

PARTIE B

ETUDE GLOBALE DES RESULTATS OBTENUS

I) PROCESSUS DE FORMATION DE LA PLUIE, ABATTEMENT DE L'AEROSOL:

Ce sont bien évidemment les espèces solides et gazeuses présentes dans l'atmosphère qui fournissent l'essentiel de la matière contenue dans l'eau de pluie. Celles-ci vont donc se trouver à l'origine de toutes les réactions chimiques qui se produisent dans la pluie. Aussi, pour pouvoir utiliser dans notre étude chimique ultérieure les résultats déjà connus sur l'aérosol, il est indispensable de faire le lien entre l'aérosol et la pluie, et d'étudier dans cette optique la manière dont s'effectue l'incorporation de la matière au sein des gouttes d'eau.

1/ Aspect physique :

La matière collectée au cours d'un événement pluvieux résulte de phénomènes qui débutent par la formation de gouttes d'eau. Avant de se condenser, l'eau se trouve dans la masse d'air sous forme de vapeur, à une pression partielle P_{H_2O} inférieure à la pression de vapeur saturante P_{sat} de l'eau à la température T de la masse d'air. Par suite d'un refroidissement de cette masse d'air, causé dans la majorité des cas par une détente, la pression de vapeur saturante de l'eau diminue et le nuage se forme dès que celle-ci devient inférieure à la pression de vapeur P_{H_2O} de la masse d'air sèche. Ce schéma n'est cependant pas valable dans le cas théorique d'une masse d'air ne contenant aucune particule solide. En effet, la formation d'une goutte d'eau pure dans un air très pur se produit lorsqu'un essaim suffisamment important de molécules d'eau se rassemble dans un

espace assez petit pour stabiliser une phase liquide. La très petite taille probable de ce germe de goutte implique une courbure très importante de la surface de séparation entre l'air et l'eau liquide, et fait donc intervenir dans l'équation thermodynamique d'équilibre liquide-vapeur l'expression de ce travail superficiel.

Soit μ_{vap} et μ_{liq} les potentiels chimiques respectifs des phases gazeuse et liquide. On peut écrire:

$$\mu_{\text{vap}} = \mu^{\circ}_{\text{vap}} + RT \log P_{\text{H}_2\text{O}} \quad [\text{BI 1}] \text{ (Atkins, 1980)}$$

où μ°_{vap} est le potentiel chimique standard de la vapeur d'eau, R la constante des gaz parfaits ($R=8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température absolue.

De même, pour la phase condensée composée d'eau pure:

$$\mu_{\text{liq}} = \mu^{\circ}_{\text{liq}} + \frac{M}{p} G \frac{dS}{dV} \quad [\text{BI 2}]$$

Ce qui donne pour une goutte sphérique:

$$\mu_{\text{liq}} = \mu^{\circ}_{\text{liq}} + \frac{2}{3} G.S$$

où μ°_{liq} est le potentiel chimique standard de l'eau liquide, M la masse molaire de l'eau, p sa masse volumique, G sa tension superficielle, V et S les volume et surface de la goutte d'eau.

En prenant comme hypothèse des gouttes d'eau sphériques de rayon r , nous pouvons écrire, pour une mole d'eau pure:

$$\mu_{\text{liq}} = \mu^{\circ}_{\text{liq}} + \frac{2.M}{p.r} G$$

d'où l'expression de la pression de vapeur saturante d'équilibre:

soit:

$$RT \ln P_{\text{sat}} = \mu^{\circ}_{\text{eau}} - \mu^{\circ}_{\text{vap}} + \frac{2.M.G}{p.r}$$

En écrivant $RT \ln P'_{\text{sat}} = \mu^{\circ}_{\text{eau}} - \mu^{\circ}_{\text{vap}}$, valeur de la pression de vapeur saturante donnée dans les tables, cela donne:

$$P_{\text{sat}} = P'_{\text{sat}} \cdot \exp\left(\frac{2.M.G}{p.r.RT}\right)$$

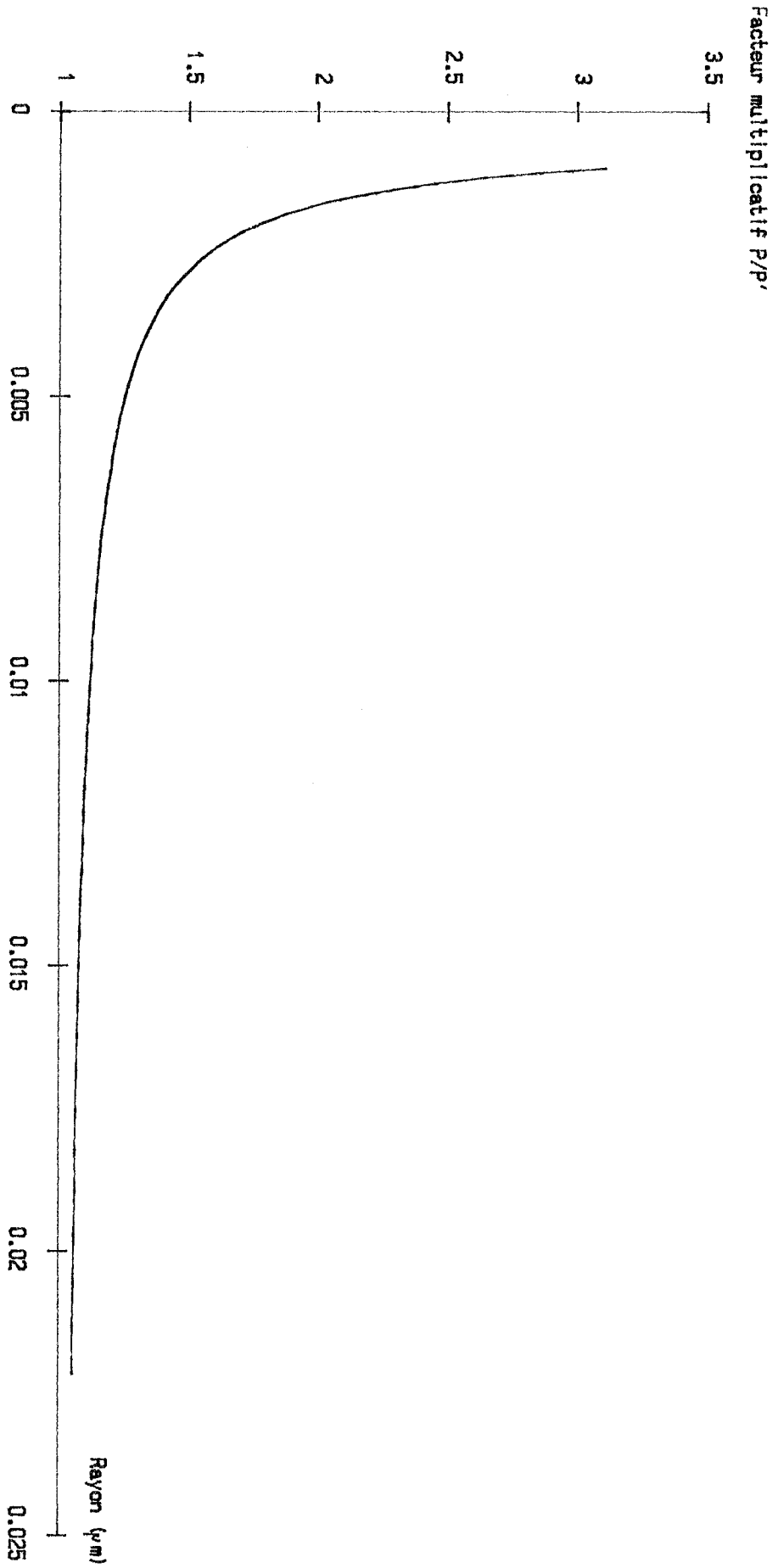


Figure 5: Rapport des pressions de vapeur saturante d'une goutte d'eau sur la pression de vapeur saturante d'un plan d'eau en fonction du diamètre de cette goutte.

Comme G est positif, plus r sera petit, plus la pression de vapeur saturante de l'eau sera élevée. La condensation de la vapeur d'eau dans l'air pur apparaît donc comme très difficile, car les très petites gouttes formées spontanément présentent des sursaturations très importantes. Une gouttelette de $0,01 \mu\text{m}$ de rayon, contenant $1,4 \cdot 10^5$ molécules sera en équilibre à 10°C avec une phase vapeur à la pression de vapeur égale à 1,2 fois la pression de vapeur saturante de l'eau pure donnée dans les tables (figure 5).

Si, au contraire, il existe une surface solide sur laquelle peut se condenser la vapeur d'eau, alors l'équation d'équilibre s'enrichit de la différence entre la tension superficielle solide/air et la tension superficielle solide/eau; d'autre part, le rayon de courbure de la surface de l'eau devient plus important, diminuant le terme dS/dV , proportionnel à $1/r$. C'est donc sur toute la surface solide présentée par l'aérosol solide que va se condenser la vapeur d'eau dans la masse nuageuse saturée d'humidité. On peut calculer la surface qu'offre $1 \mu\text{g}$ de solide de densité 3 (correspondant à un alumino-silicate moyen) divisé en sphères de $1 \mu\text{m}$ de rayon.

Le volume d'une telle sphère est de: $4,19 \cdot 10^{-18} \text{m}^3$, sa masse de $1,26 \cdot 10^{-14} \text{kg}$ et sa surface de $1,26 \cdot 10^{-11} \text{m}^2$. Il y a donc environ 80000 sphères pour $1 \mu\text{g}$ de matière, soit une surface de 10^{-6}m^2 par μg .

La concentration moyenne en aluminium de l'aérosol méditerranéen prélevé en Corse se situe aux alentours de $160 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, avec des pointes à $1600 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ en cas d'épisodes sahariens (Bergametti et al., 1989). On peut considérer que l'aluminium élémentaire représente 4 à 5% de la masse minérale

totale. La quantité de matière minérale totale se situe donc aux alentours de $3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, soit une surface de $3\cdot 10^{-6}\text{m}^2$ par mètre cube d'air. Il faut y rajouter une quantité similaire de carbone (Brémond, 1989), doublant donc le nombre de particules en suspension. Or, un mètre cube d'air saturé d'humidité à 15°C contient 0,71 mole ou 13 ml d'eau. Si on admet que toute cette eau se condense uniformément sur l'aérosol présent, on aboutit à 480000 gouttelettes de $2,7\cdot 10^{-8}\text{kg}$ et 0,36 mm de diamètre. Les gouttes de pluie recueillies sont en général 2 à 5 fois plus grosses, soit en volume 8 à 125 fois plus importantes. La question se pose donc de savoir si les gouttes de pluie recueillies sont le fruit de la coalescence d'une centaine de gouttelettes primaires ou bien s'il y a sélection de l'aérosol sur lequel se condense la vapeur d'eau; c'est le problème de l'abatement, sur lequel nous reviendrons dans la dernière partie de ce chapitre.

D'un strict point de vue thermodynamique, la situation présentée précédemment décrit un équilibre très instable; il suffit qu'une gouttelette soit un peu plus grosse que les autres pour que sa tension de vapeur saturante devienne plus faible. A l'équilibre, un nuage se transformerait donc en une seule et unique goutte par évaporation de toutes les autres gouttes plus petites au profit de la goutte la plus grosse. Cette dernière remarque souligne donc le caractère dynamique et hors équilibre de la physique de formation d'un nuage précipitant.

La situation se trouve être radicalement différente dans le cas d'une condensation directe de l'eau vapeur à l'état solide, pour un nuage froid de neige. Il y a alors une importante interaction solide-solide entre l'aérosol et le cristal de glace en formation, car la croissance d'un cristal nécessite le plus

souvent la présence d'un support de structure voisine. Il n'est pas impossible, dans ce cas, d'assister à une sélection plus importante de la nature de l'aérosol servant de germe, sans préjuger des phénomènes ultérieurs de capture.

2/ Interactions chimiques :

Les phénomènes physiques de changement de phase de l'eau s'accompagnent de réactions chimiques dans la phase aqueuse, qui peuvent également influencer l'équilibre liquide-vapeur. Si le germe solide présente une surface hygroscopique, ou bien se dissout rapidement dans l'eau, le potentiel chimique du système composé de l'aérosol entouré d'eau est abaissé par condensation, et donc la pression de vapeur d'eau saturante s'en trouve également abaissée. On peut par ce mécanisme assister à une sélection chimique de l'aérosol sur lequel se condense le nuage, par exemple entre une particule de quartz pur et une particule de sel de mer ou d'acide sulfurique hydraté, ces deux dernières étant beaucoup plus hygroscopiques que la première.

La co-condensation ou la dissolution de gaz amène également son lot de perturbations, en nous faisant nous éloigner encore plus du cas simple et uniquement physique de la condensation de l'eau pure sur un aérosol inerte, mais c'est précisément l'étude de cette chimie qui constitue la matière principale de notre travail.

3/ L'abatement :

Il a été attaché beaucoup d'importance au scavenging ratio (Jaffrezo, 1987; Jaffrezo et Colin, 1988; Barrie, 1985; Buat-

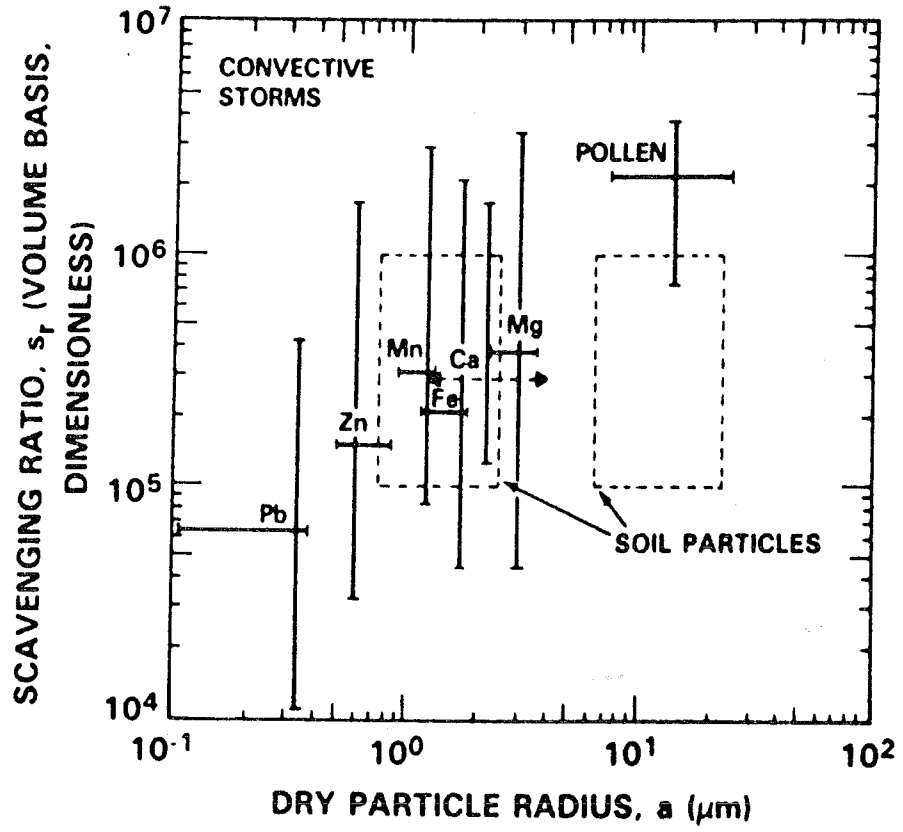


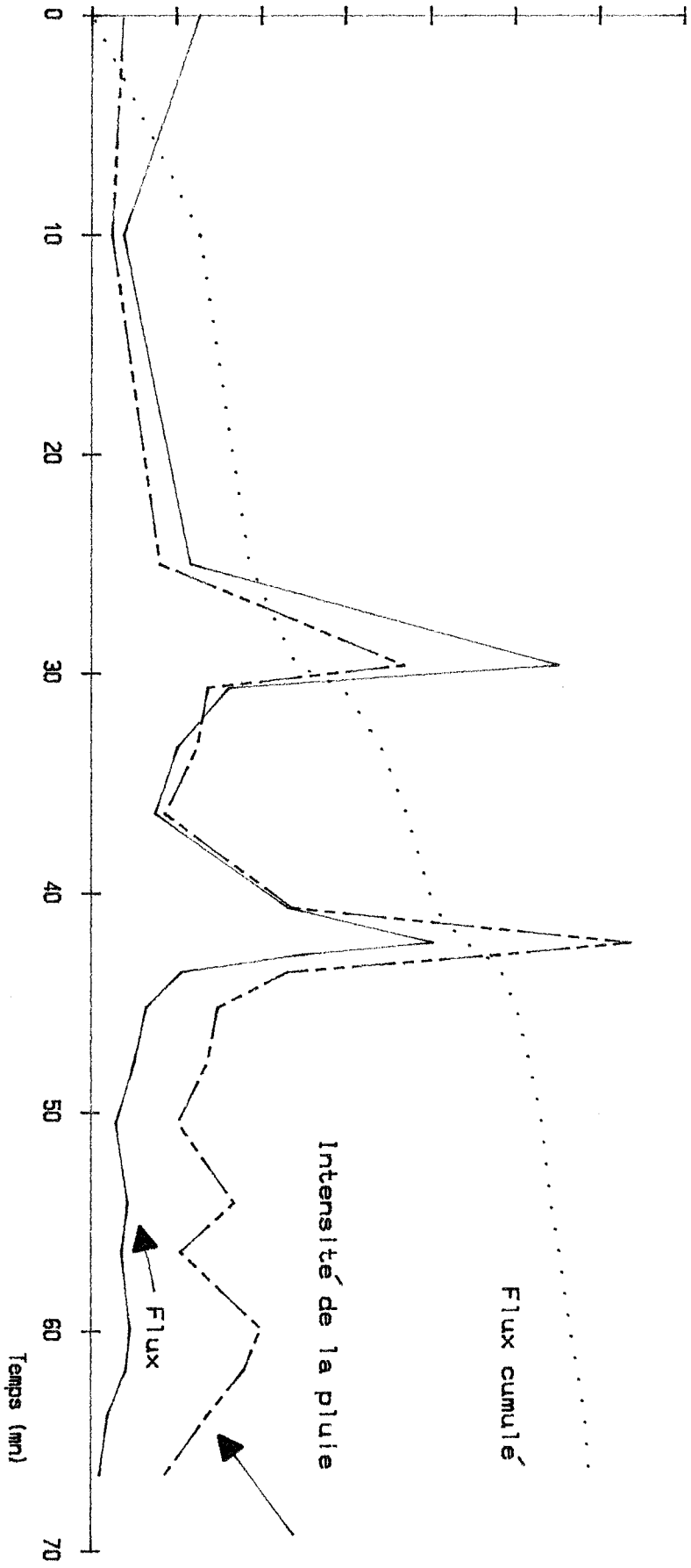
Figure 6: "Scavenging ratio" publiés dans la littérature (Slinn, 1983).

Ménard et Duce, 1986; Gatz, 1974), défini comme le rapport des concentrations élémentaires massiques dans l'eau et dans l'air. Cependant, un tel rapport ne tient pas compte des conditions physico-chimiques réelles qui prévalent dans la précipitation d'un nuage, et en particulier ne prend pas en compte la quantité d'eau se condensant dans le nuage. En effet, en raisonnant sur une masse d'air-type dont seule la teneur en humidité, donc la température de rosée, varierait, il est aisé de s'apercevoir que pour une tension de vapeur d'eau plus forte, la quantité d'eau précipitée par condensation serait plus forte et, à abattement constant de l'aérosol, se traduirait par un "scavenging ratio" diminué dans les mêmes proportions. On ne peut donc comparer que des valeurs obtenues dans des conditions de température et d'humidité voisines.

D'autre part, le "scavenging ratio" est une grandeur très difficile à mesurer. Il faut en effet échantillonner la masse d'air juste avant sa transformation en nuage pour pouvoir établir ce rapport, et cette opération est impossible à effectuer dans un système précipitant frontal où le nuage se crée en même temps que se mélangent les deux masses d'air constituant les deux parties du front. Enfin, la littérature publiée à ce sujet (Slinn, 1983) indique une variabilité d'un facteur d'au moins cent sur tous les éléments étudiés (figure 6).

Cette difficulté de mesure est liée à une caractéristique plus profondément théorique des processus qui président à l'abattement par la pluie. Le sujet mis en équation par Slinn (1983) utilise principalement la variation de la concentration d'aérosol au cours du temps dans une même masse d'air, décrite par la dérivée totale par rapport au temps de la concentration C

Figure 7: Flux de zinc dans une pluie en fonction du temps.



en aérosol dans une même masse d'air. Or, la quantité de matière recueillie au sol à un point de prélèvement fixe dépend du flux de matière au dessus de ce point fixe, et donc de la dérivée **partielle** de la concentration C en fonction du temps. L'identification avec le "Scavenging Ratio" n'a donc de sens que si les dérivées partielles par rapport aux coordonnées d'espace sont nulles, c'est à dire si les masses d'air qui survolent le site de prélèvement sont à chaque instant homogènes entre elles.

