal au nombre de moles initial de base faible A^- à doser.

Cette méthode est facilement applicable à la titration de HCO_3^- , de $pK_a = 6,37$. Dans ce cas, l'acide conjugué CO_2 de HCO_3^- est volatil et peut facilement s'éliminer par barbotage d'azote dans la solution. A ce moment-là, la quantité d'acide CO_2 diminue et le pH augmente, sans que l'alcalinité faible de la solution ne varie, puisque seul l'acide est ôté. Nous nous trouvons donc toujours avec $pH > pK_a$, et donc toujours $pH > 6$ tant qu'il reste des ions bicarbonate HCO_3^- dans la solution. Cela a pour effet d'accélérer la titration et d'en augmenter considérablement la sensibilité en permettant de l'effectuer avec de l'acide très dilué.

Pratiquement, nous avons dégazé 10 ml d'échantillon dans un pilulier fermé au Parafilm, dans lequel trempent une électrode combinée de pH, le bulleur d'azote, et la pointe de la burette électrique contenant la solution titrante d'acide chlorhydrique

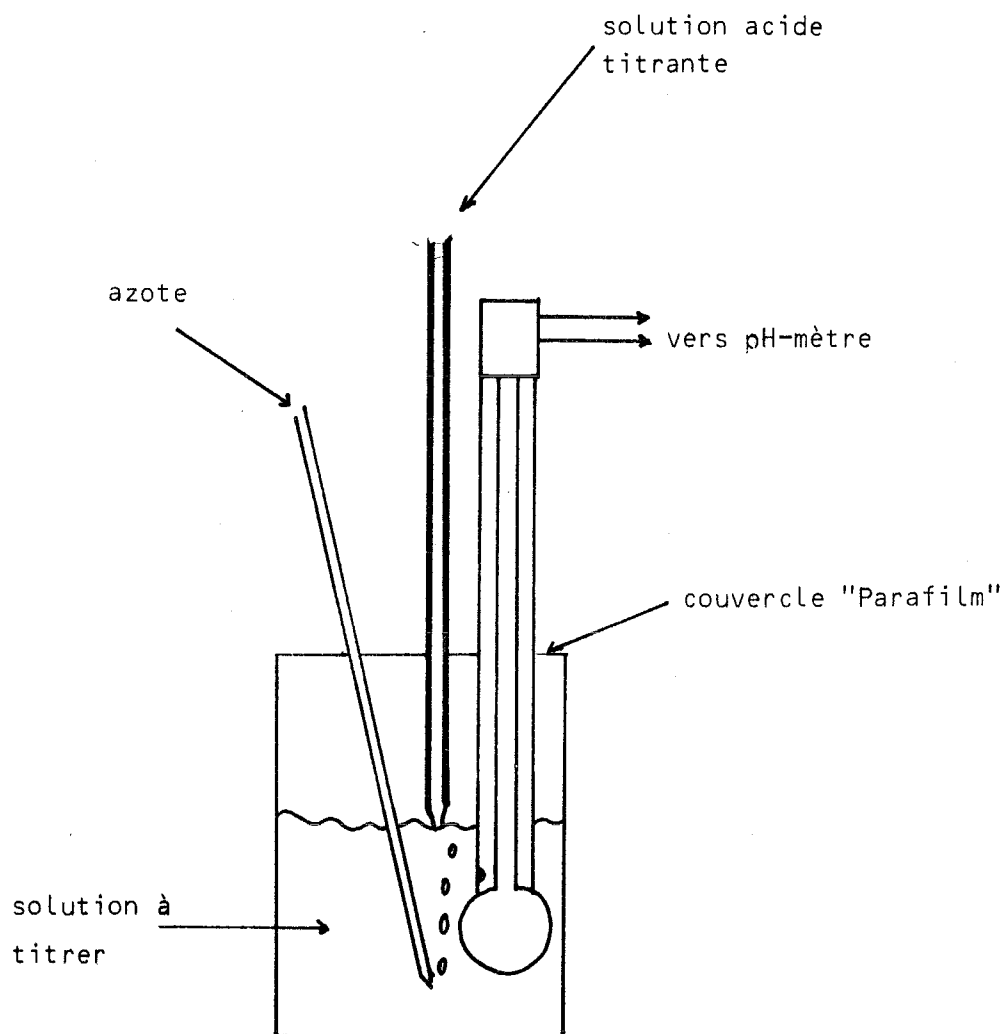


Figure 2: Dispositif pour l'analyse des ions bicarbonate.

$5 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹. Le pH est mesuré avec un pH-mètre précis à 5/1000^{ème} d'unité pH. Nous avons obtenu nos meilleurs résultats en effectuant la mesure de pH au calme, et en faisant barboter l'azote 3 mn entre deux ajouts successifs de 0,1 ml de solution titrante (figure 2). Le seuil de sensibilité est de $5 \cdot 10^{-8}$ mole de base. Avec une prise d'essai de 10 ml, nous pouvons donc doser 5 µmol.l⁻¹ de bicarbonate. La précision de cette titration, donnée par les incertitudes liées au pH mètre et à la burette électrique, est estimée égale à 5 %.

