

PARTIE C

PARTITION SOLUBLE-INSOLUBLE DANS LES PLUIES

I) ASPECT THERMODYNAMIQUE:

L'approche thermodynamique du système chimique composé de la goutte d'eau en interaction avec les particules solides incluses dans celle-ci consiste en l'étude de l'équilibre chimique d'un tel système. Cet équilibre fait intervenir toutes les réactions chimiques possibles entre les constituants du système; sa résolution nécessite donc de connaître l'activité chimique de chaque espèce et donc la spéciation chimique des éléments susceptibles de réagir. Dans cette hypothèse, la forme chimique initiale des éléments présents, et donc leur origine, ne doit pas intervenir.

1) Relations entre la concentration élémentaire totale, la spéciation des éléments et leur activité.

Nous rappelons ici que la "concentration élémentaire totale" est la quantité d'élément mesurée par nos méthodes analytiques d'analyse élémentaire et que la "spéciation des éléments" est la façon dont chaque élément se répartit dans différents degrés d'oxydation et dans différentes associations chimiques. Comme nous l'avons déjà annoncé dans le premier chapitre de ce travail, nous identifierons toujours l'activité d'une espèce chimique en solution à sa concentration exprimée en mole par litre. Cette légère approximation se justifie, d'une part par la faible force ionique des solutions étudiées, et d'autre part par les incertitudes sur les constantes d'équilibre chimique utilisées dans nos calculs, dépassant souvent la faible correction de coefficient d'activité que nous pourrions faire, par exemple avec

le modèle de Debye-Hückel.

a) Principaux ligands minéraux, équilibres de complexation

Soit un élément chimique X, de concentration totale c_x en solution. Cette concentration c_x est la somme des concentrations de X_{libre} et $X_{\text{lié}}$. X_{libre} indique l'élément chimique à l'état "libre" en solution, c'est-à-dire sous la forme d'un aquo-complexe $X(\text{H}_2\text{O})_n^{z+}$ et $X_{\text{lié}}$ indique l'élément X sous la forme d'un complexe avec un ligand L: $X(\text{L})_n^{z+}$ ou $X(\text{L})_n$ ou $X(\text{L})_n^{z-}$.

Les principaux ligands minéraux sont: OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , F^- et Cl^- (Turner et al., 1981).

Soit K_c la constante de complexation entre un élément X en solution et un ligand L:



On a $K_c = \frac{[XL]}{[X].[L]}$, soit $\frac{[XL]}{[X]} = K_c.[L]$; pour que le ligand L ait une importance dans la spéciation chimique de l'élément X en solution, il est nécessaire que le rapport $\frac{[XL]}{[X]}$ soit suffisamment grand, par exemple supérieur à 0,1 pour une limite à 10%, donc que $K_c.[L] > 0,1$.

Si, par ailleurs, il existe un autre ligand L' réagissant avec X pour donner le complexe XL' avec une constante de complexation K'_c , on a $\frac{[XL']}{[X]} = K'_c.[L']$. Si les quantités de complexe XL' et XL sont significatives, il peut être intéressant de les comparer:

$$\frac{[XL']}{[XL]} = \frac{K'_c}{K_c} \cdot \frac{[L']}{[L]}$$

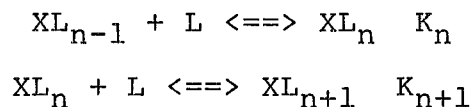
La valeur du produit $\frac{K'_c}{K_c} \cdot \frac{[L']}{[L]}$ indique donc lequel des

deux complexes XL' ou XL est majoritaire et s'il est possible de négliger l'un devant l'autre.

Dans les calculs d'équilibres, nous aurons souvent besoin d'associer plusieurs équations chimiques à la suite pour exprimer le bilan réactionnel recherché; il est alors plus commode de travailler avec les logarithmes ou antilogarithmes des concentrations et des constantes d'équilibre qui s'additionnent entre eux. Nous rappelons ici la notation en "p" employée:

$$pX = -\log[X].$$

Lorsqu'il sera évident à la lecture des constantes de complexation avec un ligand L que le complexe considéré ne peut se former qu'en très faible quantité dans les eaux de pluies collectées (c'est-à-dire $pK_c + pL > 1$), nous ne le citerons pas. De la même façon nous ne citerons pas non plus le complexe à $n+1$ ligands lorsqu'il sera moins stable que celui à n ligands dans les mêmes conditions, c'est-à-dire pour les réactions:

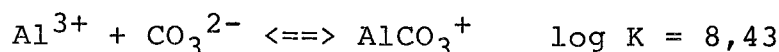


si $K_{n+1} \ll K_n$.