Ainsi, pour quantifier l'abattement, il paraît préférable de travailler en terme de flux de matière arrivant au sol, flux qui traduisent plus directement la vitesse d'appauvrissement de la masse d'air précipitante: une pluie intense et peu concentrée parce qu'il y avait beaucoup d'eau à condenser dans la masse d'air précurseur du nuage est alors équivalente à une faible pluie concentrée, pour des raisons d'humidité opposées. Ce flux s'écrit (Slinn, 1983):

$$F_X = C_X \cdot P$$

où C est la concentration de l'élément X dans l'eau de pluie exprimée par exemple en kg.m^{-3} et P la pluviosité exprimée alors en mètre cube par seconde et par mètre carré; la grandeur F_X est alors bien un flux de matière en $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Nous avons repris selon cette méthode les données publiées par Jaffrezo et Colin (1988) sur le prélèvement séquentiel d'une pluie d'origine saharienne prélevée à Paris. Si, au lieu de porter la concentration des éléments étudiés en fonction du volume prélevé, on porte le flux d'élément en fonction du temps (figure 7), il apparaît une corrélation claire entre le flux et l'intensité de la précipitation, la majorité de la matière étant abattue durant les deux périodes de forte pluviosité. Ainsi, même

si les premières gouttes de pluie sont intéressantes à prélever, elles ne participent pas beaucoup plus que les autres à la quantité de matière recueillie et sont donc de peu d'importance dans le total de l'échantillon.

4/ Expression des résultats :

Il convient maintenant de choisir la grandeur qui correspond le mieux à l'expression de nos résultats, le flux ou bien la concentration, ou bien la quantité totale abattue au cours d'une précipitation, ou encore la concentration finale moyenne recueillie. L'idéal serait bien évidemment de mesurer en continu à la fois le flux et la concentration instantanée de chaque espèce intéressante, ce qui nous apporterait le maximum d'informations. Notre but n'est cependant pas de tenter d'expliquer de manière approfondie les mécanismes de formation des nuages, mais seulement d'essayer de comprendre quels sont les processus chimiques qui entrent en action au cours d'une précipitation. C'est pourquoi il nous a semblé suffisant de mesurer des concentrations moyennes intégrées sur quelques heures; il est cependant essentiel que chaque échantillon collecté ne corresponde qu'à un seul événement pluvieux. La quantité totale abattue par unité de surface au cours de chaque précipitation échantillonnée est alors facilement calculée en multipliant la concentration par la pluviosité mesurée par un pluviomètre étalonné de la Météorologie Nationale: à cause de l'exposition en plein vent et à dix mètres du sol du dispositif de prélèvement de la pluie, le volume collecté dans l'entonnoir s'écarte parfois notablement du volume théorique recalculé à

partir de la mesure pluviométrique (tableau 8).

Lorsque nous discuterons de la chimie à l'intérieur de la goutte d'eau, c'est donc en terme de concentration que nous exprimerons les résultats. A l'inverse, lorsque nous voudrons évaluer l'impact de telle ou telle précipitation sur l'atmosphère par lessivage ou au contraire sur le milieu qui recevra la pluie, nous essayerons d'exprimer nos résultats en terme de flux, ou de quantité totale abattue.

Echantillon	Volume collecté (l)	Volume recalculé (l)
P 85	0.660	1.720
P1 86	0.334	0.873
P2 86	0.395	0.398
P3 86	0.493	0.718
P4 86	0.214	0.312
P5 86	0.382	0.150
P6 86	0.218	0.130
P7 86	0.121	0.127
P1 87	0.107	0.127
P2 87	0.030	0.035
P3 87	0.116	0.117
P4 87	0.286	0.290
P5 87	0.187	0.190

Tableau 8: Volumes prélevés comparés aux volumes calculés.

	P 85	P1 86	P2 86	P3 86	P4 86	P5 86	P6 86	P7 86	P1 87	P2 87	P3 87	P4 87	P5 87
	22/10/85	22/03/86	7/04/86	8/04/86	8/04/86	9/04/86	9/04/86	18/04/8	22/10/87	22/10/87	29/10/87	29/10/87	29/10/87
pH	4.03	6.88	6.55	5.76	4.61	4.39	6.30	6.08	5.84	4.94	4.63		
Total (ug.l ⁻¹):													
Na	1324	37230	3590	387	1036	2139	6917	23700	2570	2030	1610	2490	2100
Mg	163	5154	1405	442	219	313	897	3710	794	1033	565	384	277
Al	31.7	115	1740	955	417	32	15.7	800	1265	2990	1130	492	154
Si	96	346	4170	2280	1078	153	116	1920	2810	6640	1735	799	311
P	3.82	---	27.9	14.1	28.0	3.74	3.50	26.8	28.5	58.5	---	4.82	3.64
S	---	4983	2345	301	423	503	1410	---	1510	1768	640	877	562
Cl	---	80300	7815	1005	2380	4791	13000	---	6540	6110	2840	4720	3790
K	133	1658	598	146	157	75	349	1080	460	1438	296	117	204
Ca	122	1873	4940	1160	320	81	328	3990	3130	---	1610	504	160
Mn	1.37	5.64	28.2	11.2	2.80	1.10	1.18	17.2	34.9	37.9	14.5	10.8	1.72
Fe	21.8	83	1320	616	213	23.3	13.0	515	887	1670	629	264	85.6
Cu	.50	7.43	3.21	2.02	.83	0.53	0.45	8.86	2.74	2.57	1.16	.56	.49
Zn	9.71	160	25.9	10.9	14.1	26.3	19.3	371	105	23.8	23.7	8.00	8.92
Pb	5.15	17.8	25.5	14.5	3.44	3.98	1.57	29.8	9.82	10.7	9.7	4.38	3.83

Tableau 9: Concentrations élémentaires mesurées dans les eaux de pluie.

	P 85	P1 86	P2 86	P3 86	P4 86	P5 86	P6 86	P7 86	P1 87	P2 87	P3 87	P4 87	P5 87
pH		4.03	6.88	6.55	5.76	4.61	4.39		6.30	6.08	5.84	4.94	4.63
Total ($\mu\text{g}/452 \text{ cm}^2$):													
Na	2280	32500	1428	278	323	321	899	3007	326	71	190	722	398
Mg	281	4500	559	317	68	47	116	472	101	36	66	111	52
Al	54.6	101	694	686	130	4.82	2.04	101	161	105	133	143	29.1
Si	166	302	1660	1640	336	23.0	15.1	244	356	233	204	232	59
P	6.57	---	11.1	10.1	8.75	.56	.46	3.40	3.62	2.05	---	1.40	.69
S	---	4350	933	216	132	75	183	---	192	62	75	254	106
Cl	---	70100	3110	722	742	719	1690	---	831	214	334	1370	719
K	229	1447	238	105	49	11.2	45.3	137	58	50	35	34	38.7
Ca	209	1635	1966	834	100	12.1	42.6	507	398	---	189	146	30.3
Mn	2.36	4.92	11.2	8.04	.87	.17	.15	2.19	4.43	1.33	1.71	3.14	.33
Fe	37.6	72.6	525	442	66	3.50	1.69	65	113	59	74	77	16.2
Cu	0.86	6.49	1.28	1.45	.26	.08	.06	1.13	.35	.09	.14	.16	.09
Zn	16.7	140	10.3	7.84	4.41	3.94	2.51	47	13.3	.84	2.79	2.32	1.69
Pb	8.86	15.5	10.1	10.4	1.07	.60	.20	3.79	1.25	.38	1.14	1.27	.72

Tableau 10: Quantités abattues à chaque pluie sur une surface de 452 cm^2 .

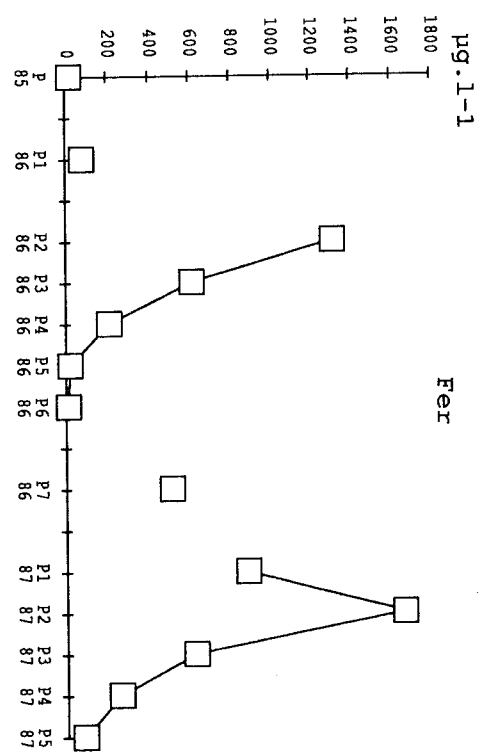
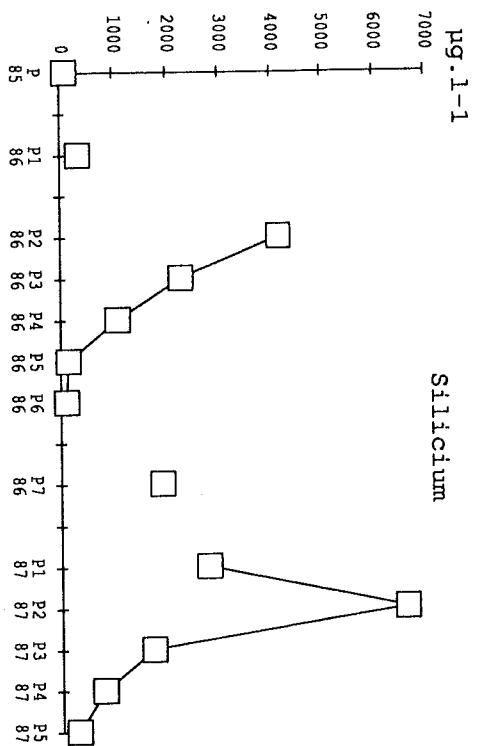
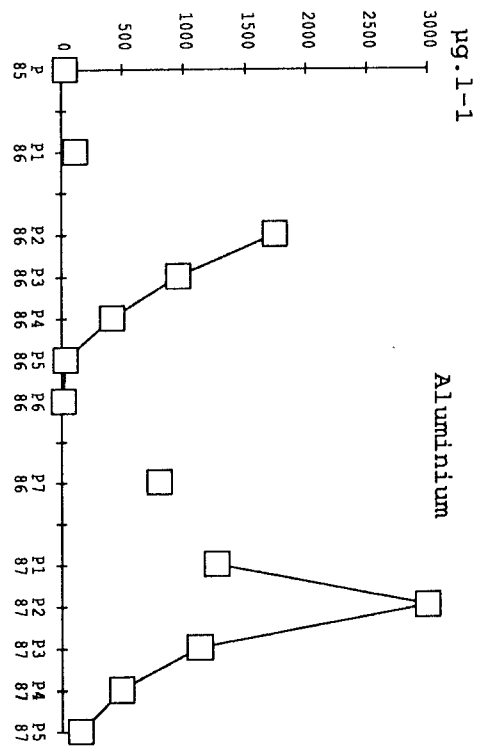
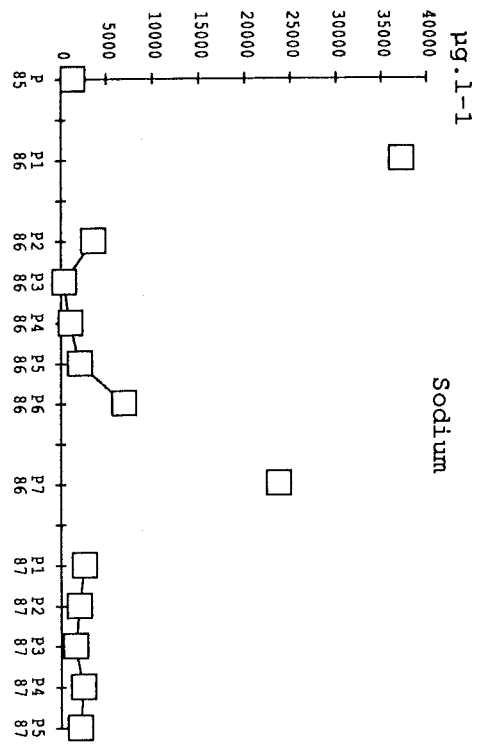
II) COMPOSITION ET ORIGINE DES PLUIES :

1/ Présentation des données :

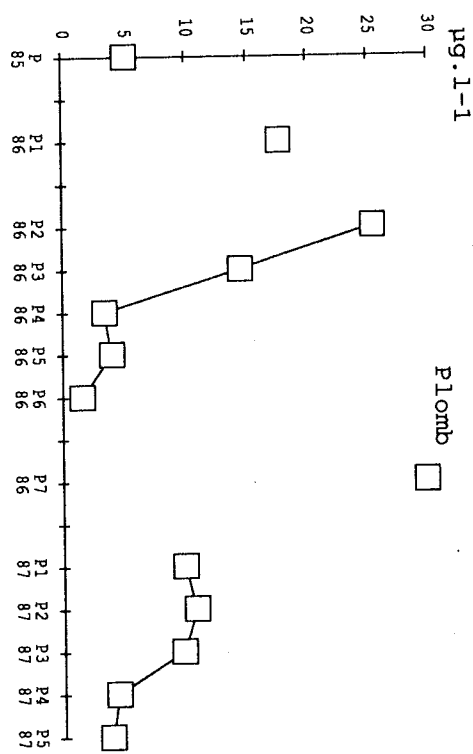
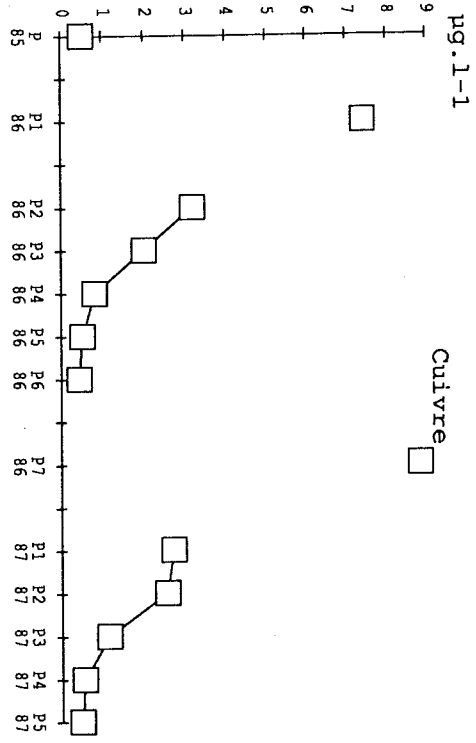
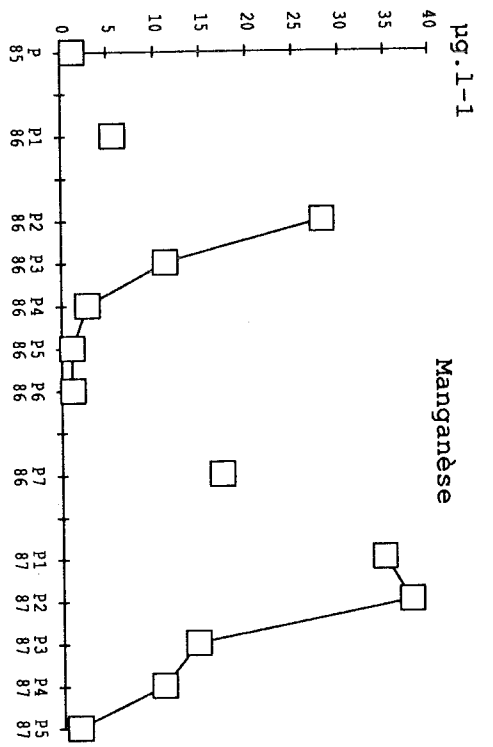
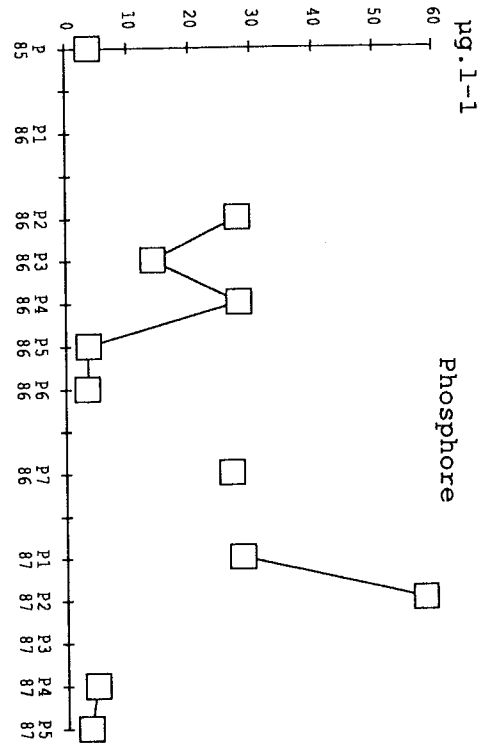
Les résultats des analyses effectuées sur les 13 pluies collectées à Capo Cavallo sont reportés dans les tableaux 9 et 10. Qu'elles soient présentées en concentrations ou en flux, les variations élémentaire sont comparables car les précipitations ont toutes eu lieu à hygrométrie et température comparables. Ces valeurs sont en accord avec celles publiées dans la littérature (tableau 1) et correspondent à une zone de collecte dont les concentrations se situent entre celles observées dans des zones océaniques éloignées (comme l'atoll d'Enewetak dans le Pacifique nord) et des sites moyennement pollués comme la mer du Nord (Cambray et al., 1975).

Cependant, il est difficile de donner une image moyenne des concentrations des différents éléments analysés en raison de la forte variabilité des teneurs et des flux observés d'une pluie à l'autre. Cette variabilité n'est guère surprenante dans la mesure où la matière incorporée dans l'eau de pluie est constituée de l'aérosol solide et de gaz. On retrouve donc au niveau des concentrations élémentaires dans les pluies les variabilités temporelles du même ordre de grandeur que celles observées par Bergametti et al. (1989) dans l'aérosol collecté à Capo Cavallo. De même, ces variations de concentration d'un événement pluvieux à l'autre n'affectent pas tous les éléments de la même façon.