3/ Analyse des anions Cl⁻, NO₃⁻ et SO₄²⁻ par chromatographie ionique.

Nous avons analysé quantitativement ces anions à l'aide d'un chromatographe ionique haute pression. Cet appareil se compose d'une pompe haute pression (jusqu'à 100 bars), suivie d'une vanne d'injection à 6 voies, d'une colonne anionique en silice greffée et en sortie d'un détecteur conductimétrique à compensation électronique. L'éluant, constitué d'un mélange tampon de borate de sodium et d'acide phtalique, est envoyé sous haute pression (50 bars) et à débit constant (2 ml/mn) en tête de colonne, qu'il traverse pour déboucher dans le compartiment du conductimètre. La conductivité en sortie de colonne est ainsi constante tant que rien ne vient la perturber. On injecte alors en tête de colonne, par l'intermédiaire de la vanne à 6 voies et d'une boucle d'injection, 500 µl de la solution à analyser. Les différents anions contenus dans la solution à analyser (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ ...) vont évoluer dans la colonne à des vitesses différentes, et vont donc pouvoir être repérés à la sortie par la

différence de conductivité qu'ils vont engendrer, mesurée par le conductimètre. Cette différence est alors enregistrée et intégrée.

La gamme d'utilisation de cette méthode est de 10 à 800 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ pour les chlorures et de 2 à 1000 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ pour les nitrates et les sulfates. Cette différence, non gênante pour nos analyses, est due au fait que nous avons pu mesurer l'aire des pics de nitrate et sulfate mais pas des chlorures. En procédant à une étude de reproductibilité, nous avons estimé une précision de 5 % pour ce dosage.

4/ Dosage colorimétrique de l'ammonium, des phosphates et de la silice dissoute.

Nous nous servons d'un spectromètre U.V. visible où la source lumineuse est dispersée par un prisme. Pour augmenter la sensibilité de nos mesures, nous utilisons des cuves en quartz de 10 cm de longueur, ce qui nous oblige à préparer au moins 20 ml de solution colorée.

a) Dosage de l'ammonium.

Nous utilisons la méthode classique de formation d'un composé de réaction de l'ammoniacque sur le phénol en présence d'hypochlorite de sodium. Le corps ainsi formé absorbe à 635 nm, avec une pente de 0,64 % d'unité de densité optique par micro mole par litre, linéaire entre 4 et 40 $\mu\text{mol.l}^{-1}$.

Nous introduisons 5 à 10 ml d'échantillon dans une fiole en verre de 25 ml contenant 2 ml d'une solution à 250 g.l^{-1} de phénol (Prolabo Normapur) dans de l'éthanol rectifié à 95°, et 4 ml de soude à 5 mol.l^{-1} . La coloration est mesurée 10 mn

exactement après avoir ajouté 2 ml d'hypochlorite de sodium (Prolabo, Rectapur) à 3,5 %, et ajusté le volume à 25 ml. Nous étalonnons la réponse de notre colorimètre en mesurant une gamme obtenue par dilution d'une solution mère fabriquée par dissolution de sulfate d'ammonium (séché à l'étuve) dans de l'eau. La précision de l'analyse est de l'ordre de 10 %, avec un seuil de $4 \mu\text{mol.l}^{-1}$.

b) Analyse des phosphates.

Nous employons la méthode du complexe au molybdate d'ammonium décrite par Murphy et Riley (1962). Dans certaines conditions, la réaction du molybdate d'ammonium et des phosphates produit quantitativement un complexe bleu.

Un réactif dit combiné est préparé le jour même, en mélangeant d'abord 5,7 ml d'acide sulfurique (Prolabo Normatom) à 50 ml d'eau contenue dans une fiole de 50 ml. Puis, après avoir refroidi l'ensemble dans la glace pour combattre l'échauffement dû à la dissolution de l'acide sulfurique, nous rajoutons 860 mg de molybdate d'ammonium et 20 mg de tartrate double d'antimoine et de potassium, l'antimoine catalysant la formation du phosphomolybdate. Nous préparons en même temps 100 ml d'une solution d'acide ascorbique à 20 g.l^{-1} .

Nous mesurons, à 885 nm, la coloration bleue du phosphomolybdate d'ammonium 30 mn après avoir porté à 25 ml, 15 ml d'échantillon additionné de 1 ml d'acide ascorbique et de 4 ml de réactif combiné. Cette durée de 30 mn correspond, à température ambiante, au compromis entre les vitesses de formation et de destruction du complexe coloré. La pureté des réactifs, et en

particulier de l'acide sulfurique, est essentielle pour pouvoir effectuer des dosages aux concentrations attendues. La gamme étalon est fabriquée par dilution d'une solution mère de phosphate de sodium. Nous avons mesuré une pente de 0,25 % de densité optique par $\mu\text{g.l}^{-1}$, avec un blanc à 3 %; dans ces conditions, le seuil d'analyse est de $1,6 \mu\text{g.l}^{-1}$, soit environ $3 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour 15 ml d'échantillon.

c) Analyse de la silice dissoute.