b) Complexes de l'aluminium

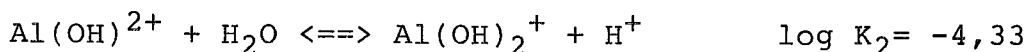
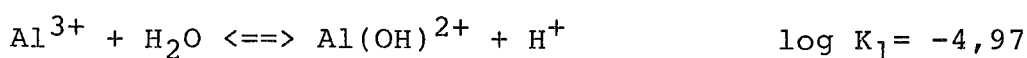
L'aluminium forme des complexes avec les hydroxydes, les fluorures et les carbonates (Turner et al., 1981). La constante de complexation avec les fluorures ($\log K_c = 7,01$) peut éventuellement permettre la présence de cette espèce chimique de l'aluminium; nous n'avons pas mesuré la concentration des fluorures dans l'eau de pluie, mais leur influence décroît vite lorsque le pH augmente jusqu'à 6 (Hem, 1968), ce qui correspond à la zone de précipitation des hydroxydes.

En ce qui concerne les carbonates, on a:

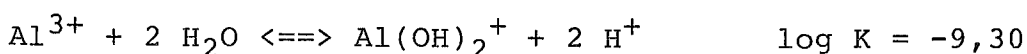


la formation de carbonates sera donc sensible pour $p\text{CO}_3^{2-} < 9,43$, ce qui est le cas pour les échantillons P286, P386, P187 et P387, soit plus généralement pour les pluies de pH supérieur à 5,8. Les valeurs de $\log[\text{AlCO}_3^+]/[\text{Al}^{3+}]$ sont respectivement de 1,2; 0,24; 0,13 et -0,63.

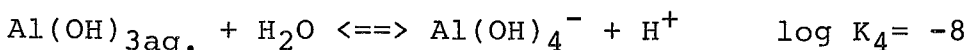
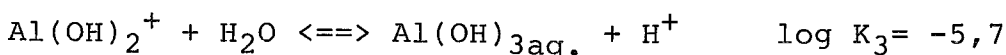
Les hydroxo-complexes sont formés par les réactions suivantes:



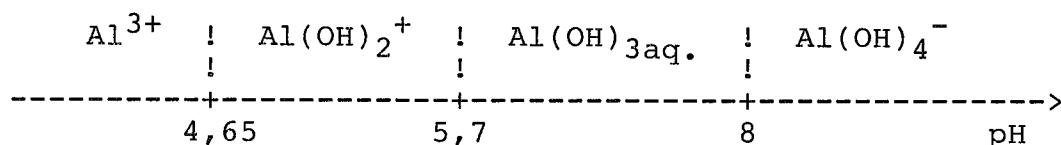
Comme $\log K_2 > \log K_1$, la concentration $[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]$ sera toujours inférieure à la concentration $[\text{Al}(\text{OH})_2^+]$. La réaction à considérer est donc:



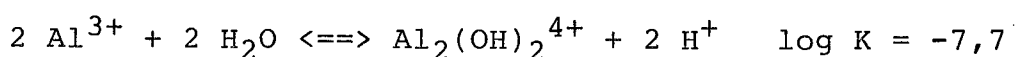
puis nous obtenons:



Il est maintenant possible d'écrire un diagramme de prédominance des espèces:



Il existe aussi des réactions de dimérisation des espèces:



Jusqu'à pH 4,65, on a:

$\log [\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}]/[\text{Al}^{3+}] = -7,7 + 2 \cdot \text{pH} - \text{pAl}$; on pourra négliger la contribution du dimère pour une valeur du logarithme inférieure à