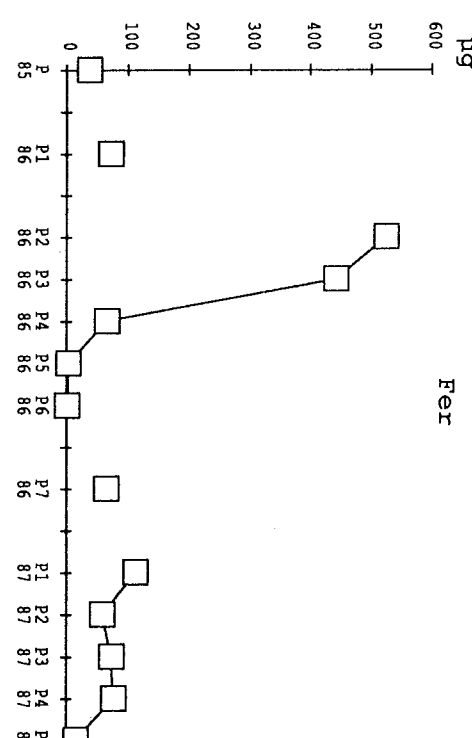
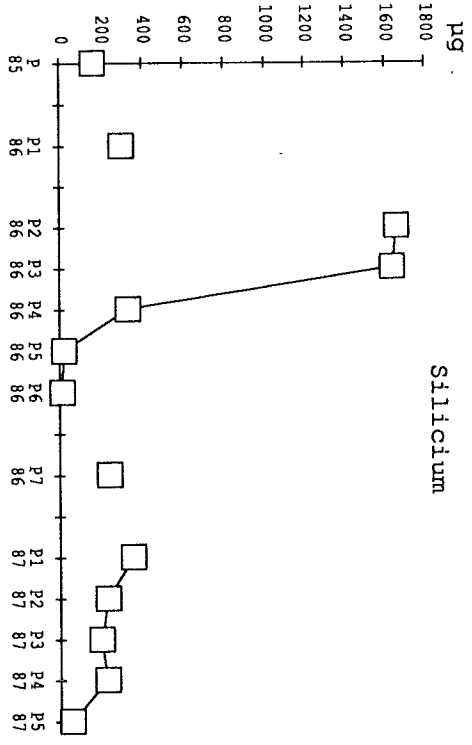
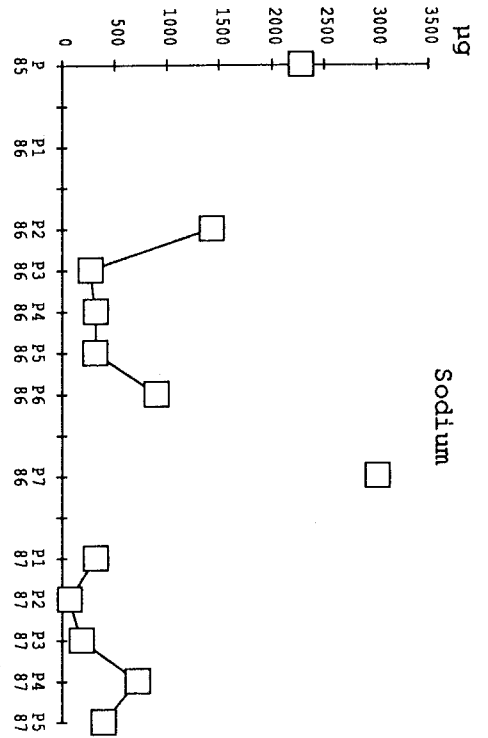
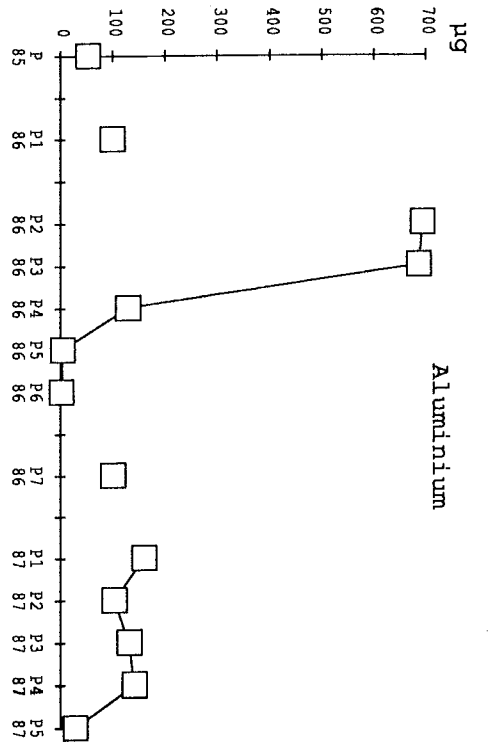
Considérons les séries d'échantillons P286 à P686 et P187 à P587 prélevés successivement au cours du passage d'un front au dessus de Capo Cavallo et donnant deux séries de 5 pluies



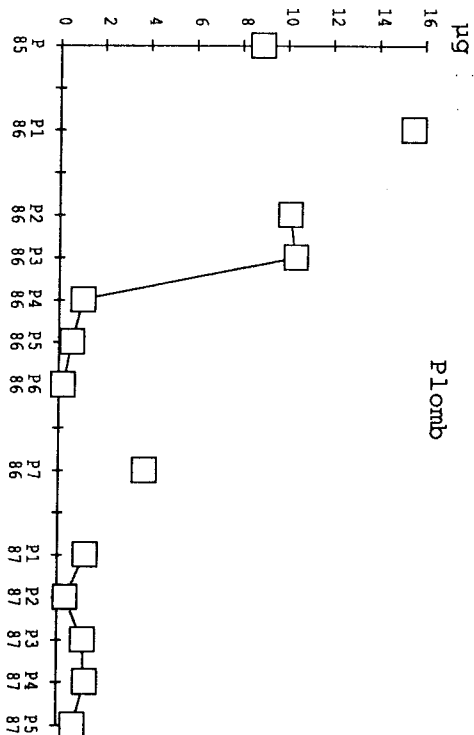
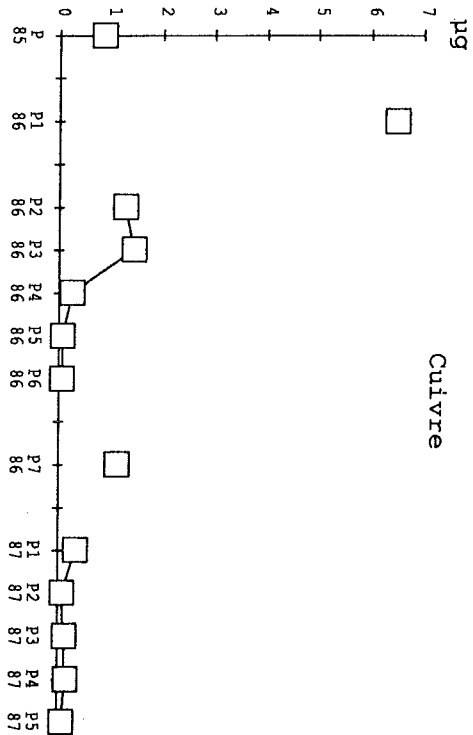
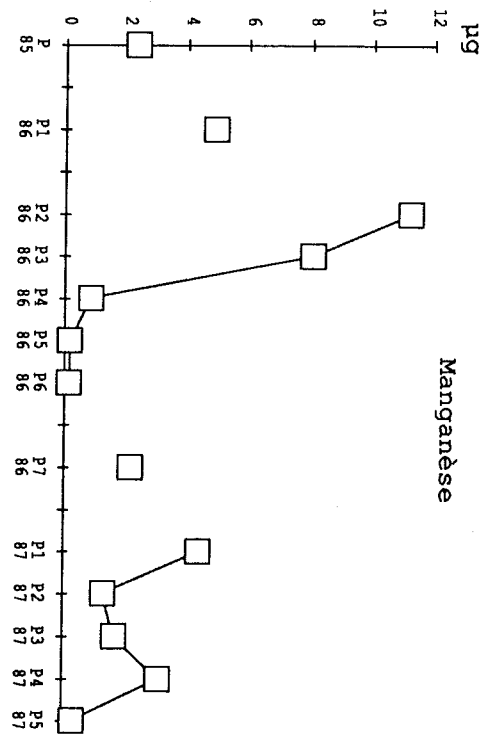
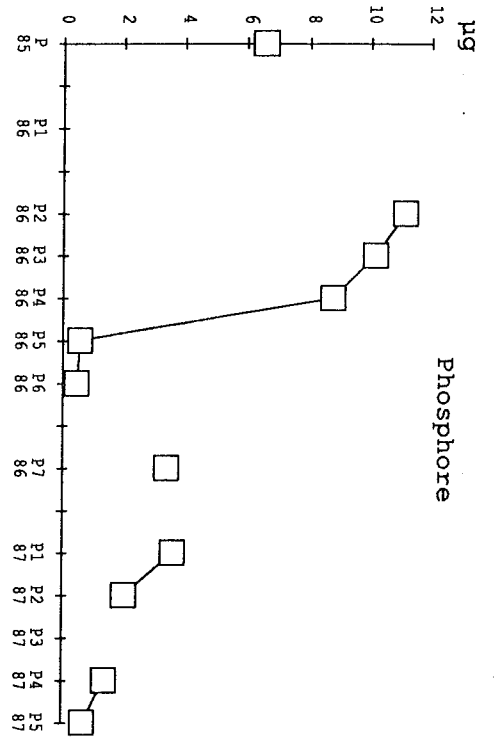
Figures 8a,b,c,d: Concentrations de Na, Al, Si, Fe dans les pluies collectees.



Figures 8e,f,g,h: Concentrations de P, Mn, Cu, Pb dans les pluies collectées.



Figures 9a,b,c,d: Flux de Na, Al, Si, Fe au cours de chaque événement pluvieux collecte.



Figures 9e,f,g,h: Flux de P, Mn, Cu, Pb au cours de chaque événement pluviéux collecte.

individuelles et rapprochées. On peut observer sur les figures 8(i) et 9(i) la décroissance continue des concentrations et des flux d'aluminium, de silicium, de phosphore, de manganèse, de fer, de cuivre et de plomb pour ces deux suites, alors qu'elle est irrégulière pour le sodium. D'autre part les travaux sur l'aérosol menés en parallèle sur le site (Bergametti et al., 1989; Bergametti, 1987) font apparaître clairement une forte décroissance de la concentration en aérosol d'une masse d'air où se produit une précipitation, par lessivage. Aussi, pour qu'une nouvelle pluie recommence à abattre de la matière, il faut que la masse d'air ait été réalimentée soit par mélange avec une autre masse d'air plus riche, soit par les émissions d'une source en son sein. Or, le temps de réalimentation par mélange du réservoir atmosphérique au dessus de Capo Cavallo a été estimé à une période d'au moins deux jours (Bergametti et al., 1989) et donc supérieure à la durée de passage du front précipitant correspondant à une série d'échantillons, et la seule émission locale est le fait de la mer. La baisse de concentration élémentaire dans l'eau de pluie ne fait donc que traduire l'appauvrissement des masses d'air en aérosols. La première série à décroissance monotone concerne des éléments qui n'ont pas de sources locales, alors que, comme nous allons l'expliquer plus loin, l'atmosphère peut être réalimentée en sodium, magnésium, soufre, chlore et potassium par l'émission locale d'aérosol marin.

Cela nous conduit à dégager dans un premier temps les rôles respectifs joués par les différentes sources de matière particulaire dans la composition chimique des précipitations collectées en Méditerranée occidentale. Il est donc nécessaire de

tenter une approche quantitative de la contribution des différentes sources et de relier cette contribution aux phénomènes météorologiques à l'échelle synoptique.

Les constatations qualitatives que nous venons de faire indiquent l'existence probable de plusieurs sources de matière dans les pluies, en bon accord avec les travaux effectués sur le site à propos de l'aérosol. Nous allons donc dans le paragraphe suivant essayer de déterminer quantitativement la provenance et les sources des éléments présents dans l'eau de pluie.

2/ Les sources de matière :

Comme la pluie se forme par condensation et coalescence d'eau et d'aérosols, nous ne discuterons pas dans le détail des sources qui ont été largement documentées par les études menées sur les aérosols (Bergametti, 1987). Nous rappellerons simplement qu'il existe en Méditerranée occidentale trois principales sources de matière alimentant l'atmosphère. La source la plus proche est la génération d'aérosols par la mer, qui émet constamment des particules de sels de mer dans l'atmosphère. Celles-ci résultent de l'évaporation de micro-gouttelettes arrachées à la couche superficielle de l'eau par "bubbling", sous l'effet du vent, (Blanchard, 1983; Weisel et al., 1984), et aussi de l'oxydation d'une composante gazeuse contenant par exemple du soufre organique, suivie éventuellement d'une condensation de ces gaz en particules (Liss, 1983; N'Guyen et al., 1984; Andreae, 1986).

L'érosion éolienne des sols, et surtout des sols désertiques, constitue l'autre source naturelle de matière

atmosphérique à Capo Cavallo, le volcanisme et les feux de forêt ayant un impact marginal sur le site (Bergametti, 1987). Cette source crustale est caractérisée par des apports intenses et sporadiques venant se superposer à un fond plus régulier.

La troisième source mise en évidence englobe tous les rejets atmosphériques dus à l'industrie humaine, que ce soit sous forme d'aérosols solides ou bien de gaz (Pacyna, 1984; Semb, 1978).

Les études conduites sur les aérosols montrent qu'à Capo Cavallo, la seule source locale d'aérosol est la source marine. En effet, une étude des concentrations de ces éléments, menée sur un an en relation avec la trajectographie des masses d'air, a clairement montré que les particules d'origine anthropique ou crustale résultent dans l'atmosphère de Capo Cavallo d'un transport à longue distance à partir de sources continentales européennes ou africaines.

3/ Etude quantitative des sources, traceurs de source :

a) étude générale

Afin d'étudier plus finement les caractéristiques des pluies, il est nécessaire de pouvoir déterminer quantitativement le mieux possible la forme sous laquelle les éléments chimiques sont introduits dans le système précipitant, et donc de déterminer avant tout leur provenance. C'est encore une fois les études d'aérosol qui nous indiquent que les sources évoquées précédemment émettent chacune un spectre d'éléments particulier dans des proportions plus ou moins bien définies. Le suivi journalier d'aérosol à Capo Cavallo reflète l'importance relative de chacune de ces sources dans l'atmosphère de la Méditerranée

occidentale pour les éléments étudiés ici.

En raison du mode de génération de l'aérosol marin, celui-ci est composé des éléments qui se trouvent dans la couche superficielle de l'eau de mer, et donc principalement de sodium et de chlore. De plus, si on se réfère au mode de génération de cet aérosol, par évaporation de gouttelettes d'eau salée (Blanchard, 1983), il est clair que tous les éléments contenus dans la gouttelette d'eau de mer vont rester dans les mêmes proportions entre eux, pourvu qu'ils ne possèdent pas normalement de phase gazeuse. On peut admettre pour les éléments majeurs que la composition de la goutte d'eau originelle sera celle de l'eau de mer (dont la composition est donnée par Brewer, 1975). Un problème se pose en revanche pour les éléments traces, comme par exemple le zinc, dont la concentration peut varier brutalement dans la couche superficielle d'où partent les gouttes générant l'aérosol, et donc perturber les rapports élémentaires par de forts enrichissements (Weisel et al., 1984). Il ressort enfin que l'aérosol marin sera composé majoritairement de sodium, de chlore, de magnésium et de soufre avec des proportions non négligeables de potassium et de calcium.

La composition de l'aérosol crustal est moins bien définie. Non seulement il existe une certaine hétérogénéité dans la composition de la croûte terrestre, mais encore l'érosion éolienne exerce une activité sélective sur les éléments emportés, par exemple l'appauvrissant en silice (Rahn, 1976a), ou l'enrichissant en calcium (Gomes, 1989; Rognon et al., 1988). Il reste cependant qu'une composition moyenne crustale reste applicable, à condition de tenir compte des remarques précédentes pour toute interprétation.

Si on se réfère à un modèle quelconque de croûte (Goldschmidt, 1958; Vinogradov, 1959; Taylor, 1964; Mason, 1966; Wedepohl, 1971; Turekian, 1971; Bowen, 1966), on peut constater que les éléments les plus abondants parmi ceux que nous avons analysés sont: la silice, l'aluminium et le fer, avec des proportions non négligeables de calcium, de magnésium et de sodium; les éléments-traces les plus abondants se trouvant être le manganèse et le phosphore.

Enfin, la source anthropique est essentiellement constituée de soufre (émis sous forme de dioxyde qui se transforme en acide sulfurique), d'acide nitrique, et aussi, avec des proportions significatives, de métaux-traces: plomb, zinc, cuivre, manganèse et aussi du fer, de l'aluminium et du phosphore (Pacyna, 1984). Mais contrairement aux deux sources naturelles précédemment citées, les émissions se font dans des rapports très variables, aussi bien dans l'espace que dans le temps. Un moteur d'automobile à essence émet des oxydes d'azote et du plomb, alors qu'une chaudière à charbon émet essentiellement du soufre comme polluant. C'est pourquoi cette source ne se présente pas comme une moyenne, mais plutôt comme la superposition de sources individuelles localisées ayant chacune un spectre particulier.

Ainsi, l'observation des valeurs données par les modèles de mer et de croûte permet de constater que le sodium, le chlore et le soufre sont des éléments majeurs dans l'eau de mer et très minoritaires dans la croûte, alors que l'aluminium et le silicium sont majeurs dans la croûte et seulement à l'état de traces dans l'eau de mer. De plus, l'étude de l'aérosol à Capo Cavallo montre que l'aluminium, le silicium et le sodium n'ont pas ou peu de composante anthropogénique, contrairement au soufre. Ces trois

premiers éléments ont donc chacun la propriété de n'être notablement présents que dans un seul type de source: l'érosion des sols pour l'aluminium et le silicium, et la mer pour le sodium. Ces éléments marquent d'une façon fiable leur origine et donc la source d'où ils proviennent et peuvent alors être utilisés comme traceurs de source.

S'il n'y a pas de fractionnement des éléments au cours de l'emport et du transport de ceux-ci par l'atmosphère, la notion de traceur peut revêtir un sens quantitatif. L'aérosol marin présentera des rapports au sodium identiques à ceux de l'eau de mer pour des éléments ne subissant pas de fractionnement. Il en sera de même en moyenne des rapports à l'aluminium et au silicium pour l'aérosol crustal.

Des problèmes d'incertitude analytique sur le silicium dissous nous obligent par ailleurs à choisir l'aluminium seul comme traceur crustal. Il est alors possible de corriger la valeur du sodium de sa composante crustale (Rahn, 1976b) pour obtenir ce que nous appellerons le sodium marin par le calcul:

$$Na_{\text{marin}} = Na - Al * (Na/Al)_{\text{modèle}} \quad [\text{BII } 1]$$

où $(Na/Al)_{\text{modèle}}$ est le rapport de ces éléments dans le modèle de croûte choisi pour la correction. Les deux éléments retenus, l'aluminium et le sodium marin, peuvent donc à présent servir de référence quantitative des sources respectivement crustale et marine.

Si l'on considère un élément quelconque X qui ne subit pas de fractionnement relativement au traceur T_y de la source y, on peut en déduire la quantité X_y d'élément X émis conjointement au traceur T par la source y:

$$X_y = T_y * (X/T)_y \quad [\text{BII } 2]$$

où $(X/T)_y$ est le rapport élémentaire de l'élément X au traceur T dans la source y. Ce qui donne pour les sources crustale et marine:

$$X_{\text{crustal}} = A_l * (X/A_l)_{\text{croûte}} \quad [\text{BII } 3]$$

$$X_{\text{marin}} = N_{\text{marin}} * (X/N_{\text{a}})_{\text{mer}} \quad [\text{BII } 4]$$

Il est commode d'exprimer les résultats soit en terme de pourcentage d'élément appartenant à la source y, soit en terme de facteur d'enrichissement calculé comme suit:

$$F_{X,y} = (X/X_y).$$

Une fois la source identifiée, nous pouvons calculer la part de l'élément X qui ne provient pas de la source y considérée. Cette quantité se calcule par:

$$X_{\text{non } y} = X - X_y \quad [\text{BII } 5]$$

Parfois, la quantité X_y d'élément X provenant de la source y est du même ordre de grandeur que la quantité X totale de cet élément. Il se pose donc le problème de la signification de la grandeur $X_{\text{non } y}$, différence entre ces deux valeurs. Nous devons donc, dès à présent, calculer l'incertitude $\delta X_{\text{non } y}$ et identifier les paramètres dont elle dépend.

Nous avons:

$$\delta X_{\text{non } y} = \delta X + \delta X_y$$

soit, compte tenu de l'expression de X_y [BII 2]:

$$\delta X_{\text{non } y} = X \cdot E\%_X + X_y (E\%_T + D\%_{X,y}) \quad [\text{BII } 6]$$

où $E\%_X$ est l'incertitude relative sur l'élément X

$E\%_T$ est l'incertitude relative sur le traceur T

$D\%_{X,y}$ est la dispersion des valeurs de X par rapport à T dans le modèle de la source y, soit $E\%_{(X/T),y}$.

Pour la composante non crustale, nous avons:

$$\delta X_{\text{non crustal}} = X E\%_X + X_{\text{crustal}} (E\%_{Al} + D\%_{X,\text{croûte}}) \quad [\text{BII } 7]$$

l'incertitude relative sur $X_{\text{non crustal}}$ s'écrivant:

$$E\%_{\text{non crus.}} = \frac{X}{X_{\text{non crus.}}} E\%_X + \frac{X_{\text{crus.}}}{X_{\text{non crus.}}} (E\%_{Al} + D\%_{X,\text{croûte}})$$

Il est possible d'écrire cette expression en faisant apparaître les facteurs d'enrichissement. On a:

$$\frac{X}{X_{\text{non crus.}}} = \frac{F_{X,\text{croûte}}}{F_{X,\text{croûte}}^{-1}} \quad \text{et} \quad \frac{X_{\text{crus.}}}{X_{\text{non crus.}}} = \frac{1}{F_{X,\text{croûte}}^{-1}}$$

D'où l'expression:

$$E\%_{X_{\text{non crus.}}} = \frac{F_{X,\text{croûte}}}{F_{X,\text{croûte}}^{-1}} E\%_X + \frac{1}{F_{X,\text{croûte}}^{-1}} (E\%_{Al} + D\%_{X,\text{croûte}}) \quad [\text{BII } 8]$$

Il vient alors une condition d'existence possible d'une part non crustale, en écrivant $E\%_{X_{\text{non crus.}}} < 1$, soit:

$$F_{X,\text{croûte}} > \frac{1 + E\%_{Al} + D\%_{X,\text{croûte}}}{1 - E\%_X} \quad [\text{BII } 9]$$

Pour la source marine, cela donne:

$$\delta X_{\text{non marin}} = X E\%_X + X_{\text{marin}} (E\%_{\text{Na marin}} + D\%_{X, \text{mer}})$$

L'incertitude $E\%_{\text{Na marin}}$ est calculée à partir de l'incertitude analytique sur Na et en écrivant $\text{Na}_{\text{marin}} = \text{Na}_{\text{non crus.}}$.

$$\delta \text{Na}_{\text{marin}} = \delta \text{Na} + \text{Na}_{\text{crus.}} (E\%_{\text{Al}} + D\%_{\text{Na, croûte}})$$

soit:

$$E\%_{\text{Na marin}} = F_{\text{Na, mer}} E\%_{\text{Na}} + (F_{\text{Na, mer}}^{-1}) (E\%_{\text{Al}} + D\%_{\text{Na, croûte}})$$

d'où la relation:

[BII 10]

$$\delta X_{\text{n.m.}} = X \cdot E\%_X + X_{\text{m.}} (F_{\text{Na, m.}} E\%_{\text{Na}} + (F_{\text{Na, m.}}^{-1}) (E\%_{\text{Al}} + D\%_{\text{Na, cr.}})) + D\%_{X, \text{m.}}$$

Compte tenu de l'homogénéité de l'eau de mer, on peut poser:

$$D\%_{X, \text{mer}} = 0.$$

La dispersion du sodium dans les modèles de croûte est importante, et dans tous les cas supérieure à l'incertitude analytique sur l'aluminium (voir le paragraphe suivant à ce sujet). Avec ces deux simplifications il reste:

[BII 11]

$$E\%_{X \text{ n.mar.}} = \frac{1}{F_{X, \text{mer}}^{-1}} (F_{X, \text{mer}} E\%_X + F_{\text{Na, mer}} E\%_{\text{Na}} + (F_{\text{Na, mer}}^{-1}) D\%_{\text{Na, croûte}})$$

Il apparaît dans cette expression [BII 11] que plus la composante crustale du sodium est importante, plus son facteur d'enrichissement marin sera important, et donc plus le dernier terme de la somme sera important; l'incertitude sur la part non marine de X croît alors beaucoup. On peut de la même façon que pour la croûte en tirer une inégalité à respecter:

$$E\%_X \text{ non marin} < 1 \quad [\text{BII 12}]$$

b) choix des modèles de source.