Nous avons utilisé la coloration bleue du silicomolybdate d'ammonium réduit décrite en 1963 par Morrison et Wilson. En effet, la silice dissoute Si(OH)_4 réagit dans certaines conditions avec le molybdate d'ammonium, produisant un complexe de couleur jaune. Ce complexe, réduit quantitativement, donne un autre produit d'une coloration bleue très intense. Cette analyse étant sensible, dans une certaine mesure, à la présence de phosphates dissous, il est préférable de l'effectuer seulement une fois connues les concentrations en phosphates pour apprécier l'utilité d'une correction de leurs effets (Webber et Wilson, 1964).

Tout d'abord, 10 ml de l'eau de pluie à doser sont introduits dans une fiole en matière plastique de 25 ml. Puis, il y est ajouté 1 ml d'un premier réactif fraîchement préparé en dissolvant 2 g de molybdate d'ammonium et 6 ml d'acide chlorhydrique à 35 % (Prolabo Normatom) dans 100 ml d'eau. Il se forme alors en 2 mn un complexe jaune B-silicomolybdique. 7 ml d'une solution réductrice obtenue par dissolution dans 500 ml d'eau de 10 g de Photorex (p-amminophenylsulfate) et 12,5 g de sulfite de sodium y sont alors ajoutés. Enfin, le mélange est

additionné de 3 ml d'acide sulfurique dilué trois fois, afin d'être acidifié correctement. Les fioles sont alors placées dans une étuve à 80°C pour achever la réaction de réduction en un complexe bleu. Au bout de 20 à 30 mn, les fioles sont sorties toutes en même temps, et plongées dans un bain de glace pour les refroidir rapidement. La solution colorée bleue, une fois complétée à 25 ml, reste stable au moins une heure, et peut être mesurée au spectrocolorimètre à la longueur d'onde de 815 nm. Nous avons réalisé une gamme d'étalonnage par dilution d'une solution de silice à 47 mg.l⁻¹ de silicium. Pour l'obtenir, nous avons tout d'abord attaqué 100 mg de silice pure et fine pour chromatographie, par 1 g de soude et 10 ml d'eau, à l'étuve à 90°C dans une fiole en téflon fermée. La solution limpide de silicate de sodium obtenue est alors portée à 1 l, et peut être réacidifiée sans problèmes après dilution.

Dans ces conditions, nous avons obtenu une pente de 0,2 % de densité optique par µg.l⁻¹ de silicium dissous, avec une précision de 5 % et un seuil de 3 µg.l⁻¹, soit 8 µg.l⁻¹ pour 10 ml d'échantillon introduit. Il est à noter également ici l'importance de la pureté des réactifs, et surtout de la verrerie qui doit être en matière plastique, car le verre contamine très fortement et très rapidement en silicium.

Espèce	Méthode	Précision	Seuil
carbonates	titration de Gran	5 %	5 µmol.l ⁻¹
phosphore total	colorimétrie	5 %	3 µg.l ⁻¹
silice dissoute	colorimétrie	5 %	3 µg.l ⁻¹
ammonium	colorimétrie	10 %	4 µmol.l ⁻¹
hydronium	électrode (pH)	0,01	---

Tableau 2: méthodes chimiques d'analyse élémentaire.

5/ Dosage en absorption atomique de flamme.

Les éléments Na, Mg, K, Ca sont analysés par spectrométrie d'absorption atomique en flamme air-acétylène. Pour éviter les interférences interéléments, et surtout avec l'oxygène pour le magnésium et le calcium, nous diluons tous nos échantillons pour leur donner une matrice constante d'acide nitrique, de lithium et de lanthane. Pour chaque élément, nous mettons un volume de 1 à 9 ml d'échantillon dans une fiole de 10 ml, auquel nous rajoutons 400 µl d'une "solution de flamme", avant d'ajuster au trait de jauge. Cette "solution de flamme" est préparée en dissolvant 2,2 g de nitrate de lithium (Prolabo Normatom) et 10,6 g de nitrate de lanthane hexahydraté (Merck, pour analyses), dans 50 ml d'eau additionnée de 8 ml d'acide nitrique 65 % (Prolabo Normatom). La matrice de l'échantillon est alors de 0,02 mol.l⁻¹ en lithium et lanthane, et 0,1 mol.l⁻¹ en acide nitrique.

Elément	Longueur d'onde	Point haut de mesure	Pente (absorbance)	Seuil	Précision
Na	592 nm	1 ppm	0,211 /ppm	0,02 ppm	4 %
Mg	285 nm	0,5 ppm	0,577 /ppm	0,005 ppm	5 %
K	766 nm	1 ppm	0,108 /ppm	0,02 ppm	5 %
Ca	422 nm	4 ppm	0,032 /ppm	0,06 ppm	5 %

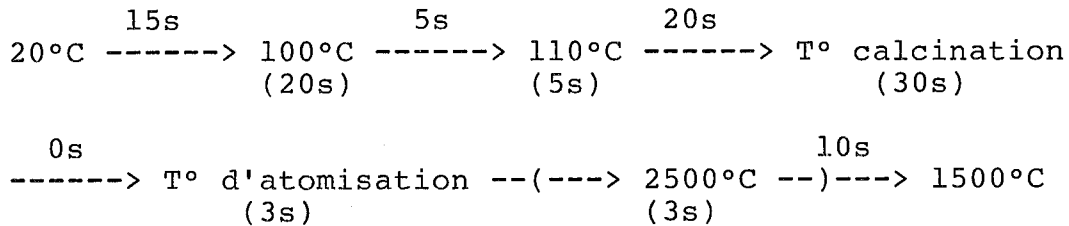
Tableau 3: Spectrométrie d'absorption atomique de flamme.