La source marine est la mieux connue car c'est la plus homogène. En effet, si la salinité d'une eau de mer peut varier de 3,3% à 3,7%, la composition du sel lui-même reste particulièrement constante en éléments majeurs. Nous utiliserons donc une référence marine établie par Brewer (1975). Cependant, comme nous l'avons écrit auparavant, le mode de génération de l'aérosol marin fait que c'est de l'eau de mer de surface qui est expulsée préférentiellement. Celle-ci peut présenter une composition en éléments-traces très affectée par l'activité biologique superficielle, et donc introduire des erreurs dans leur appréciation; il nous faut donc prendre des précautions pour l'interprétation de la quantification de la source marine pour des éléments tels que le zinc, le fer, le phosphore, la silice ou le manganèse.

La source crustale doit faire l'objet d'une étude plus approfondie. Il existe en effet beaucoup de modèles proposés dans la littérature (Goldschmidt, 1958; Taylor, 1964; Mason, 1966; Wedepohl, 1971; Turekian, 1971; Vinogradov, 1959; Bowen, 1966) faisant référence à des compositions variées. De plus, nous disposons de modèles de roches générales, de roches sédimentaires et de sols. Il peut paraître à première vue plus judicieux d'utiliser un modèle de sol comme générateur d'aérosols, mais celui-ci risque de ne pas tenir compte de la spécificité des sols transportés à Cavallo. La matière crustale abattue sur la Corse provient essentiellement de l'abrasion éolienne du sol saharien. Comme tous les sols, celui-ci est issu de roches dégradées par

des phénomènes de surface: intempéries, végétation, fragmentation thermique, etc... . La localisation géographique du Sahara en fait cependant un endroit particulier où sont notamment minimisés les processus liés à la végétation et au lessivage par les pluies. La matière exposée au vent paraît donc plus proche chimiquement d'une roche que d'un sol, tels qu'ils sont entendus dans les modèles. Il nous reste le choix entre un modèle général de roche (Goldschmidt, 1958; Taylor, 1964; Mason, 1966; Wedepohl, 1971; Turekian, 1971) ou un modèle plus spécifique de roche sédimentaire (Mason, 1966), dont est constitué en grande majorité le sol saharien. Toutefois, la quantification de la source crustale présente une grande incertitude, due d'ailleurs à l'hétérogénéité de la croûte elle-même, que nous allons essayer ici de mesurer.

Nous avons trouvé dans la littérature 6 modèles de croûte terrestre employés usuellement. Chacun de ces modèles donne une composition unique en chaque élément, et donc un rapport X/Al fixe pour chaque élément. Pour pouvoir calculer l'incertitude $E\%_{Xnon\ y}$ et donc déterminer la signification des facteurs d'enrichissement calculés, nous avons besoin d'une valeur pour la dispersion $D\%_{X,y}$ du modèle utilisé pour l'élément X. Nous avons fait l'hypothèse que cette dispersion, qui reflète l'hétérogénéité de la source crustale, est au minimum égale à la dispersion engendrée par les modèles eux-mêmes. Pour synthétiser les valeurs des rapports élémentaires à l'aluminium, nous avons choisi comme valeur du rapport X/Al la moyenne entre les deux valeurs extrêmes des modèles choisis en référence. Le coefficient de dispersion $D\%_{X,croûte}$ est alors calculé comme l'écart maximum entre cette valeur médiane et les deux extrêmes. La solution

	P 85	P1 86	P2 86	P3 86	P4 86	P5 86	P6 86	P7 86	P1 87	P2 87	P3 87	P4 87	P5 87
pH		4.03	6.88	6.55	5.76	4.61	4.39		6.30	6.08	5.84	4.94	4.63
Na	1.01	1.00	1.20	7.32	1.16	1.01	1.00	1.01	1.21	2.07	1.32	1.07	1.03
Mg	1.04	1.15	3.93	69.55	2.05	1.23	1.08	1.32	3.11	8.75	3.86	1.38	1.12
Al	130200	16700	3155000	97330000	2526900	81433	12223	184000	3203000	16405000	4993000	1144000	404300
Si	397	50	7557	233000	6534	388	91	442	7117	36447	7686	1860	820
P	505	---	1629	46406	5473	306	88	199	2327	10344	---	362	308
S	---	1.59	9.37	67.75	5.66	2.81	2.43	---	8.46	21.41	6.25	4.51	3.26
Cl	---	1.20	1.46	10.56	1.49	1.25	1.05	---	1.71	3.45	1.30	1.13	1.03
K	2.74	1.20	5.42	74.33	4.77	.95	1.36	1.25	5.84	39.49	6.55	1.37	2.69
Ca	2.44	1.33	43.66	578.09	9.47	1.00	1.25	4.49	38.77	---	34.80	5.73	2.06
Mn	56000	8243	515000	11519000	170000	28000	9314	40000	891000	2097000	648000	254129	45000
Fe	91000	12000	2436000	64000000	1319000	60400	10378	121000	2296000	9343000	2842000	627000	230000
Cu	8034	4230	22784	809000	19643	5286	1390	8014	27241	55373	20234	5141	5029
Zn	16014	9344	18818	447000	34369	26723	6051	34373	106000	52478	42170	7479	9431
Pb	1018000	123000	2221000	71000000	1004000	486000	59099	330000	1198000	2833000	2070000	490000	484000

Tableau 12a: Facteurs d'enrichissement marin.

	P 85	P1 86	P2 86	P3 86	P4 86	P5 86	P6 86	P7 86	P1 87	P2 87	P3 87	P4 87	P5 87
Na	971%	7397%	64%	26%	74%	1538%	10102%	694%	64%	33%	50%	133%	330%
Mg	257%	64%	10%	7%	17%	45%	119%	34%	11%	9%	11%	33%	82%
Al	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%
Si	6%	6%	6%	6%	6%	6%	6%	6%	6%	6%	6%	6%	6%
P	5%	---	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%
S		20%	7%	7%	8%	10%	11%		7%	7%	8%	8%	9%
Cl		50%	34%	20%	31%	41%	203%		24%	18%	59%	85%	332%
K	10%	50%	8%	7%	8%	-176%	30%	43%	8%	6%	8%	34%	11%
Ca	11%	33%	5%	5%	6%	4090%	41%	8%	5%	6%	5%	7%	14%
Mn	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%
Fe	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%
Cu	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%
Zn	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%
Pb	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%

Tableau 12b: Erreurs sur la part non marine des éléments.

	P 85	P1 86	P2 86	P3 86	P4 86	P5 86	P6 86	P7 86	P1 87	P2 87	P3 87	P4 87	P5 87
pH		4.03	6.88	6.55	5.76	4.61	4.39		6.30	6.08	5.84	4.94	4.63
Na	119.2	922.4	5.9	1.2	7.1	190.1	1260.6	84.6	5.8	1.9	4.1	14.5	39.1
Mg	17	148	3	2	2	32	190	15	2	1	2	3	6
Al	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Si	.82	.81	.64	.64	.70	1.28	2.00	.65	.60	.60	.41	.44	.55
P	9.62	---	1.28	1.18	5.38	9.31	17.86	2.68	1.80	1.56	---	.78	1.89
S	---	9040	281	66	212	3273	18806	---	250	124	119	373	764
Cl	---	188000	1211	284	1542	40277	224000	---	1399	552	680	2592	6669
K	14.2	48.7	1.2	.5	1.3	7.9	75.4	4.6	1.2	1.6	.9	.8	4.5
Ca	8.0	33.8	5.9	2.5	1.6	5.2	43.5	10.4	5.2	---	3.0	2.1	2.2
Mn	4.1	4.6	1.5	1.1	.6	3.2	7.1	2.0	2.6	1.2	1.2	2.1	1.1
Fe	1.18	1.23	1.29	1.10	.87	1.24	1.42	1.10	1.20	.95	.95	.92	.95
Cu	25	101	3	3	3	26	45	17	3	1	2	2	5
Zn	341	1550	17	13	38	909	1372	517	92	9	23	18	65
Pb	1008	956	91	94	51	770	623	232	48	22	53	55	155

Tableau 13a: Facteurs d'enrichissement crustal (modèle moyen de croûte).

	P 85	P1 86	P2 86	P3 86	P4 86	P5 86	P6 86	P7 86	P1 87	P2 87	P3 87	P4 87	P5 87
Na	4%	4%	10%	182%	9%	4%	4%	4%	10%	34%	17%	7%	5%
Mg	8%	5%	37%	104%	76%	7%	5%	9%	54%	365%	105%	47%	16%
Al													
Si	-113%	-106%	-54%	-54%	-64%	81%	35%	-54%	-47%	-47%	-53%	-55%	-48%
P	8%		110%	166%	12%	9%	7%	23%	42%	57%		-192%	42%
S		5%	5%	6%	5%	5%	5%		5%	5%	5%	5%	5%
Cl		5%	5%	5%	5%	5%	5%		5%	5%	5%	5%	5%
K	8%	6%	257%	-80%	152%	11%	6%	16%	180%	70%	-475%	-276%	18%
Ca	11%	6%	14%	33%	77%	15%	6%	10%	15%	---	34%	55%	45%
Mn	13%	12%	59%	277%	-75%	17%	10%	32%	22%	153%	200%	43%	563%
Fe	206%	158%	126%	353%	-280%	152%	108%	354%	183%	-759%	-1023%	-582%	-805%
Cu	23%	21%	53%	47%	50%	22%	22%	24%	46%	198%	141%	114%	36%
Zn	10%	10%	12%	13%	11%	10%	10%	10%	10%	14%	12%	13%	11%
Pb	15%	15%	15%	15%	16%	15%	15%	15%	16%	17%	16%	16%	15%

Tableau 13b: Erreurs sur la part non crustale des éléments.

retenue est ainsi symétrique dans ses incertitudes. Les valeurs retenues sont reportées dans le tableau 11.

	masse g.mol ⁻¹	mer (Brewer) mmol.l ⁻¹	sols rapports sur Al valeur (incertitude)	
C	12.011	2.30E+0		
N	14.006	1.07E+1		
Na	22.989	4.68E+2	3.50E-1	(6.0E-2)
Mg	24.305	5.32E+1	3.01E-1	(1.2E-1)
Al	26.982	7.40E-5	1.00E+0	(0.0E+0)
Si	28.085	7.10E-2	3.71E+0	(3.1E-1)
P	30.974	2.00E-3	1.25E-2	(2.2E-3)
S	32.060	2.82E+1	4.78E-3	(1.6E-3)
Cl	35.453	5.46E+2	3.70E-3	(2.1E-3)
K	39.098	1.02E+1	2.95E-1	(8.5E-2)
Ca	40.080	1.02E+1	4.80E-1	(1.5E-1)
Mn	54.938	3.60E-6	1.06E-2	(1.9E-3)
Fe	55.847	3.50E-5	5.85E-1	(1.5E-1)
Cu	63.546	8.00E-6	6.37E-4	(2.2E-4)
Zn	65.380	7.60E-5	8.98E-4	(1.3E-4)
Cd	112.410	1.00E-6	2.20E-6	(9.0E-7)
Pb	207.200	2.00E-7	1.61E-4	(3.6E-5)

Tableau 11: Modèles utilisés.

c) application aux pluies méditerranéennes collectées à Capo Cavallo.

Les tableaux 12a et 13a donnent les valeurs des facteurs d'enrichissement des éléments choisis, par rapport à la mer et au modèle de croûte sélectionné. Il ressort tout d'abord que les facteurs d'enrichissement marins sont toujours supérieurs à l'unité, et dans l'ensemble supérieurs aux facteurs d'enrichissement crustaux. Cela nous indique qu'il n'y a pas de perte par rapport au sodium pour les éléments marins étudiés; d'autre part, ces résultats reflètent la très forte prédominance du chlore et du sodium dans l'eau de mer par rapport à tous les autres éléments. Nous pouvons noter à ce niveau que, hormis pour les pluies P386 et P287, le facteur d'enrichissement marin du sodium est suffisamment proche de 1 et que l'incertitude sur son

calcul est assez faible pour justifier la validité de la correction du sodium crustal.

Il n'y a que deux éléments, le zinc et le plomb, qui ont des facteurs d'enrichissement très élevés (>10) dans tous les échantillons collectés, à la fois par rapport à la mer et par rapport à la croûte, ce qui indique donc sans ambiguïté pour ces éléments une origine qui n'est ni marine ni crustale, donc certainement anthropogénique.

Il faut cependant éviter de se laisser tromper par la seule étude du facteur d'enrichissement; nous avons précédemment écrit que l'émission principale de l'activité humaine est le soufre sous la forme de son dioxyde, et donc à terme, après oxydation, d'acide sulfurique. Lorsqu'on compare les facteurs d'enrichissement marins du soufre avec ceux du zinc et du plomb, on s'aperçoit qu'il sont différents de plusieurs ordres de grandeurs; ce n'est pas qu'il y ait peu de soufre de pollution, mais c'est qu'il y a beaucoup de soufre marin. Le soufre marin, sous forme de sulfates, et le soufre de pollution (de l'acide sulfurique), vont se confondre en terme d'élément soufre, alors que leurs activités chimiques sont très différentes. Nous pouvons alors séparer ces deux formes du soufre en utilisant les résultats définis au paragraphe précédent par l'étude quantitative des traceurs de sources, en écrivant que le soufre de pollution est la différence entre le soufre total et le soufre marin: $S_{\text{non marin}} = S_{\text{total}} - S_{\text{marin}}$. Ce soufre non marin pouvant être assimilé à l'acide sulfurique de pollution en raison de la valeur très élevée de son facteur d'enrichissement crustal. Il est alors ici indispensable de calculer l'incertitude sur la part non marine du soufre afin de déterminer la confiance que nous

pouvons accorder aux valeurs ainsi obtenues.

Les tableaux 12b et 13b donnent les valeurs de l'incertitude sur les parts non marine et non crustale de tous les éléments dosés. Les valeurs pour Al, Si, P, Mn, Fe, Cu, Zn et Pb non-marins ne font que refléter l'absence de ces éléments dans l'eau de mer, et donc un facteur d'enrichissement $F_{X,\text{marin}}$ très grand et le facteur multiplicatif $1/(F_{X,\text{marin}}-1)$ très petit. La situation est plus complexe pour Mg, S et Ca qui possèdent une source marine non négligeable pouvant masquer l'apport anthropique de soufre ou bien la contribution crustale de Mg et de Ca. Cette situation est très nette dans P186 où nous trouvons Al, Mn et Fe crustal et Zn et Pb de pollution, alors que le soufre de pollution et les composantes crustales du potassium et du magnésium logiquement présents sont masqués par l'apport marin. A l'opposé, P286 à forte dominante crustale fait apparaître une origine non marine certaine pour tous les éléments, sauf le chlore.

La lecture des tableaux 12a et 13a des facteurs d'enrichissement (validée par les tableaux 12b et 13b donnant l'incertitude relative sur les parts non y des éléments étudiés) nous permet de conclure sur des éléments ayant une source bien marquée comme le soufre, le fer ou le silicium, mais ne nous permet pas de conclure sur les éléments émis à la fois par les sources marine et crustale comme le magnésium, le calcium ou le potassium. D'autre part, la source marine n'a pour nous qu'un intérêt géochimique limité car elle ne fait que refléter au point de prélèvement le recyclage de la matière marine vers la mer, contrairement aux deux autres sources précédemment citées qui font intervenir au cours d'une précipitation un réel apport de

	P 85	P1 86	P2 86	P3 86	P4 86	P5 86	P6 86	P7 86	P1 87	P2 87	P3 87	P4 87	P5 87
PH	4.03	6.88	6.55	5.76	4.61	4.39			6.30	6.08	5.84	4.94	4.63
Na	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Mg	1.50	26	2.03	1.52	.94	7.40	23	4.38	1.45	1.02	1.26	.82	.95
Al	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Si	.82	.80	.64	.64	.70	1.28	1.98	.65	.60	.60	.41	.44	.55
P	9.61	---	1.28	1.18	5.38	9.29	18	2.67	1.80	1.56	---	.78	1.89
S	---	4970	260	65	185	2440	13000	---	229	119	105	314	596
Cl	---	86000	673	270	869	19000	85000	---	868	448	340	1110	2470
K	11	25	1.04	.51	1.12	3.01	43	2.42	1.11	1.61	.81	.46	3.52
Ca	6.12	19	5.82	2.53	1.50	2.25	.23	9.07	5.09	---	2.92	1.92	1.56
Mn	4.07	4.61	1.53	1.11	.63	3.24	7.12	2.04	2.60	1.19	1.21	2.07	1.06
Fe	1.18	1.23	1.29	1.10	.87	1.24	1.42	1.10	1.20	.95	.95	.92	.95
Cu	24	101	2.89	3.33	3.11	26	45	17	3.40	1.35	1.62	1.80	4.97
Zn	340	1500	16	13	37	909	1370	517	92	8	23	18	65
Pb	1008	950	90	94	51	770	623	232	48	22	53	55	155

Tableau 14a: Facteurs d'enrichissement crustal de la part non marine.

	P 85	P1 86	P2 86	P3 86	P4 86	P5 86	P6 86	P7 86	P1 87	P2 87	P3 87	P4 87	P5 87
Na	873%	68%	65%	114%	-1054%	60%	127%	58%	143%	2434%	291%	-477%	-2713%
Mg													
Al													
Si	-112%	-99%	-54%	-54%	-64%	82%	36%	-54%	-47%	-47%	-53%	-55%	-48%
P	8%	---	110%	166%	12%	9%	7%	23%	42%	57%	---	-191%	42%
S	---	20%	7%	8%	8%	10%	11%	---	7%	7%	9%	8%	9%
Cl	---	50%	34%	20%	31%	41%	203%	---	24%	18%	59%	85%	332%
K	15%	53%	1235%	-81%	376%	-246%	32%	98%	406%	75%	-287%	-119%	30%
Ca	21%	37%	14%	34%	96%	7404%	45%	13%	16%	---	35%	71%	112%
Mn	13%	12%	59%	277%	-75%	17%	10%	32%	22%	153%	200%	43%	563%
Fe	206%	158%	126%	353%	-280%	152%	108%	354%	183%	-759%	-1023%	-582%	-805%
Cu	23%	21%	53%	47%	50%	22%	22%	24%	46%	198%	141%	115%	36%
Zn	10%	10%	12%	13%	11%	10%	10%	10%	10%	14%	12%	13%	11%
Pb	15%	15%	15%	15%	16%	15%	15%	15%	16%	17%	16%	16%	15%

Tableau 14b: Erreurs sur la part non marine et non crustale.

matière nouvelle à la mer. La lecture du tableau 12b des incertitudes reflète la meilleure précision observée sur les facteurs d'enrichissement marin. C'est pourquoi il est plus commode de séparer la part non marine et d'y appliquer le calcul du facteur d'enrichissement crustal, que de faire l'inverse.

Si on appelle X' la part non marine de X :

$$F_{X \text{ non marin, crustal}} = F_{X', \text{ crustal}} = \frac{X - X_{\text{marin}}}{X_{\text{crustal}}}$$

l'incertitude attachée à la part non marine et non crustale pouvant se calculer en combinant les équations [BII 8] et [BII 11].

Les valeurs des facteurs d'enrichissement crustaux de la part non marine des éléments étudiés sont données dans le tableau 14a, avec l'incertitude associée (tableau 14b).

Ici il apparaît clairement que les teneurs en fer sont exactement associées à celles de l'aluminium dans les proportions crustales. La silice se trouve par contre être en défaut, en bon accord avec les études de Rahn (Rahn, 1976b) sur l'emport d'aérosol à partir de sol. En revanche, nous pouvons toujours observer une contribution de pollution pour le zinc et le plomb. Si le manganèse et le cuivre sont souvent aussi présents de manière sûre en tant que polluants, nous remarquons qu'ils peuvent être masqués par la composante crustale lors d'apports sahariens massifs (P386, P486, P287, P387, P487). Le cas du calcium et du magnésium est moins clair; on ne connaît pas de source anthropique massive pour ces deux éléments. Nous pouvons expliquer les fortes valeurs du facteur d'enrichissement crustal de la part non marine du calcium et du magnésium par la

particularité des sols sahariens, source principale de la matière crustale dans les pluies corses. Il existe en effet de grandes étendues de craie pulvérulente dans les zones de déflation éolienne enrichissant fortement l'aérosol en calcium. De plus, les travaux de Rognon et al. (1988) et Gomes (1989) montrent, lors du soulèvement de poussières sahariennes, une mobilisation plus précoce de l'élément calcium comparativement au silicium, à l'aluminium ou au fer. Cet exemple nous semble bien démontrer la difficulté d'utilisation d'un modèle crustal général.

4/ Trajectographie des masses d'air :

Outre l'approche géochimique que nous venons de détailler, nous pouvons également recueillir des informations sur les sources de matière par une étude physique et météorologique des événements pluvieux. La trajectographie des masses d'air nous renseigne sur les zones géographiques survolées par une particule d'air avant son arrivée au dessus du site de prélèvement. Ainsi, il est possible d'appréhender les régions-source susceptibles d'avoir contribué au contenu en aérosol de la masse d'air.

La trajectoire d'une masse d'air arrivant à une date t au dessus du site choisi est reconstituée en faisant l'hypothèse que son déplacement instantané est égal à la vitesse de son centre, représentée par le vecteur vent. Celui-ci est calculé de cinq minutes en cinq minutes par interpolation spatiale et temporelle (Imbard, 1983), à partir des champs tridimensionnels de vent analysés et archivés au Centre Européen pour les Prévisions Météorologiques à moyen terme de Reading (G.B.), (Lorenç et al., 1977). Ces données sont disponibles toutes les 6 heures à neuf

niveaux barométriques différents, compris entre 1000 et 50 hPa, et pour une grille maillée par pas de $1,875^\circ$ en latitude comme en longitude. Le modèle permet d'établir sur 5 jours des trajectoires tridimensionnelles commençant ou finissant à n'importe quel endroit de la terre. Sur ces trajectoires sont reportées également les précipitations prévues supérieures à 0,1 mm/h.

La composante verticale du vent, de l'ordre de quelques centimètres par seconde en général, prend beaucoup d'importance dans le calcul d'une trajectoire, en particulier lors de transports subsidents en régime anticyclonique ou de transports dans la couche limite en système dépressionnaire (Martin et al., 1987).

Les modèles de calcul de trajectoires trouvent leurs limites dans les situations fortement convectives à cause des variations brutales des champs de vent qui deviennent difficilement interpolables (Artz, 1985). Pour les systèmes frontaux, le recours à un modèle tridimensionnel permet de réduire les incertitudes sur le calcul des trajectoires, comparativement à un modèle isobarique.

On comprend aisément que cette seule approche météorologique ne peut résoudre l'ensemble des processus liés au transfert de matière entre les sources et les récepteurs, mais peut seulement apporter une confirmation de l'origine supposée d'un aérosol. En effet, les phénomènes majeurs susceptibles d'affecter le contenu d'une masse d'air sont:

- l'abattement de cette matière, soit par dépôt sec, soit, surtout, par dépôt humide,
- le mélange entre deux masses d'air différentes par

diffusion ou turbulence,

- et l'injection de matière par une source se trouvant dans cette masse d'air.

Le premier processus fait diminuer la quantité de matière présente, le dernier l'augmente alors que le mélange peut agir dans l'un ou l'autre sens. L'émission d'une source intense induit donc toujours un enrichissement des masses d'air adjacentes.

Lors de la mise en oeuvre pratique de ce modèle pour notre étude, il a été nécessaire de tenir compte de la spécificité des précipitations. Souvent celles-ci se produisent lors du passage de fronts, ce qui implique la contribution de deux masses d'air différentes à la précipitation. Pour prendre en compte aussi bien que possible ce mélange, nous avons choisi de travailler, pour chaque pluie, sur un jeu de trajectoires finissantes au dessus de Capo Cavallo à 4 niveaux: 925, 850, 700 et 500 hPa, correspondant à des altitudes respectives d'environ 750, 1500, 3000 et 5500 m. Les calculs ont été faits toutes les 6 heures, sur une période encadrant chaque événement collecté.

Toutes les trajectoires utilisées sont reportées dans l'annexe II.

5/ Conclusion sur les sources de matière :

Comme l'a montré Bergametti (1987) pour les aérosols, les pluies collectées en Corse sont très affectées par la proximité et l'activité de la source saharienne, qui masque souvent des polluants notoires comme le phosphore, le manganèse, et même parfois le cuivre. L'étude des source prend alors tout son intérêt dans la déconvolution des apports élémentaires et permet,

pour les éléments à source mixte, de séparer quantitativement leur concentration en deux (ou trois) composantes d'origines différentes, donc de formes chimiques différentes (par exemple pour le soufre entre du sulfate de sodium marin et de l'acide sulfurique anthropogénique).

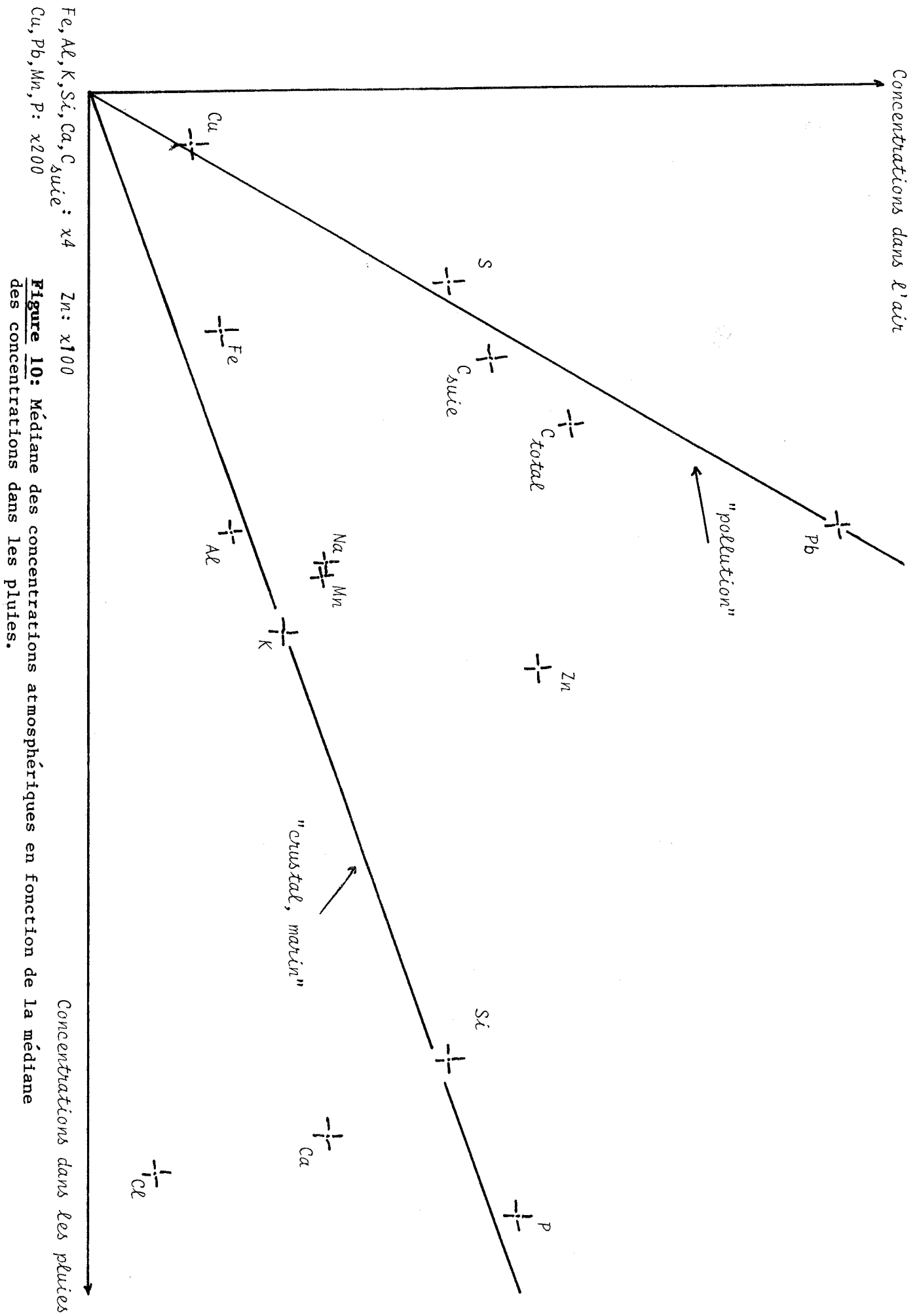
L'étude trajectographique des masses d'air associées à une précipitation apporte un argument supplémentaire à l'identification chimique de la source obtenue par le calcul des facteurs d'enrichissement, en indiquant les possibilités qu'a une masse d'air de recevoir les émissions d'une source de matière.

III) LIAISON ENTRE LES PLUIES ET LES AEROSOLS:

1/ Etude des rapports élémentaires moyens.

Comme nous l'avons souligné précédemment, le rapport de la concentration d'un élément dans l'air à sa concentration dans l'eau de pluie (généralement appelé "scavenging ratio"), est très influencé à la fois par la nature de la précipitation et par la représentativité de la masse d'air échantillonnée par rapport à la masse d'air précipitante. L'influence du premier de ces paramètres n'est pas gênante, dans la mesure où le "scavenging ratio" a été conçu pour rendre compte des changements dans l'efficacité de l'abattement en fonction des caractéristiques des précipitations. Par contre, le second conduit à des valeurs dépourvues de tout sens physique dès lors que la masse d'air que l'on met en relation avec la pluie par ce calcul (et qui correspond à l'aérosol échantillonné) n'a pas de lien direct avec la masse d'air où prend naissance la précipitation. Cette dernière situation se présente souvent lors d'épisodes à caractère frontal, où l'aérosol échantillonné n'est pas homogène dans le volume concerné par l'événement pluvieux (Barrie, 1985). Il est alors plus difficile, sinon impossible, d'appréhender la relation liant quantitativement la composition chimique de la pluie à celle de l'aérosol précurseur.

Nous avons alors pensé à effectuer une approche moyenne de ce problème, en considérant les concentrations médianes dans l'aérosol (sur une année) et dans les pluies collectées. Le choix de la médiane s'est imposé pour des raisons de représentativité, car on ne dispose que d'un nombre trop faible de valeurs par



rapport aux exigences statistiques. Il est en effet clair que pour une distribution de valeurs "en paquet" c'est la valeur médiane qui représente le mieux le comportement moyen de ces valeurs, sans que l'on ait besoin de faire d'hypothèses sur la forme du "paquet", tout en étant la moins sensible aux valeurs extrêmes.

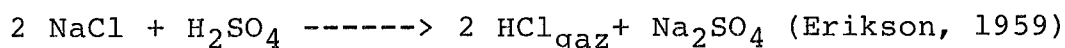
Ainsi, pour chaque élément, ses valeurs médianes dans la pluie et l'aérosol peuvent donner une valeur moyenne et donc, en première approximation, rendre homogène dans l'espace un réservoir moyen d'aérosol susceptible d'alimenter une pluie moyenne.

Nous avons donc extrait, pour chaque élément analysé, la valeur médiane de sa concentration dans les 13 pluies collectées dans ce travail et nous l'avons comparée à la médiane des 400 valeurs d'aérosol prélevées chaque jour à Capo Cavallo (Bergametti, 1987); nous y avons ajouté la valeur du carbone mesuré au cours de deux campagnes d'un mois sur le site (Brémond, 1989), (figure 10).

La figure 10 dégage deux groupes d'éléments alignés, chacun selon une droite passant par l'origine, dont la pente n'est autre que le rapport moyen entre la concentration dans la pluie et la concentration moyenne dans l'air, c'est à dire l'inverse d'un "Scavenging ratio" moyen. Le groupe présentant la pente la plus forte est constitué du cuivre, du plomb, du soufre, et du carbone, éléments de pollution; alors que le second groupe est constitué des éléments d'origine crustale et marine: le fer, l'aluminium, le sodium, le potassium et la silice. On observe que le manganèse et le phosphore, que nous n'avons pas séparé en leurs deux composantes (crustales et anthropiques), appartiennent

aussi à ce second groupe, car ils sont très influencés par les apports sahariens.

La position du chlore, très déplacé vers l'axe "pluie", traduit l'appauvrissement du chlore dans l'aérosol solide probablement par la réaction d'Erickson:



L'acide chlorhydrique ainsi formé est sans doute réincorporé dans la pluie, le rapport chlore sur sodium étant supérieur au rapport marin dans les pluies et très inférieur dans les aérosols.

La position du zinc, entre la droite "pollution" et la droite "marin-crustal", semble indiquer une origine mixte de cet élément dans nos pluies, ou un comportement particulier de cet élément.

Les pentes respectives de ces deux axes sont de 10 µg/l pour 17,6 ng.m⁻³ d'aérosol de pollution et de 25 µg/l pour 9,2 ng.m⁻³ d'aérosol crustal; ce qui donne des "scavenging ratio" moyens respectivement de 680 pour les polluants (C, C_{suie}, S, Cu, Pb) et de 3260 pour les éléments marins ou crustaux (Na, Al, Si, K, Fe) ainsi que pour le phosphore et le manganèse. Ces valeurs de "scavenging ratio" sont en bon accord avec les résultats de la littérature (Slinn, 1983).

Bien que les valeurs absolues de ces "Scavenging ratio" soient à prendre avec toutes les précautions qui s'imposent lorsque l'on discute sur des valeurs moyennes, il n'en demeure pas moins que l'existence de cette répartition indique qu'entre les éléments d'un même groupe il n'existe pas de différence notable d'abattement; tous les polluants semblent être abattus de