Nous avons préparé nos gammes d'étalonnage à partir de solutions commerciales de standards (Merck Titrisol) pour le sodium et le magnésium et de chlorure de potassium et de

carbonate de calcium purs pour le potassium et le calcium. Pour cette série d'analyses, où il y a peu de surprises, nous avons utilisé la méthode d'étalonnage préconisée par Feinberg et Ducauze (1984), en passant trois blancs et trois points hauts de concentrations identiques. Nous avons rajouté un point intermédiaire de contrôle, pour nous assurer du fonctionnement normal du spectromètre d'absorption atomique. Les conditions analytiques sont résumées dans le tableau 3.

6/ Dosage en absorption atomique en four.

Pour faire les analyses, nous utilisons un spectrophotomètre Perkin-Elmer 4000 équipé d'un four HGA 500 et d'un passeur automatique simple à 30 positions, délivrant un volume fixe de 20 µl au centre du four. L'échantillon introduit dans le passeur est contenu dans une petite coupelle de 1 ml en polyéthylène nettoyée suivant le protocole habituel. Des incidents sur certains éléments nous ont incités à ne plus utiliser les coupelles en polystyrène, pourtant moins chères, mais relarguant certains métaux traces et plus difficiles à décontaminer. Nous avons aussi noté que seul le capillaire en téflon du passeur automatique doit tremper dans l'échantillon, sous peine de pollutions dues à l'acier inox du porte-capillaire. Enfin, l'ensemble est installé dans une petite salle en surpression d'air ultra-propre, et l'ensemble porte-échantillon, passeur, four est placé sous un courant d'air ultra propre. Les tableaux 4a et 4b résument les conditions d'analyse pour les éléments choisis. Le programme thermique utilisé suit le même schéma pour tous les éléments et est représenté par le diagramme suivant:



L'atomisation se fait toujours en stoppant le flux d'argon. Si cette température est inférieure à 2500°C , elle est suivie d'une étape de nettoyage sous flux d'argon à 2500°C , pour annuler un possible effet de mémoire du four. Grâce au lent refroidissement du four, nous n'avons observé aucune rémanence pour les solutions analysées pendant notre travail.

La faible concentration en tous les éléments de nos eaux de pluies nous a permis d'aborder sans difficultés les problèmes liés à la matrice de l'échantillon, égale pour tous les échantillons et essentiellement formée, pour cette fraction conservée en fioles téflon, d'acide nitrique $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$.

Cependant, nous avons été confrontés au problème de pollution des fours utilisés, pour le fer, le manganèse, le cuivre et le zinc. Il a fallu alors préparer une série de fours décontaminés par la procédure suivante :

Les fours sont rincés à l'eau Milli-Q puis enfermés dans une bombe en téflon après avoir été recouverts d'acide nitrique ultrapur (Prolabo Normatom) dilué deux fois. L'ensemble est laissé pendant au moins 6 h sur un bain de sable à 95°C . Les fours ainsi traités sont alors rincés à l'eau milli-Q et mis à tremper pendant des périodes de 12 h dans des bains d'acide chlorhydrique ultrapur de concentrations décroissantes de $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ à 0. Enfin, les fours sont abondamment rincés à l'eau Milli-Q et séchés sous air ultra propre. Ces fours ainsi lavés montrent l'absence de toute contamination résiduelle décelable,

dès leur deuxième montée en température.

Une bonne mesure de l'aluminium nécessite une tantalisation préalable du four en graphite, pour diminuer la formation de carbures réfractaires. Le four est tantalisé par trois injections successives de 100 μ l d'une suspension d'oxyde de tantale finement divisé dans de l'eau, suivies d'un séchage complet à 100°C puis à 120°C.

Elément	Longueur d'onde	T° calc.	T° atom.	Type de four	Modification de matrice
Al	309 nm	1100 °C	2700 °C	pyrol.tantale	---
Mn	279 nm	1000 °C	2400 °C	lavé	HCl
Fe	248 nm	1050 °C	2600 °C	lavé	---
Cu	324 nm	900 °C	2700 °C	lavé	---
Zn	214 nm	500 °C	2400 °C	lavé	H ₃ PO ₄
Pb	283 nm	600 °C	2300 °C	pyrolitique	---

Tableau 4a: Spectrométrie d'absorption atomique en four. Conditions opératoires.

Elément	Précision	Seuil	Gamme de linéarité utilisée
Al	20 %	1,5 ppb	Non linéaire
Mn	5 %	1 ppb	30 ppb
Fe	10 %	1,5 ppb	40 ppb
Cu	20 %	0,4 ppb	20 ppb
Zn	15 %	0,3 ppb	5 ppb
Pb	15 %	2 ppb	20 ppb

Tableau 4b: Spectrométrie d'absorption atomique en four. Conditions analytiques.

Pour le dosage du manganèse, très sensible à une interférence avec le chlore, provoquant un renforcement de sa réponse, il est nécessaire de rajouter 40 μ l d'acide chlorhydrique ultrapur à chaque millilitre d'échantillon. La concentration en chlorure, de 0,1 mol.l⁻¹, est ainsi maintenue constante pour tous les échantillons, éliminant une cause

importante de variabilité de la réponse du manganèse. De la même façon, nous avons noté un renforcement de la réponse du zinc en présence d'acide phosphorique, dû sans doute à la transformation en composés solides des formes volatiles du zinc pendant la calcination. Nous avons donc rajouté à chaque millilitre d'échantillon 100 µl d'acide phosphorique 1,5 % préparé par dilution d'acide phosphorique 15 % très pur (Merck Suprapur). La stabilisation du zinc a permis d'augmenter la température de calcination, et ainsi de gagner un facteur cinq sur la reproductibilité des mesures.

7/ Conclusion sur l'analyse des solutions.

Dans les cinq paragraphes précédents, nous avons montré la diversité des méthodes employées, adaptables à chaque problème. Notre souci constant dans cette partie de notre travail est d'éliminer autant que possible de nos échantillons toute source de contamination, qu'il nous serait impossible de corriger dans la mesure où chaque échantillon est unique. Lorsqu'un choix pratique de procédure était disponible, nous avons systématiquement choisi celle qui produisait le moins de risques d'introduction de contaminants dans nos échantillons. Cependant, nous nous sommes attachés à faire subir aux gammes d'étalonnage les mêmes manipulations qu'à nos échantillons. Les incertitudes données comme précision des analyses des éléments résultent donc des variations expérimentalement constatées sur les valeurs des gammes d'étalonnage, majorées éventuellement d'incertitudes de dilution des échantillons lorsque cela est nécessaire.

Dans la majorité des cas, l'analyse des deux "blancs"

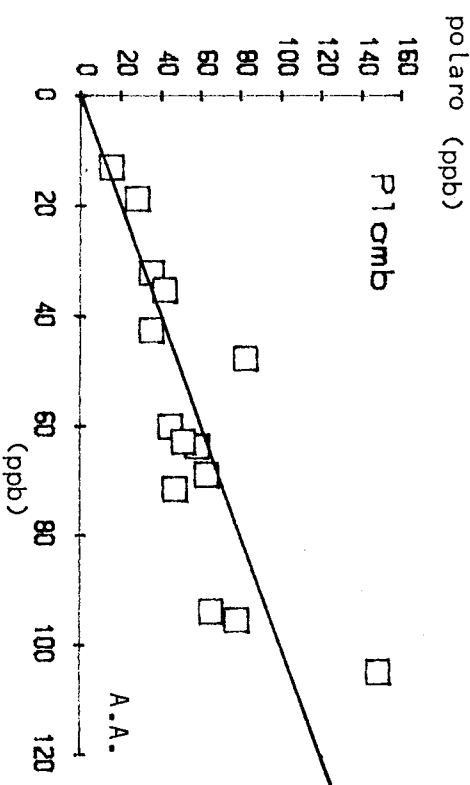
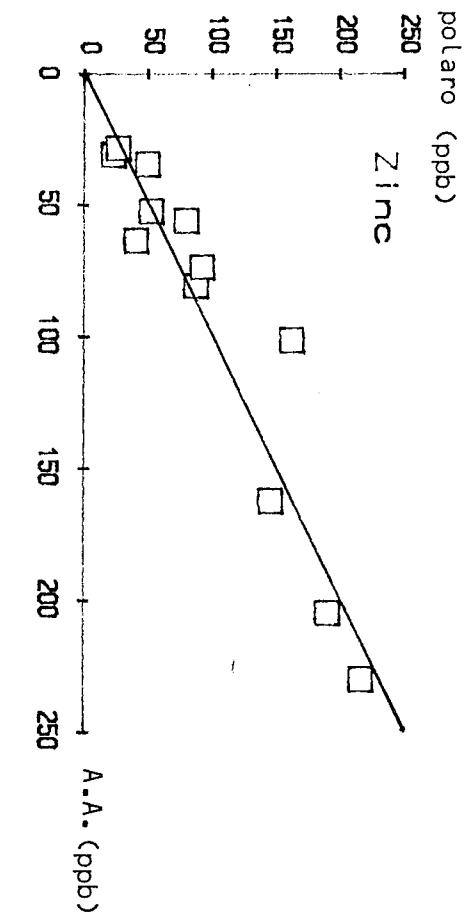
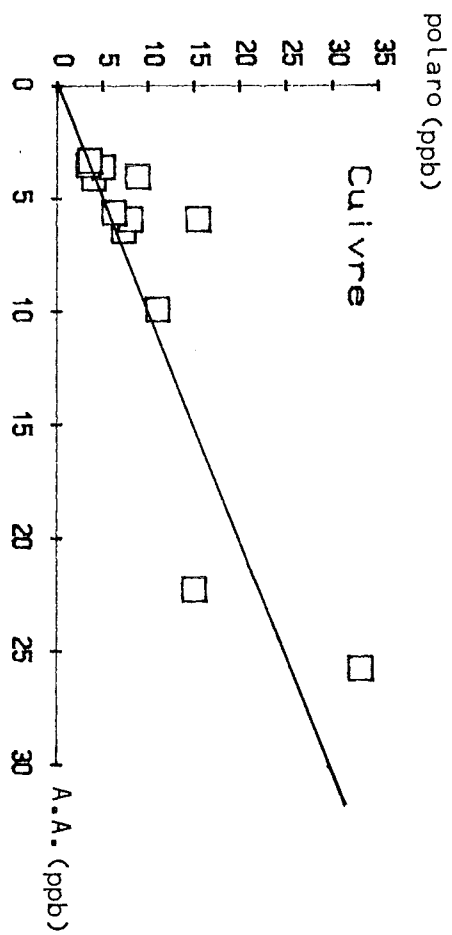