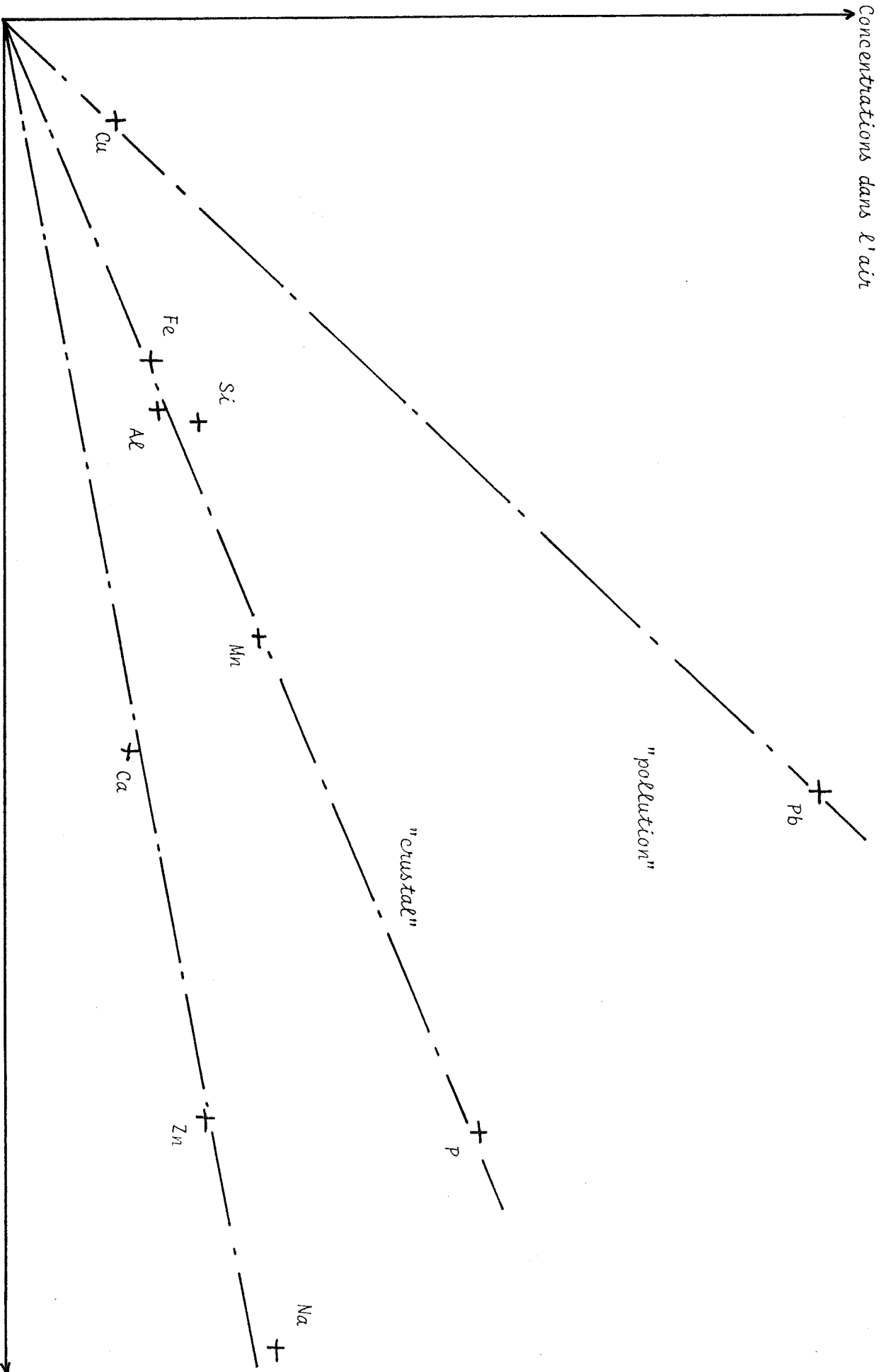


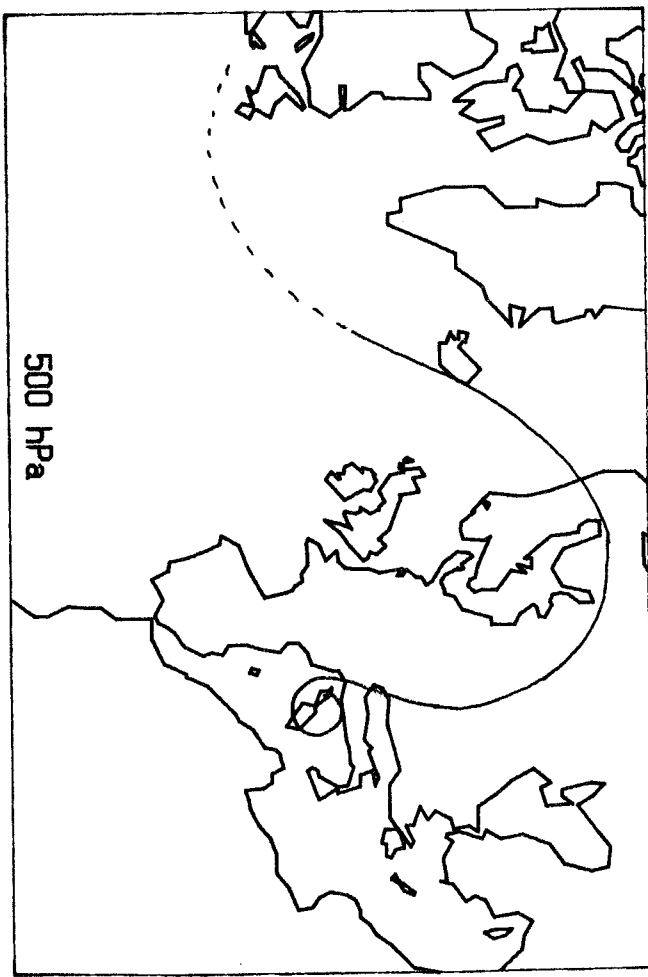
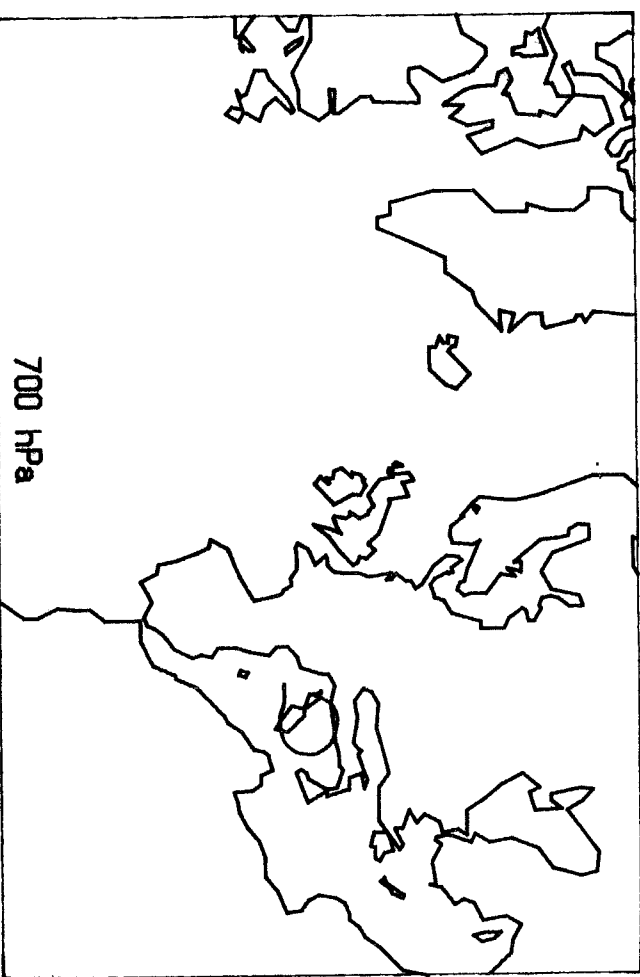
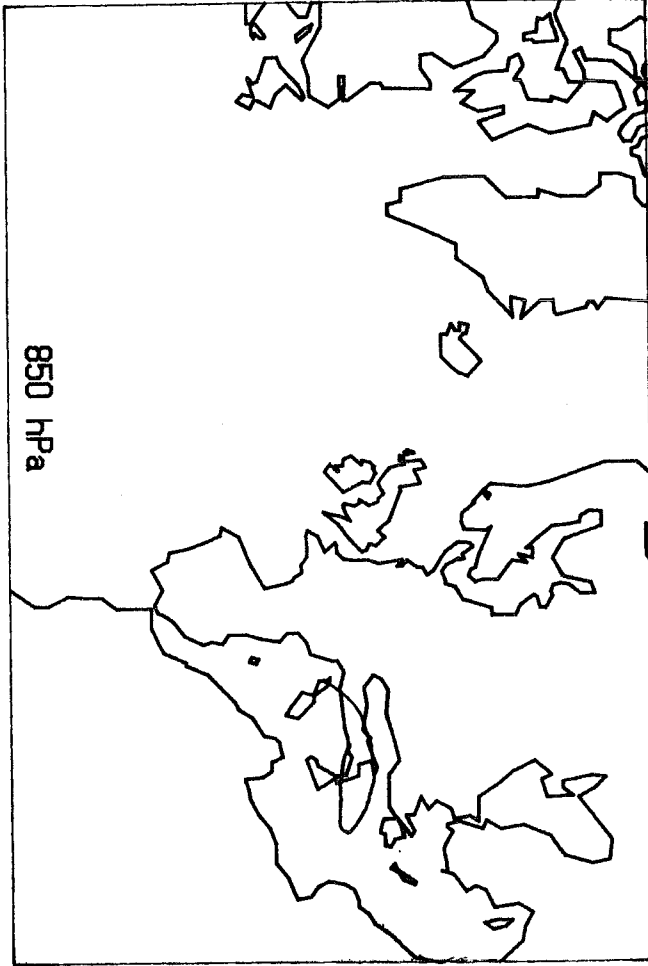
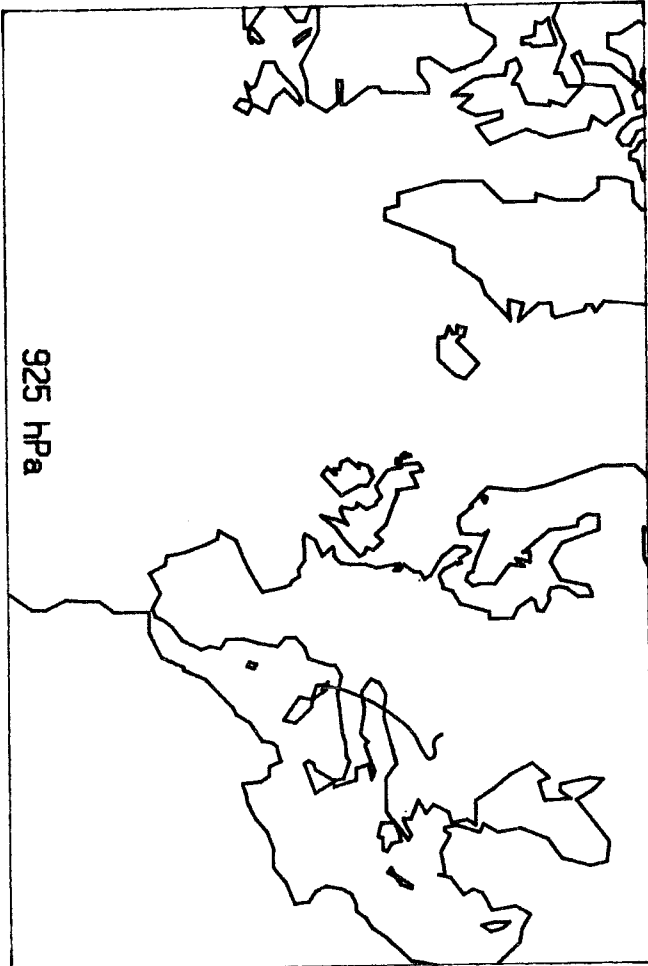
Figure 11: Médiane des concentrations atmosphériques en fonction de la médiane des flux de retombées totales.

la même façon et tous les éléments crustaux et marins ne présentent pas non plus d'abattement différencié.

Pour vérifier la représentativité des pluies échantillonnées par rapport à l'aérosol moyen mesuré, nous avons tracé le même type de figure pour les résultats de flux moyens mesurés sur une année (E. Remoudaki, communication personnelle) par un collecteur de flux total décrit par Bergametti (1987). On peut vérifier sur la figure 11 l'existence d'une répartition semblable des éléments, avec une distinction supplémentaire entre marins et crustaux. Le flux plus important de sodium est probablement dû à une plus grande influence des embruns marins sur le système de prélèvement du flux total. En supposant pour les autres éléments un flux majoritairement causé par les retombées humides, nous pouvons comparer les rapports des pentes "pollution" et "crustal" des deux graphiques; on trouve 4,5 pour les pluies et 2,5 pour les retombées totales. Ainsi, même si la représentativité des 13 pluies individuelles n'est pas parfaite, la tendance observée est en bon accord avec les résultats plus systématiques fournis par la mesure continue du flux.

Nous devons maintenant nous interroger sur les causes de l'existence de ces deux groupes séparés. Nous venons de voir que la différence entre les deux groupes persistait lors d'un échantillonnage du flux sur une période identique à celle de l'aérosol. Pour savoir si cette différence est due à un abattement différencié de ces deux classes ou à un problème de représentativité de l'aérosol par rapport à la pluie, nous avons analysé plus en détail le seul événement pluvieux susceptible de nous permettre de calculer des "Scavenging ratio": P 85. Les autres pluies sont très marquées par leur caractère frontal qui

FIGURE 14: Major cyclotaphite use masses u all assuices a ta plate P 85.



les exclut d'emblée pour un tel usage.

L'étude trajectographique (figure 12) ainsi que les conditions météorologiques locales (orage) nous montrent qu'il s'agissait d'une pluie convective. De plus, la concentration en aérosol dans l'air n'a que peu varié avant et après la pluie. Ainsi, d'une part nous avons une bonne probabilité d'échantillonner au sol l'aérosol qui a effectivement participé à la précipitation, et, d'autre part, les conditions d'homogénéité spatiale décrites précédemment semblent satisfaites pour un calcul significatif.

Le "scavenging ratio" mesuré pour cette pluie en utilisant l'aérosol collecté en parallèle nous donne pour tous les éléments, sauf le sodium, une valeur de "Scavenging ratio" proche de celle calculée pour le groupe des polluants (tableau 15). L'enrichissement en éléments marins s'explique facilement si l'on considère qu'ils peuvent arriver jusqu'au collecteur de pluie sous forme d'embruns soulevés par le fort vent accompagnant ponctuellement l'orage.

Elément	"Scavenging ratio"
Na	2200
Al	370
Si	480
P	510
K non marin	553
Ca non marin	1020
Mn	470
Fe	300
Cu	500
Zn	440
Pb	320

Tableau 15: Valeurs des "Scavenging Ratio" calculées pour la pluie P 85.

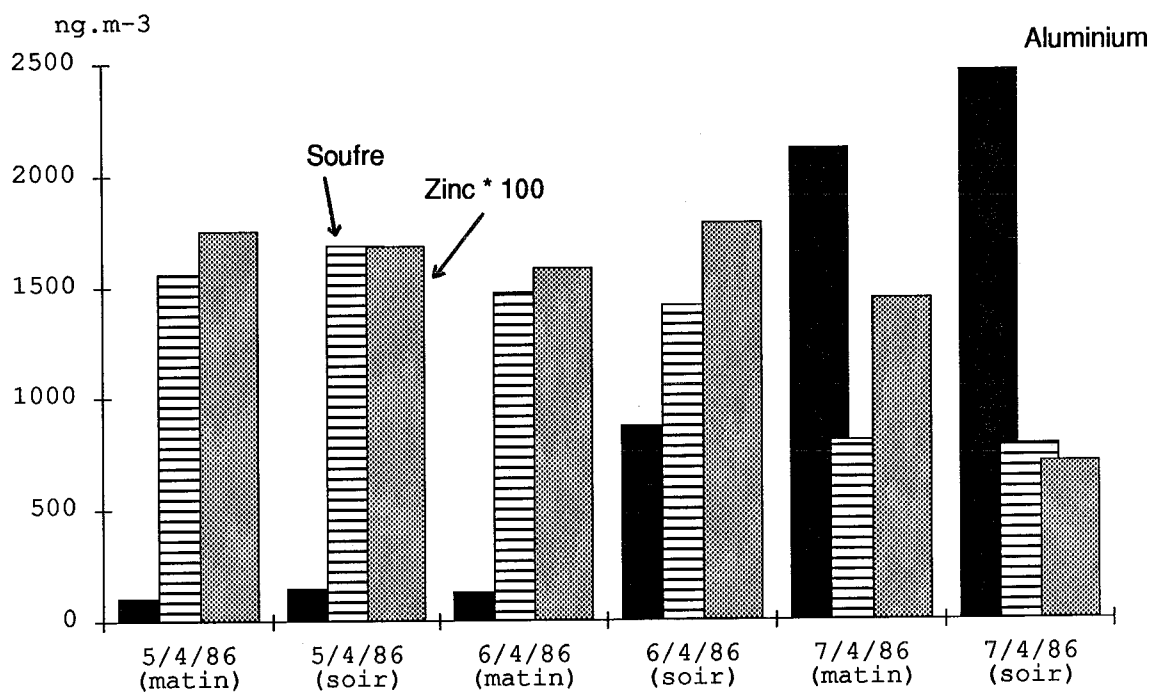


Figure 13: Concentrations atmosphériques de l'aluminium, du soufre et du zinc dans l'air, par pas de 12h, lors de l'arrivée d'un front saharien le 6 avril 1986.

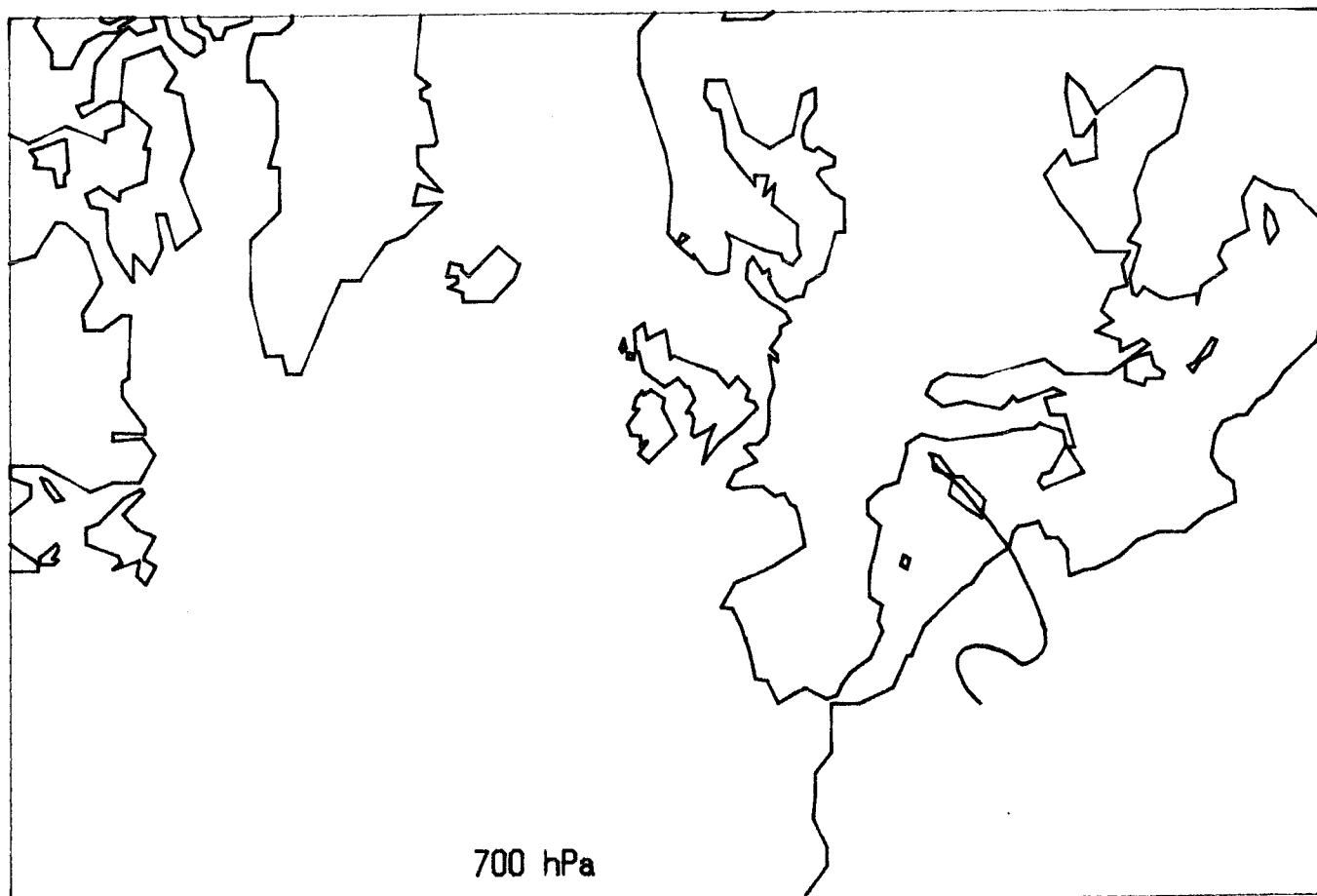
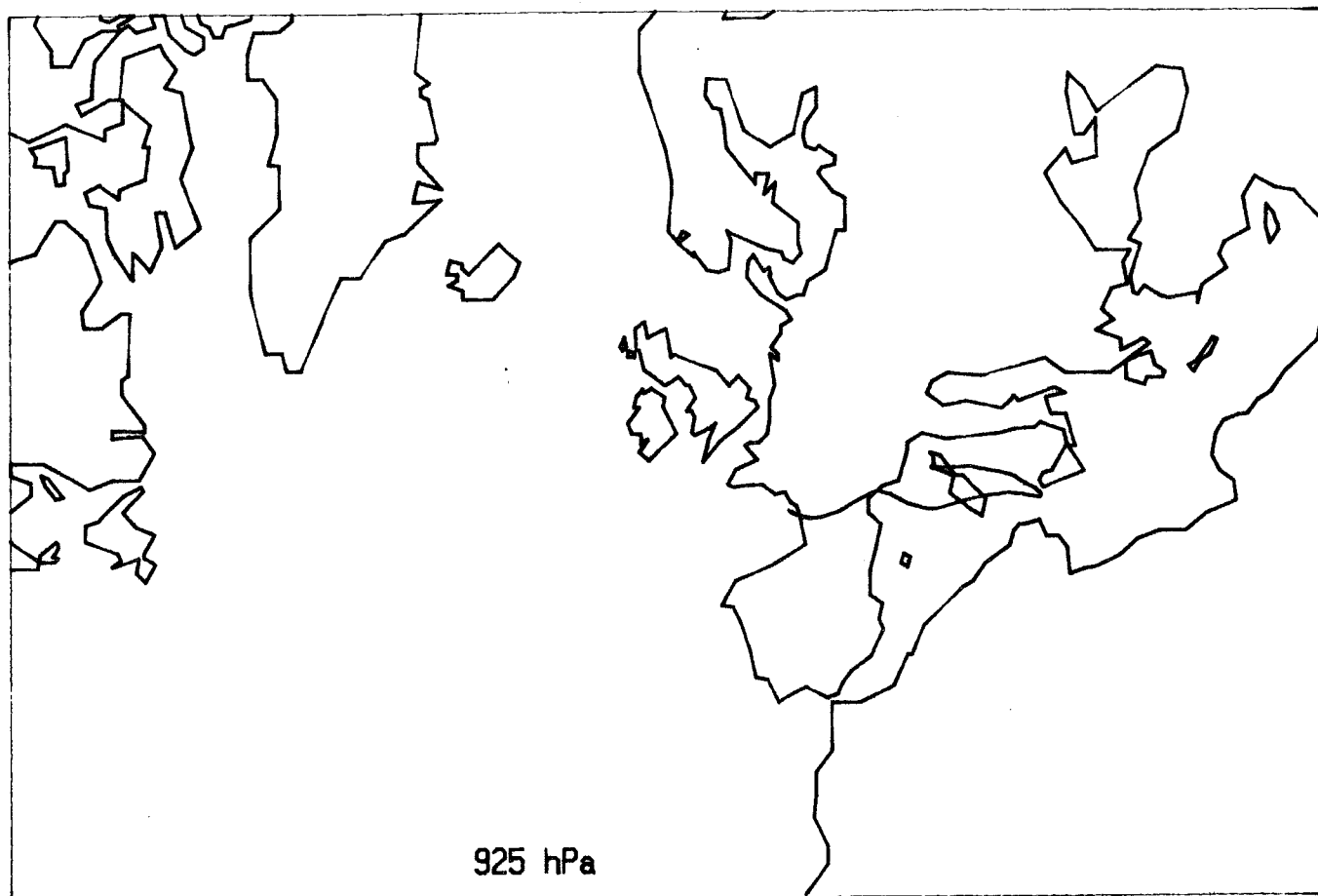


Figure 14: Trajectographie associée à la pluie P286.

Il semblerait donc que la différenciation en groupes distincts du comportement des éléments vis à vis du "scavenging ratio" soit plutôt due à une mauvaise représentativité de l'aérosol mesuré au sol par rapport aux masses d'air pluvieuses, la valeur de l'abattement étant constante pour tous les éléments analysés sur cette pluie. Nous ne pouvons manquer cependant d'insister sur le fait que cette conclusion doit être envisagée avec une grande prudence, étant donnée l'unicité de la preuve.

2/ Etude temporelle des variations de l'aérosol: mise en évidence des fronts et liaisons avec les précipitations.

A l'aide du suivi de l'aérosol par pas de temps de 12h, nous pouvons suivre entre le 6 avril 1986 et le 7 avril 1986 l'arrivée d'un front composé du côté nord de masses d'air polluées et du côté sud de masses d'air sahariennes, chargées d'aluminium (figure 13). La concentration en aluminium élémentaire passe de 127 ng.m^{-3} le 6 avril au matin à 864 ng.m^{-3} le 6 avril au soir, puis 2112 ng.m^{-3} le 7 avril au matin et 2458 ng.m^{-3} le soir alors qu'il est tombé une pluie très chargée en éléments crustaux et en polluants le 7 avril de 5h30 à 9h30 du matin. Dans le même temps, nous assistons à une baisse simultanée des traceurs de pollution comme le soufre et le zinc.

L'étude trajectographique des masses d'air associées à cet évènement indique un très net cisaillement entre 925 et 700 hPa, où les masses d'air au sol (925 hPa) proviennent de l'Europe alors que les masses d'air en altitude (700 hPa) proviennent des régions désertiques du nord de l'Afrique (figure 14). Il est probable que le phénomène observé entre le 6 et le 7 avril

Concentrations dans l'air (ng.m⁻³)

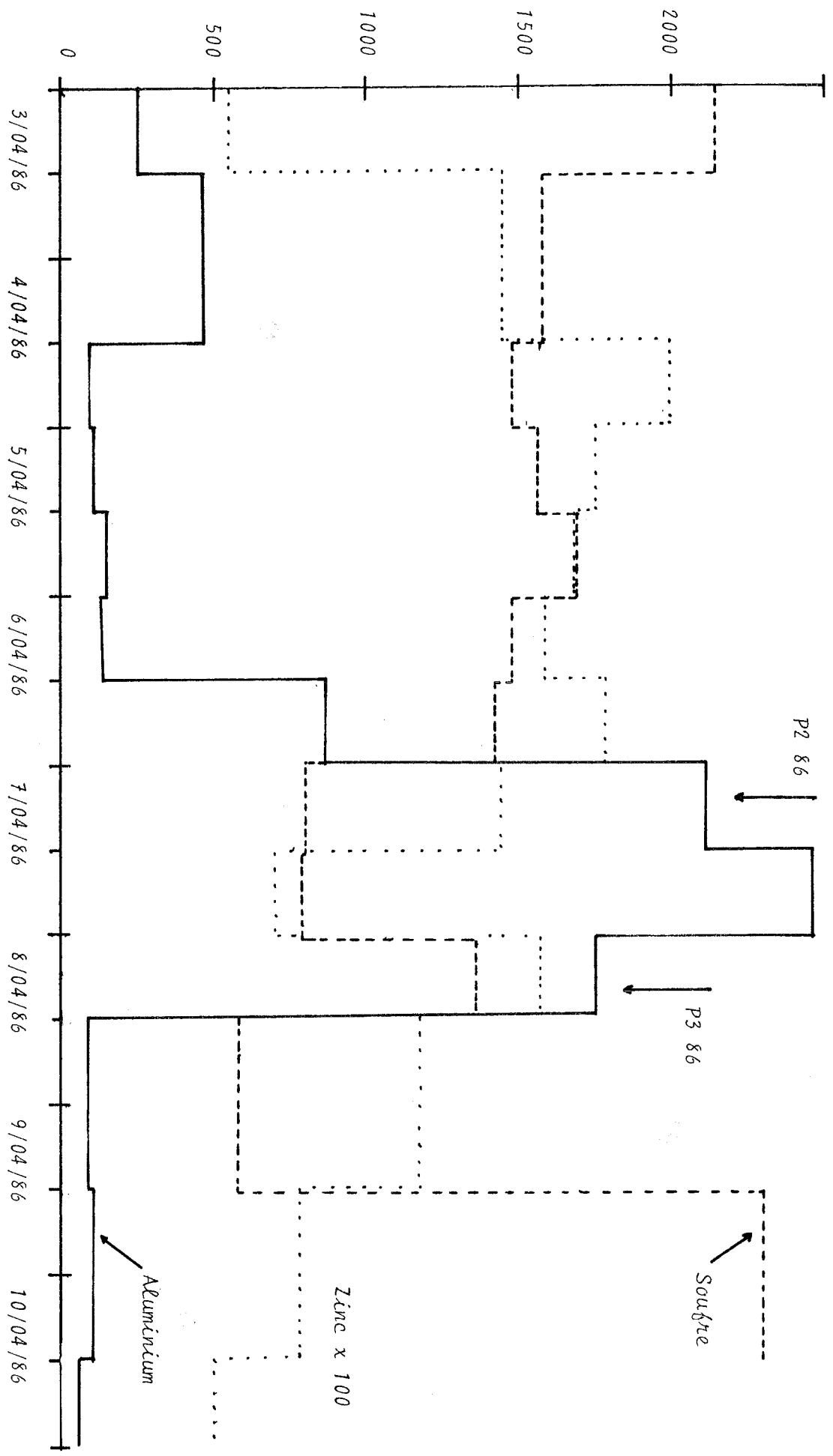


Figure 15: Evolution des concentrations atmosphériques en aérosols (Al, S, Zn) pendant le passage du front saharien du 6 avril 1986.

traduit le mélange des masses d'air sahariennes de haute altitude et européennes de basse altitude, la proportion de masse d'air saharienne augmentant, en même temps que la concentration d'aluminium, au fur et à mesure de l'approche du front. Il est à noter que la pluie qui survient le 7 avril au matin (P286) ne perturbe pas l'enrichissement au sol de l'aluminium et donc dévoile l'existence d'un réservoir d'aérosol solide à l'extérieur de la masse d'air précipitante. Cela confirme notre discussion précédente sur les phénomènes d'abattement, et permet d'expliquer la teneur élevée en tous les éléments aussi bien crustaux que de pollution de cette pluie située en plein dans la zone de mélange frontale.

Les jours suivants, la concentration en aluminium diminue de nouveau brutalement jusqu'à des niveaux de l'ordre de 100 ng.m^{-3} , alors que surviennent les pluies P386 à P686, de moins en moins chargées en tous les éléments (figure 15). On peut donc penser que les masses d'air arrivant à Cavallo à partir du 8 avril sont lessivées dans la masse par les précipitations convectives qui prennent naissance derrière la zone de front.

Dans ces conditions, on comprend facilement qu'il existe un gradient de concentration en aérosol non nul, et que l'on ne peut pas, comme nous l'avons vu précédemment (Chapitre **BI**, U3), calculer des coefficients d'abattement.

3/ Conclusion sur l'abattement :

Nous avons principalement mis en évidence le très fort couplage existant entre l'aérosol et la précipitation. Ce couplage n'est cependant pas simple, en raison de l'hétérogénéité spatiale de l'atmosphère en aérosol, telle que nous avons pu la

montrer lors du passage du front du 6 avril 1986. Ainsi, nous ne pouvons pas mettre directement en relation un prélèvement de pluie (qui a pris naissance en altitude) avec l'aérosol prélevé au sol, sauf dans quelques cas particuliers comme P85.

Sans prétendre vouloir résoudre le problème de l'abatement, nous pensons que sa description nécessite la mesure du gradient de concentration de l'aérosol, aussi bien dans sa composante verticale qu' horizontale. Pour le cas qui nous intéresse, il semblerait cependant que l'abatement soit identique pour toutes les espèces analysées et donc qu'il n'introduise pas de perturbation au niveau de la chimie des précipitations en Corse.

	P 85	P1 86	P2 86	P3 86	P4 86	P5 86	P6 86	P7 86	P1 87	P2 87	P3 87	P4 87	P5 87
pH	----	4.03	6.88	6.55	5.76	4.61	4.39	----	6.30	6.08	5.84	4.94	4.63
[H ⁺]	93	.13	.28	1.74	24.6	40.7	51	.50	.83	1.45	11.48	23.44	
[NH ₄ ⁺]	46	40	38	4.4	18.3	18.3	18.3	34	---	24.7	26.3	31.7	
[Na ⁺]	58	1620	156	16.8	45	301	1030	112	88	70.4	108	91	
[Ca ⁺⁺]	5.6	93	224	50	14	4	200	149	36.6	76.6	24.7	7.9	
[Mg ⁺⁺]	13.2	420	49	5.86	13	25.0	292	33.6	36.6	35.8	27.9	21.6	
[K ⁺]	3.24	42	6.4	.5	2	1.8	27.6	11.4	36.1	7.4	2.9	5.2	
[Cl ⁻]		2260	220	20	67	135	366	183	170	79	133	107	
[NO ₃ ⁻]		97	33.1	3.5	6.8	9.4	13.2	55	63	23	24	15	
[SO ₄ ²⁻]		310	145	18.3	26.0	32.4	88.4	93.6	109	39.6	54.6	35	
[HCO ₃ ⁻]		0	152	36.6	9	0	0	49.6		24.9	0	0	
Somme cations:	125	2310	474	78	94	160	453	1600	340	342	216	202	181
Somme anions:		2670	550	78	109	177	468		381		166	212	157
Lambda(μS.cm):		313	56	8.22	12.31	26.1	63.86		41.4		22.1	27.23	25.87
Lambda mesure:			50	8.31	13.20	21.9	120				18.42	24.56	22.51
Cl ⁻ non marin:		373	69	17	21.8	27.0	15.2		75.1	120	17.18	15.4	3.0
SO ₄ ⁻⁻ non marin:		115	129	18	21.4	21.2	52.2		82.4	103	33.2	42.4	24.3
Ca ⁺⁺ non marin:		22.3	218	50	12.3	0	.29	155.6	145	-1.9	74.3	20.3	4.0
Mg ⁺⁺ non marin:		53.4	19.2	5.3	4.2	4.0	5.0	60.6	12.6	26.9	23.7	5.0	1.3
K ⁺ non marin:		6.54	3.58	.45	1.2	-.2	-.15	5.4	9.4	35.2	6.2	.7	3.3
Alcalinité marine:		7.55	.6	.01	.18	.43	1.40		.43	.2	.25	.47	.42

Tableau 16: Concentrations ioniques des pluies (en μéq.l⁻¹).

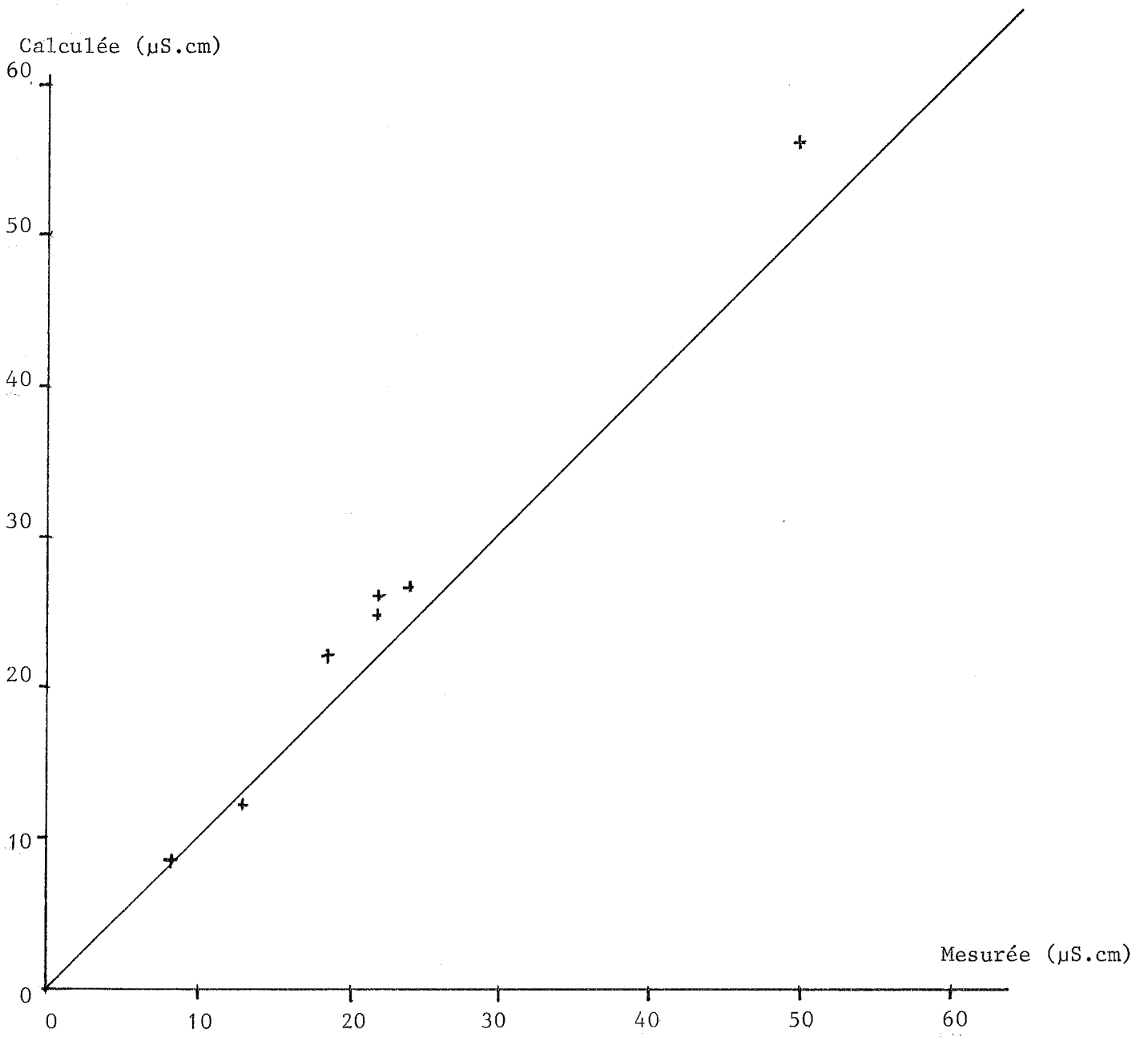


Figure 16: Conductivité des pluies collectées en fonction de la conductivité calculée à partir des balances ioniques.

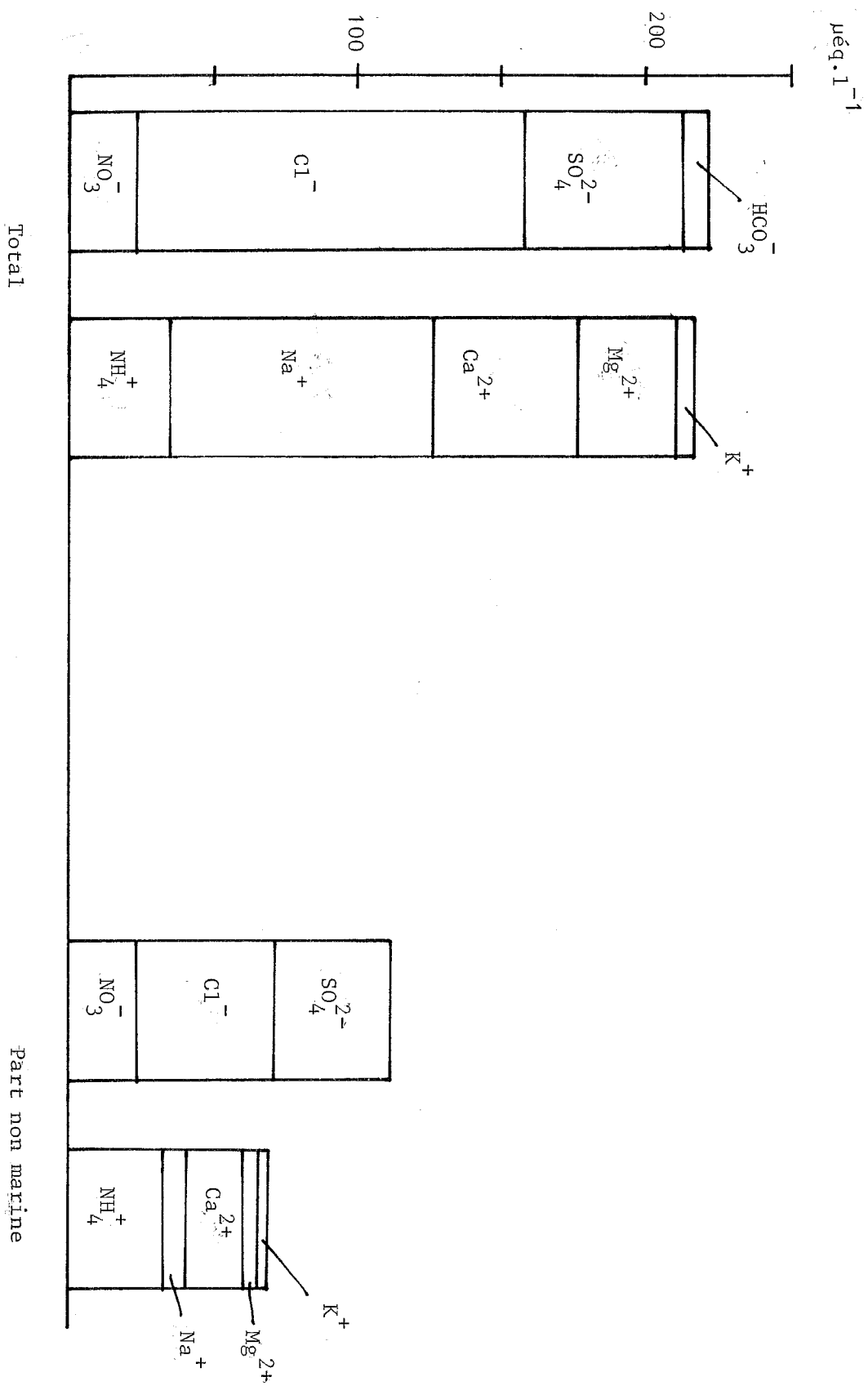


Figure 17: Balance ionique médiane.

IV) BALANCES IONIQUES:

1/ Généralités:

Parmi les 13 pluies collectées, nous avons pu calculer une balance ionique complète sur 10 pluies. Nous avons considéré pour ces calculs les cations: H^+ , NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ et Ca^{2+} ; et les anions: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} et HCO_3^- . L'équilibre des charges dans une solution impose alors, dans la limite des erreurs expérimentales, l'équilibre entre les anions et les cations dans chacune des pluies collectées. Ainsi, un éventuel déséquilibre dans la balance ionique peut résulter, soit de la présence en quantité notable d'un ou plusieurs ions non identifiés, soit d'une erreur systématique dans l'analyse de certains ions. Nous avons aussi calculé pour chaque pluie sa conductivité sur la base de l'analyse ionique (tableau 16). Sa comparaison avec la conductivité mesurée (lorsqu'elle a pu l'être) permet d'exclure la contribution majeure d'un ion non cité (figure 16).

Comme nous ne disposons que d'un nombre assez réduit (statistiquement) d'échantillons sur une gamme de concentrations très dispersée, nous avons calculé pour chaque ion sa médiane dans toutes les pluies échantillonnées en Corse pour obtenir une image globale moyenne d'une pluie méditerranéenne (figure 17). Nous pouvons constater que cette balance moyenne est équilibrée à 2% près dans la gamme d'incertitude analytique (tableau 17). Cela tend à montrer que, globalement, il n'y a pas d'autres ions présents en quantité notable que ceux que nous avons mesurés.

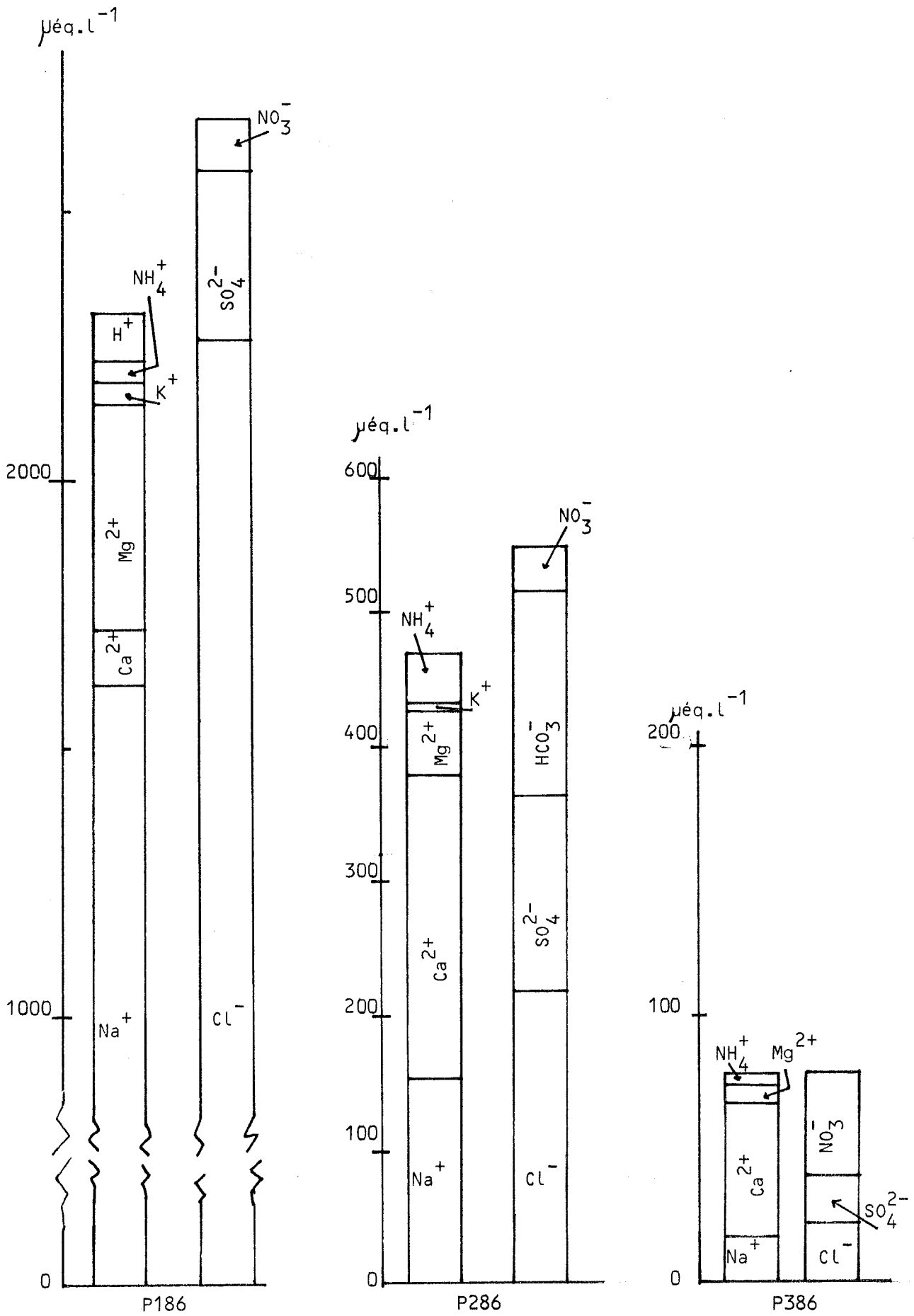


Figure 18: Balances ioniques des pluies collectées.