Figure 3: Courbes d'intercalibration A.A./Polarographie.

réalisés l'un sur le terrain, l'autre en laboratoire, a montré des teneurs en éléments inférieures aux seuils, ou bien très inférieures aux concentrations élémentaires trouvées dans n'importe quel échantillon de pluie. Les précautions prises semblent ainsi avoir été suffisantes pour éviter une contamination significative de nos échantillons.

Nous avons intercalibré nos méthodes analytiques pour le cuivre, le zinc, le cadmium et le plomb avec la polarographie au laboratoire de physique et chimie marine de l'Université Paris 6 à Villefranche-sur-mer (06) grâce à la collaboration de M. E. Nicolas. Les résultats obtenus pour le plomb, le zinc, le cuivre et le cadmium sont satisfaisants et se situent dans le domaine des erreurs expérimentales (figure 3).

V) ANALYSE DE LA FRACTION INSOLUBLE DES PRECIPITATIONS.

La fraction insoluble est constituée d'une couche de matière solide déposée par filtration sur une membrane Nucléopore, tendue sur une bague en nylon rigide et formant un plan. Il a été démontré par P.I.X.E.A. (Proton Induced X-rays Emission Analysis) qu'un tel dépôt est homogène (Aloupogianis, 1988). Nous pouvons donc pratiquer une analyse par fluorescence X en couche mince de la plupart des éléments retenus (Losno et al. 1987). Nous avons dosé les autres éléments d'intérêt par une mise en solution suivie d'une analyse en spectrométrie d'absorption atomique.

1/ Analyse de Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Zn, par spectrométrie de fluorescence X.

Nous avons pu pratiquer ces analyses sur le spectromètre de fluorescence X α 10 (C.G.R.) du laboratoire, modifié par MM. Grubis et Malingre pour en accroître la sensibilité. Le principe de cette méthode repose sur la spécificité pour chaque élément de la longueur d'onde associée à une transition électronique profonde. Lorsqu'un atome reçoit un photon d'énergie suffisante, celui-ci peut éjecter un électron hors du cortège électronique. Le réarrangement électronique qui s'ensuit peut libérer de l'énergie sous la forme d'un photon dont la longueur d'onde dépend uniquement de la différence entre les deux niveaux d'énergie de départ et d'arrivée de l'électron. Si c'est un électron de la couche K qui a été chassé par le rayonnement primaire, la radiation de fluorescence sera due à un électron tombant sur cette couche K incomplète. Elle aura comme nom

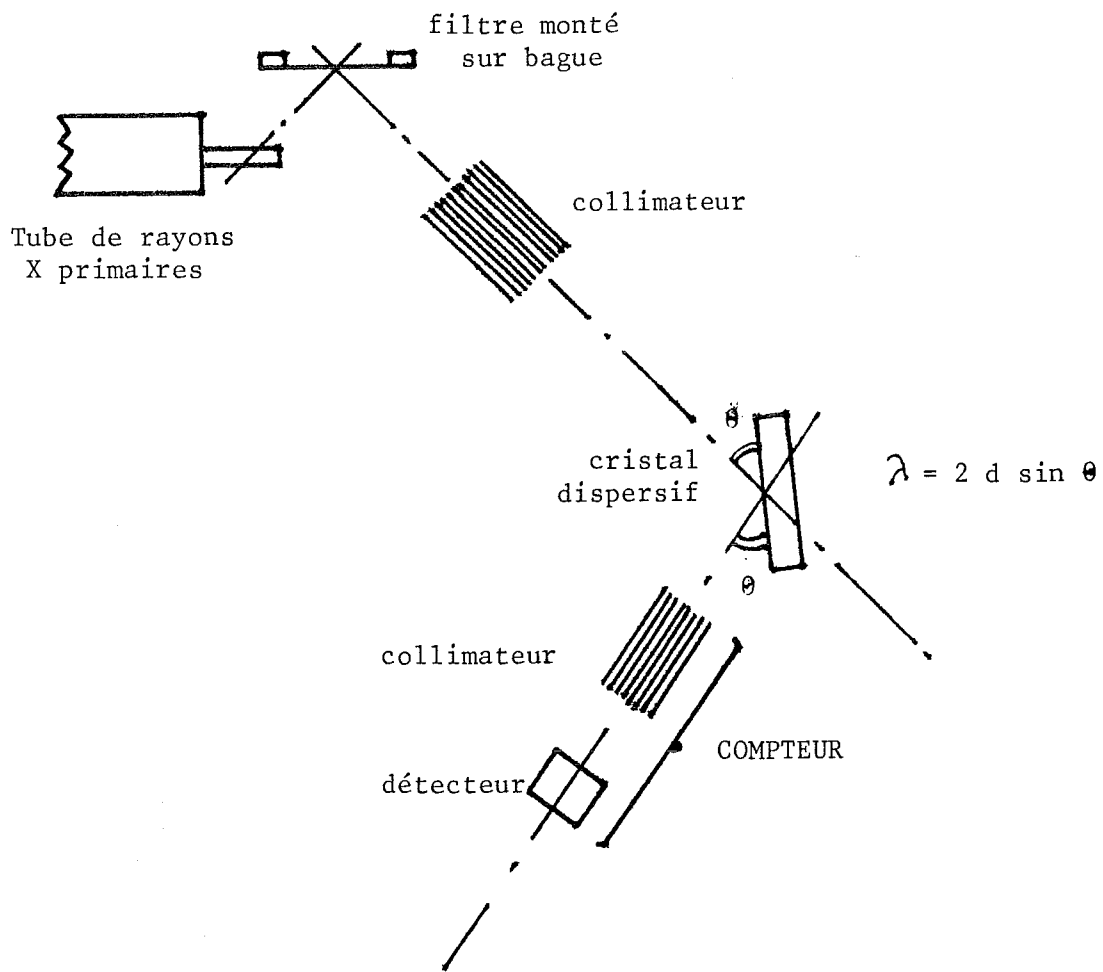


Schéma du spectromètre de fluorescence X

Figure 4: Dispositif pour l'analyse par spectrométrie de fluorescence X.

principal K, et K_{α} s'il s'agit d'une transition $K \leftarrow L$. Nous utiliserons cette transition, d'une part parce qu'elle est la plus intense, et d'autre part parce qu'elle ne donne aucune interférence avec d'autres éléments, pour les éléments analysés.

Si l'environnement de l'atome n'a qu'une faible probabilité d'absorber le rayonnement X, nous serons dans les conditions de couche mince, où l'intensité du rayonnement de fluorescence est directement proportionnelle à la quantité d'atomes irradiés. Pour traduire cette propriété en analyse quantitative, nous irradiions l'échantillon à intensité constante avec un tube à rayons X à cible métallique (Cr, Sc, Cu, Au, W ...).

Le rayonnement sortant de l'échantillon est collimaté et dispersé par un cristal. Les photons de la bonne longueur d'onde (correspondant à la raie K_{α} de l'élément choisi), sont comptés par le courant qu'ils induisent soit dans un gaz (Compteur à Flux Gazeux), soit dans un solide (Compteur à Scintillation). La figure 4 montre un schéma simplifié du dispositif.

Il suffit alors de mesurer la réponse de l'appareil pour des masses déposées connues, pour obtenir pour chaque élément en couche mince le facteur de proportionnalité entre le nombre de photons comptés pendant une durée fixe et la masse d'élément. Le tableau 5 donne les conditions analytiques observées. Nous avons étalonné notre appareil suivant la méthode consistant à déposer des gouttes d'élément en solution sur un filtre, et à laisser s'évaporer le solvant (Elichegaray et al., 1981; Losno et al., 1987).

Une étude systématique des gammes d'étalonnage a par ailleurs permis de déterminer:

- 1) les valeurs maximales des points hauts des gammes pour

tous les éléments dosés par fluorescence X.

2) la charge totale admissible sur un filtre (tableau 6).

Nous avons pu de la sorte réaliser des gammes linéaires avec un point haut répété cinq fois, un blanc répété lui aussi cinq fois et un point de contrôle intermédiaire. L'incertitude sur la pente d'étalonnage apparaît alors directement en mesurant la dispersion des valeurs du point haut et du point zéro autour de leur moyenne, et le seuil en mesurant la dispersion des zéros de la gamme.

Elément	Cristal	Tube primaire	Compteur	Seuil	Précision
Al	PET 002	chrome	CFG	75 ng	7 %
Si	PET 002	chrome	CFG	112 ng	6 %
P	GE 111	chrome	CFG	20 ng	4 %
S	GE 111	chrome	CFG	100 ng	6 %
Cl	GE 111	chrome	CFG	50 ng	5 %
K	LiF 100	chrome	CFG	20 ng	4 %
Ca	LiF 100	chrome	CFG	90 ng	5 %
Mn	LiF 100	cuivre	CFG	14 ng	4 %
Fe	LiF 100	cuivre	CFG	30 ng	4 %
Zn	LiF 220	or	CS	30 ng	4 %

Tableau 5: Analyse de l'insoluble en fluorescence X.
CFG : Compteur à flux gazeux. CS : Compteur à scintillation.