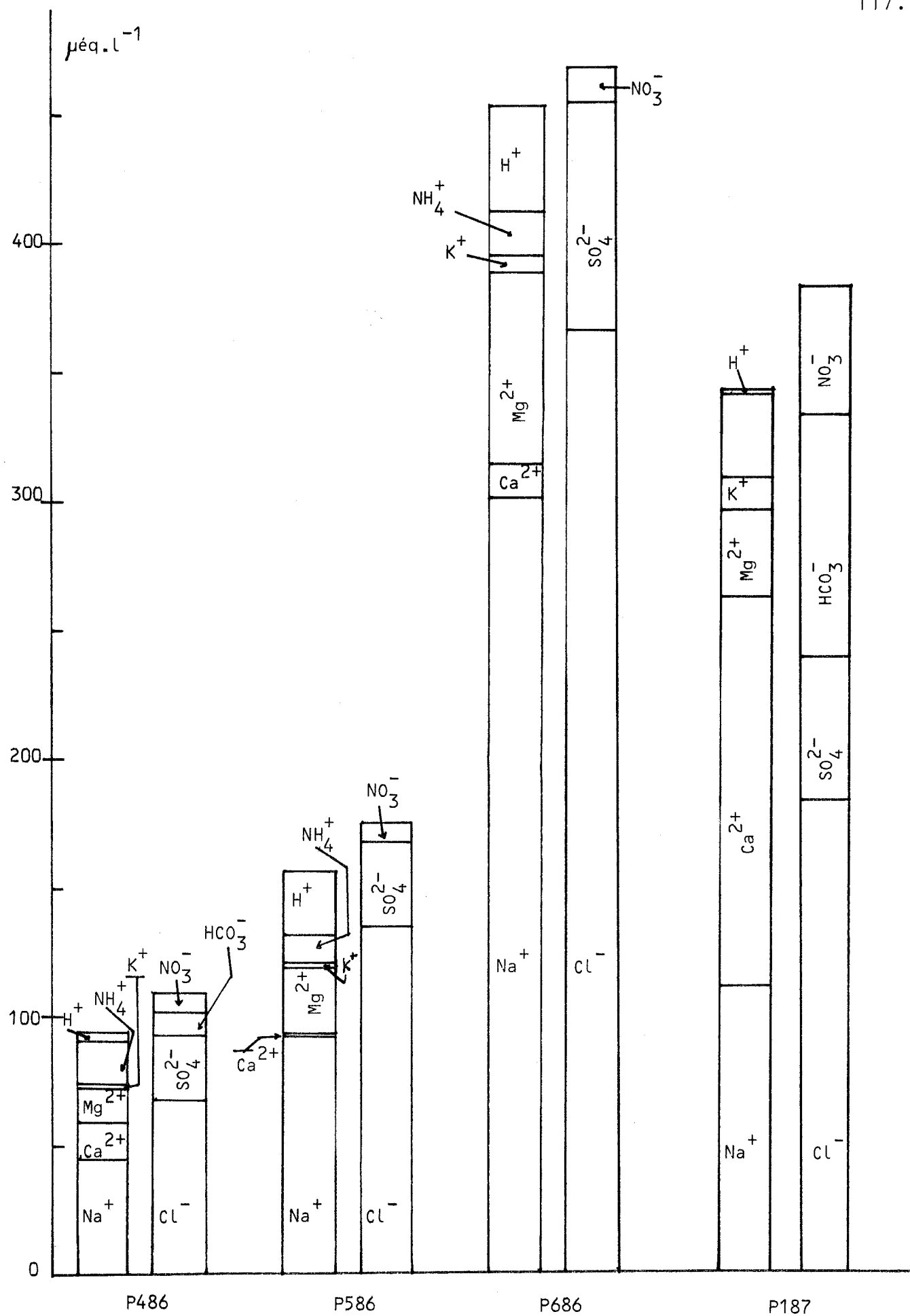


Figure 18 (suite): Balances ioniques des pluies collectées.

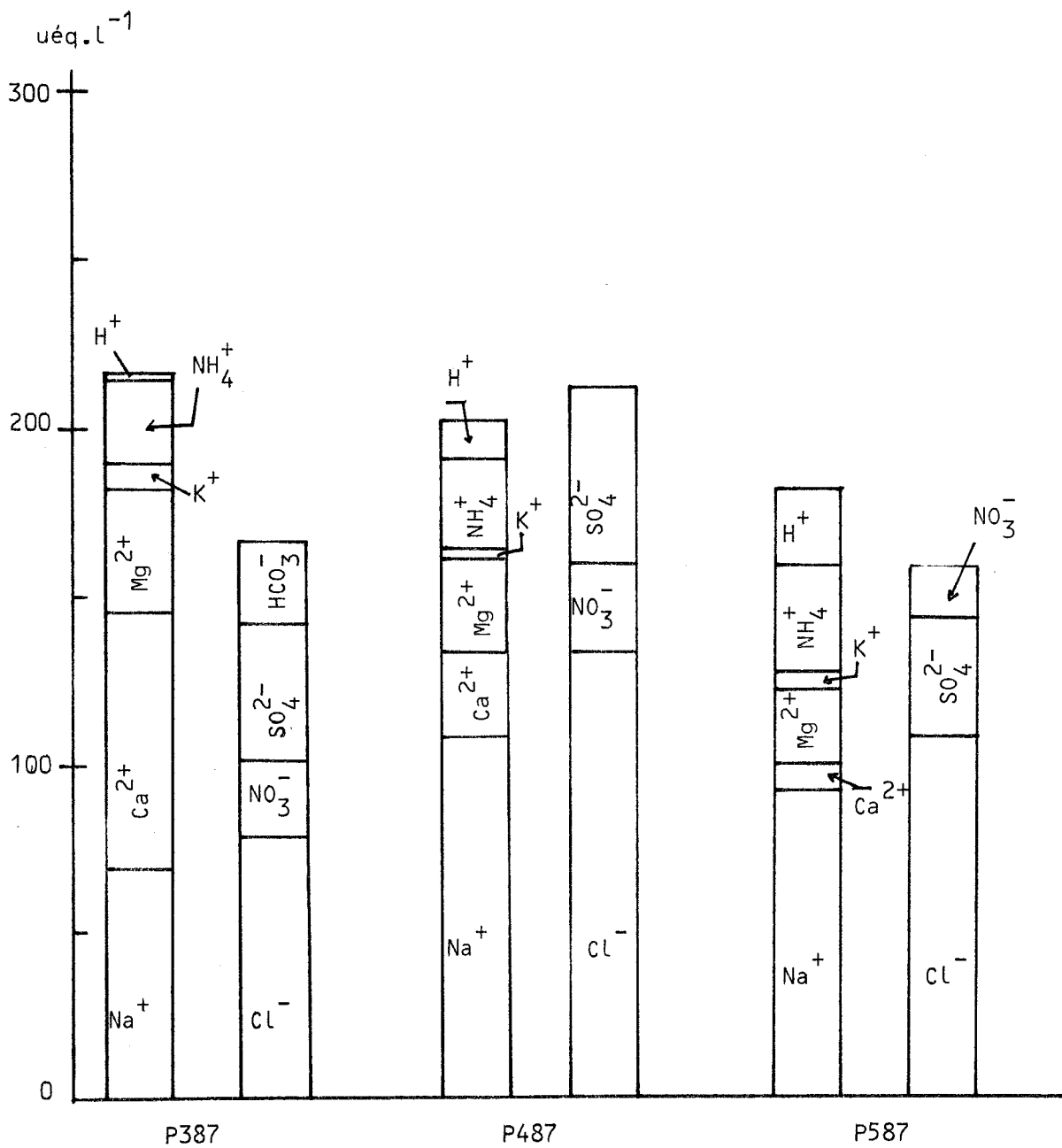


Figure 18 (suite): Balances ioniques des pluies collectées.

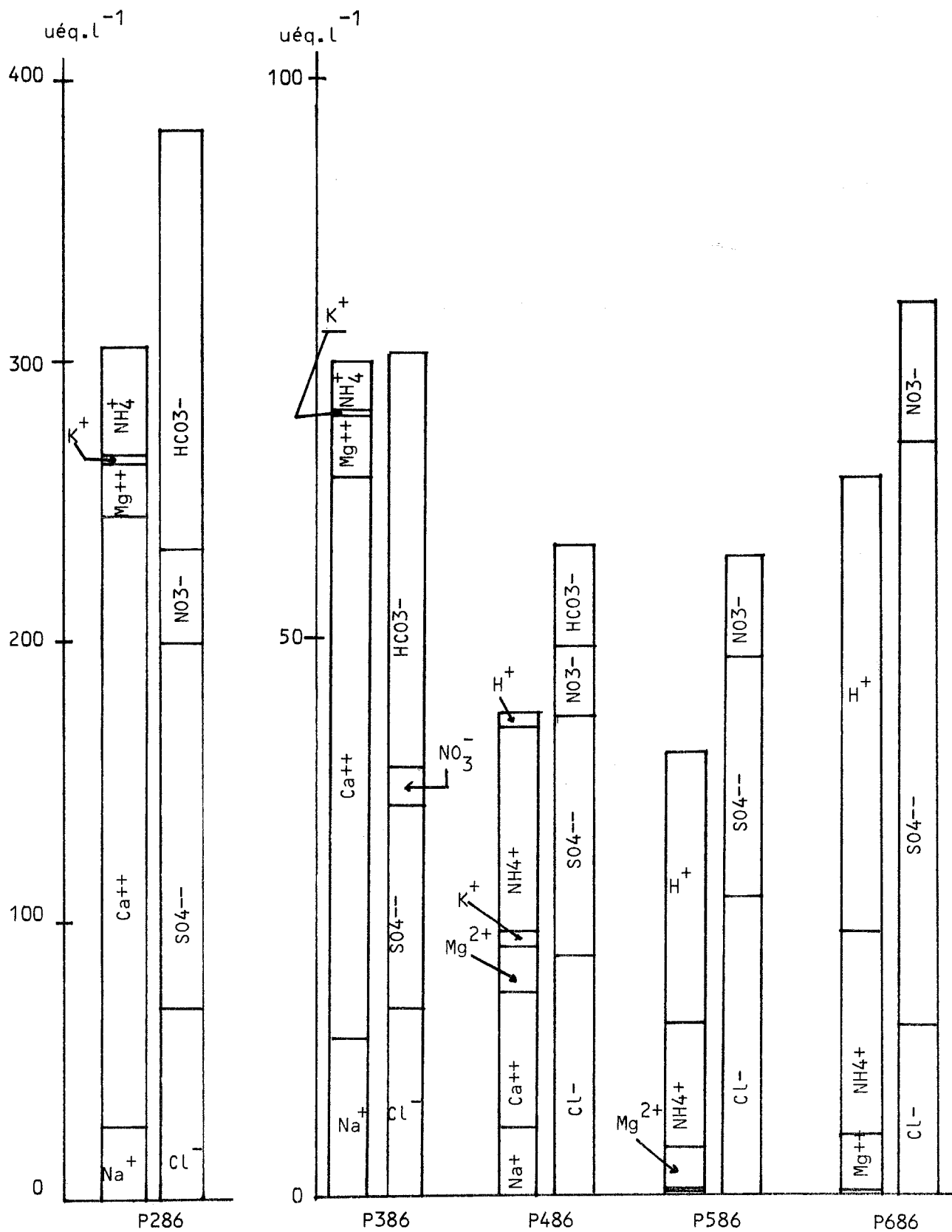


Figure 19: Balances ioniques des parts non marines des pluies collectées.

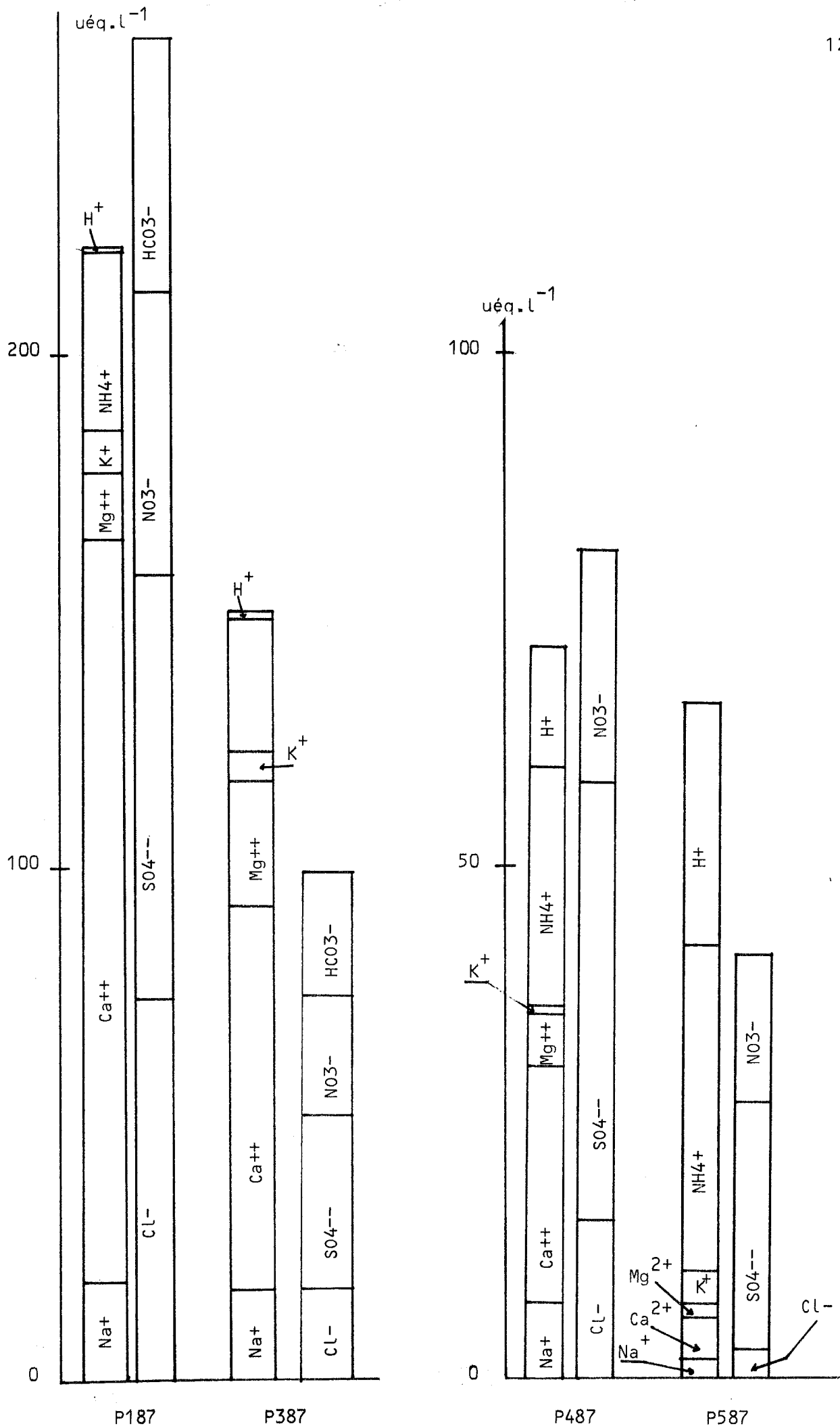


Figure 19 (suite): Balances ioniques des parts non marines des pluies collectées.

	Médiane ($\mu\text{eq.l}^{-1}$)	Part non marine ($\mu\text{eq.l}^{-1}$)
nitrate	23	23
chlorure	135	27
sulfate	55	42
bicarbonate	9	
hydronium	1,74	
ammonium	32	32
sodium	93	8
calcium	50	20
magnésium	34	5
potassium	6,4	3,3
somme anionique	222	92
somme cationique	217	73

Tableau 17: balances ioniques médianes.

2/ Origine des ions en solution:

La figure 18 reprend les résultats du tableau 16 des concentrations ioniques des pluies. Nous constatons tout d'abord la forte prédominance des ions sodium Na^+ et chlorure Cl^- qui traduisent dans pratiquement toutes les pluies une forte influence marine. Nous avons donc calculé, pour tous les ions qui participent à la balance ionique, la valeur du facteur d'enrichissement marin par rapport au sodium qui est soluble à 100% dans les pluies collectées. Tous ces facteurs sont, pour toutes les pluies, supérieurs à l'unité. Si nous considérons que toutes les espèces provenant des sels de mer sont solubles, il est possible de retirer à chaque ion en solution sa composante marine.

Ainsi, nous avons pu calculer pour chaque pluie la balance ionique "non marine" (figure 19; les résultats sont reportés dans le tableau 16). Si la part marine des éléments autres que le chlore et le sodium n'est pas toujours très importante, la très

forte prédominance de ces deux éléments dans l'eau de mer est souvent responsable de plus de la moitié de la somme des ions dans nos pluies. Le déséquilibre de chaque balance ionique est donc dû en majeure partie à l'erreur analytique faite sur ces deux éléments, ce qui aggrave dans des proportions importantes le déséquilibre apparent des balances ioniques où ne figurent que les parts non marines des ions.

Si l'on compare une à une les balances ioniques totales ou non marines, il apparaît clairement qu'il existe une forte disparité entre les éléments, mais que la moitié de la somme des ions provient de l'apport marin, et l'autre moitié de la dissolution d'une partie de l'aérosol crustal pour les éléments crustaux (magnésium, potassium, calcium) et de l'aérosol de pollution aussi bien gazeux que solide pour les autres éléments (azote réduit ou oxydé, soufre et peut être chlore). Le sulfate non marin est partout présent en quantités significatives, alors que le magnésium, le potassium et le calcium non marins peuvent être masqués par leur composante marine lors d'événements pauvres en éléments crustaux (P586, P686 par exemple).

3/ pH, interaction avec la balance ionique:

Une des caractéristiques principales des pluies collectées à Capo Cavallo est la large gamme de pH (entre 4 et 7) dans laquelle elles se situent.

Dans le cas général, le pH d'une solution contenant des ions en solution est fixé par les réactions des acides et des bases entre eux et sur l'eau. Les acides susceptibles de se dissoudre dans l'eau de pluie sont: le dioxyde de carbone CO_2 , l'acide sulfurique H_2SO_4 , l'acide nitrique HNO_3 et l'acide chlorhydrique

HCl, ces trois derniers ayant comme origine majeure la pollution; les acides sulfurique et nitrique sont, soit directement incorporés en tant que tels dans la goutte de pluie, soit y sont fabriqués in situ par l'oxydation de composés issus de la dissolution de SO_2 ou des oxydes d'azote. Ces réactions produisent une quantité d'ions H^+ équivalente à l'incorporation directe. Sont présentes dans l'atmosphère deux bases: l'ammoniac NH_3 et les particules contenant des carbonates, principalement de calcium d'origine crustale saharienne (figure 19). Il faut y ajouter la partie alcaline de l'aérosol marin, sous forme d'hydrogénocarbonate de sodium à raison de $4,67 \cdot 10^{-3}$ mole par mole de sodium (Turner et al., 1981).

Les incertitudes analytiques sur les parties non marines de la balance ionique, et en particulier sur la part non marine des chlorures, nous empêchent de faire un bilan quantitatif précis des réactions acido-basiques qui se produisent dans la pluie. Cependant nous pouvons observer dans les pluies à pH élevé (>5), des concentrations en sulfate non marin et en nitrate légèrement inférieures à celles observées dans les pluies plus acides. En revanche, il y a de fortes concentrations en ions calcium non marin dans les pluies les moins acides. Ainsi, les pluies collectées en Corse sont toutes acidifiées par les acides sulfurique et nitrique. Mais les pluies à pH élevé, toujours associées à des masses d'air d'origine saharienne, sont le siège de la neutralisation de cette acidité par la dissolution du carbonate de calcium présent en quantités notables dans l'aérosol crustal saharien. Cette situation est due au caractère frontal des pluies rencontrées, ce qui favorise le mélange des masses d'air polluées acides avec les masses d'air alcalines en

provenance du Sahara.

L'interprétation du pH des pluies, que nous venons de donner, confirme les études menées par Loÿe-Pilot et al. (1986) dans des conditions différentes. Ces auteurs avaient en effet procédé à des prélèvements d'une durée supérieure à une semaine mélangeant dépôt sec et précipitations, permettant par là des réactions acido-basiques supplémentaires. Ils n'obtenaient donc pas l'image réelle de la pluie à son arrivée.

L'ammoniac participe également à la neutralisation des acides; il est cependant d'origine anthropogénique et se répartit donc comme les acides dans les pluies. On peut d'ailleurs penser, comme le montre la présence de cristaux de sulfate d'ammonium dans l'aérosol, que cette neutralisation a eu lieu près des sources d'émission de ces polluants.

La contribution alcalinisante de la part marine, portée dans le tableau 16, est toujours négligeable devant les quantités d'acide ou de base mises en jeu dans les réactions précédemment citées.