Element	Al	P	S	K	Ca	Mn	Fe
Charge (μg)	48	676	458	337	675	676	>3400

Tableau 6: charge minérale totale admissible sur un filtre
(calculée à partir de Losno et al., 1987)

Pour tous les éléments sauf le calcium, nous avons toujours trouvé un seuil expérimental en bon accord avec les résultats théoriques de Gilfrich et Birks (1984). Ce seuil est proportionnel à la racine carrée du nombre de photons comptés pour un zéro. Ce facteur de proportionnalité est égal à 10 pour

une confiance quantitative, et peut être pris égal à 3 pour une confiance qualitative, où l'on admet une incertitude supérieure à 50 % sur le résultat de l'analyse. Or, ce seuil ne tient compte que des incertitudes liées au principe de la fluorescence X; le calcium qui possède un blanc très bas et une très forte pente voit son seuil plutôt fixé par la contamination des filtres Nuclepore utilisés, qui donne une dispersion plus importante que la dispersion théorique. Bien que dans ce cas un tel désaccord n'ait aucune importance, vu la quantité de calcium présente sur nos filtrats, il montre l'importance d'une vérification expérimentale des conditions analytiques.

2/ Analyse de Na, Mg, Cu, Pb, par spectrométrie d'absorption atomique.

Comme ces éléments ne sont pas accessibles à notre appareillage de fluorescence X (Na et Mg sont trop légers, le Pb et le Cu ont un seuil trop élevé), nous avons dû les analyser en absorption atomique en flamme pour le sodium et le magnésium, et en four pour le cuivre et le plomb. Les filtres Nuclepore utilisés sont des membranes en polycarbonates très solides; elles ne peuvent être détruites par une attaque acide que si celle-ci est oxydante, par exemple une attaque perchlorique-nitrique sur banc de sable à 120°C. Un tel traitement peut conduire à une perte d'éléments tels le plomb ou le cadmium, par évaporation de sels volatils. Nous avons donc effectué une mise en solution des minéraux seuls en milieu nitrique à 80°C en bombe de téflon hermétiquement fermée.

Les filtres sont séparés de leur bague par découpage sous

hotte à flux laminaire et introduits dans une petite bombe de 5 ml en téflon injecté, fermée par un bouchon à vis hermétique également en téflon. Les bombes ont subi au préalable le même traitement de décontamination que les fioles en téflon utilisées pour recueillir l'eau de pluie. On rajoute ensuite dans chaque bombe 0,5 ml d'eau Milli-Q et 1,5 ml d'acide nitrique à 65 % ultrapur. Toutes les bombes sont alors hermétiquement closes, mises à l'étuve à 80°C pendant 5 jours, et agitées deux fois par jour. A la fin de cette première période, la solution claire contenue dans la bombe est versée dans un flacon en polyéthylène propre de 20 ml qui est hermétiquement bouché. Nous rajoutons 3 ml d'eau pure dans la bombe et laissons 3 jours à l'étuve pour extraire tout le reste de la matière. Au bout de ce temps, la bombe et le filtre restant sont rincés à l'eau, et les eaux de rinçage récupérées dans le flacon précédemment utilisé. La quantité totale de chaque solution d'attaque est alors déterminée par pesée; elle varie entre 8 et 12 ml.

Comme il restait des particules solides inconnues dans certaines bombes, nous avons procédé à une deuxième attaque identique à la première, et conservé le produit de cette deuxième attaque dans des flacons séparés. Pour cette deuxième attaque, nous n'avons détecté aucun résidu d'éléments. Les solutions obtenues sont analysées directement en absorption atomique à four pour le plomb et le cuivre, en ayant soin de confectionner une gamme d'étalonnage à même concentration en acide nitrique que les solutions d'attaque. Les conditions opératoires, la sensibilité et la précision des mesures sont les mêmes que pour l'analyse du cuivre et du plomb dans la fraction soluble. Le sodium et le magnésium sont analysés en flamme, par dilution à 5 ml d'un

millilitre de solution d'attaque additionné de 200 μ l de la solution de flamme déjà utilisée. La précision des mesures en flamme est celle de la fraction soluble, augmentée de 2 % dus à la dilution. Nous donnons dans le tableau 7 les valeurs obtenues, en supposant un volume d'attaque de 10 ml.

Elément	Type	Seuil	Précision
Na	flamme	1000 ng	6 %
Mg	flamme	250 ng	7 %
Cu	four	4 ng	22 %
Pb	four	20 ng	17 %

Tableau 7: Dosage de l'insoluble en absorption atomique.

VI) ANALYSE DE L'AEROSOL :

L'aérosol collecté par filtration totale se présente sous la forme d'une couche mince déposée sur une membrane Nucléopore en polycarbonate. Il est donc analysé de la même façon que la partie insoluble des précipitations.