	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
Dates	22/10/85	22/03/86	7/04/86	8/04/86	8/04/86	9/04/86	9/04/86	18/04/86	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
Elements													
Na	4.24	2.79	3.81	4.77	4.35	4.03	3.52	2.99	3.95	4.05	4.15	3.97	4.04
Mg	5.18	3.68	4.61	5.53	5.19	4.90	4.43	3.84	4.77	4.74	4.75	4.86	4.97
Al	7.23	6.41	6.09	7.05	7.13	>7.43	>7.43	6.04	6.83	6.26	4.92	5.23	6.10
Si	6.36	---	5.22	5.47	5.08	5.57	5.57	5.33	5.80	---	5.51	5.30	5.93
P	>6.96	---	6.72	6.81	6.47	6.97	6.97	6.28	6.34	6.00	---	>7.09	>7.05
S	---	3.81	4.14	5.04	4.88	4.81	4.36	---	4.33	4.27	4.70	4.56	4.76
Cl	---	2.65	3.66	4.55	4.17	3.87	3.44	---	3.74	3.77	4.10	3.88	3.97
K	5.49	4.38	5.19	6.29	5.71	5.75	5.19	4.56	4.94	4.44	5.13	5.53	5.28
Ca	5.55	4.33	3.95	4.62	5.13	>5.70	5.17	4.00	4.13	---	4.42	4.91	5.40
Mn	>7.74	7.13	6.65	7.15	7.59	>7.74	>7.74	6.61	6.34	6.41	6.75	6.77	7.65
Fe	7.13	6.69	>7.57	7.49	7.22	7.14	7.39	6.35	6.84	6.37	5.39	5.77	6.38
Cu	>8.20	7.02	>8.32	>8.33	>8.33	8.20	>8.20	7.26	8.20	>8.19	8.20	>8.20	>8.20
Zn	6.85	5.62	7.15	7.35	6.70	6.40	6.61	5.25	5.91	6.96	6.53	6.96	6.89
Pb	>8.14	7.09	8.14	>8.14	>8.14	7.74	>8.14	7.57	>8.14	8.14	7.60	7.87	7.80
Anions													
OH ⁻	---	9.97	7.12	7.45	8.24	9.39	9.61	---	7.70	7.92	8.16	9.06	9.37
CO ₂ ⁻	---	---	4.35	4.64	4.46	---	---	---	4.25	---	4.09	---	---
HCO ₃ ⁻	---	---	3.82	4.44	5.05	---	---	---	4.30	---	4.60	---	---
CO ₃ ²⁻	---	---	7.24	8.19	9.59	---	---	---	8.30	---	9.06	---	---
H ₃ PO ₄ ⁻	---	---	11.65	11.33	10.12	9.46	9.24	---	10.58	10.00	---	9.92	9.56
H ₂ PO ₄ ⁻	---	---	6.89	6.90	6.48	6.97	6.97	---	6.40	6.04	---	7.10	7.05
HPO ₄ ²⁻	---	---	7.21	7.55	7.92	9.56	9.78	---	7.30	7.16	---	9.36	9.62
PO ₄ ³⁻	---	---	12.70	13.37	14.53	17.32	17.76	---	13.37	13.45	---	16.79	17.36
SO ₄ ²⁻	---	3.98	4.14	5.04	4.89	4.79	4.35	---	4.33	4.27	4.70	4.56	4.76
Aluminium													
Al ³⁺	---	6.41	11.7	11.7	11.7	>7.7	>7.4	---	10.7	9.7	7.7	5.9	6.4

Tableau 18: valeurs de pX (-log[X]) dans les pluies.

-1, soit, pour pH= 4,65 (ce qui correspond au rapport le plus élevé possible), une concentration en aluminium dissous telle que $pAl > 2,6$; comme nous avons toujours $pAl > 5$ dans les pluies collectées (tableau 18), il n'y a pas à l'équilibre de formation de ce dimère.

Lorsque le pH devient supérieur à 4,65, le rapport à considérer devient:

$$\log [Al_2(OH)_2^{4+}] / [Al(OH)_2^+] = 10,9 - 2.pH - pAl$$

la contribution du dimère devient négligeable devant celle du dihydroxo complexe pour $pAl > 2,6$ à pH= 4,65 (ce qui correspond au rapport le plus élevé possible).

Pour un pH supérieur, le dimère est encore moins stable par rapport aux hydroxo-complexes $Al(OH)_2^+$ et $Al(OH)_3_{aq.}$, et donc n'est présent qu'en quantité négligeable.

Un problème similaire se pose pour les deux autres espèces polymères de l'aluminium $Al_3(OH)_4^{5+}$ et $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$. Les logarithmes des constantes d'équilibre de complexation sont respectivement de -13,9 et -98,7. Pour un pH inférieur à 4,65, on peut écrire:

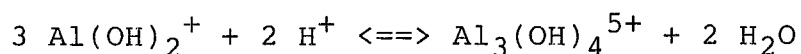
$\log [Al_3(OH)_4^{5+}] / [Al^{3+}] = -13,9 + 4.pH - 2.pAl$; la concentration en trimère est négligeable devant celle de l'aluminium "libre" pour $pAl > 2,8$ à pH 4,65; ce qui est le cas pour toutes les pluies collectées.

De même:

$\log [Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}] / [Al^{3+}] = -98,7 + 32.pH - 12.pAl$; la concentration en ce polymère est négligeable devant celle en aluminium "libre" pour une valeur du logarithme inférieure à -2 car il y a 13 atomes d'aluminium par mole de polymère. Soit à pH 4,65: $pAl > 4,3$, ce qui est vérifié pour toutes les pluies dans

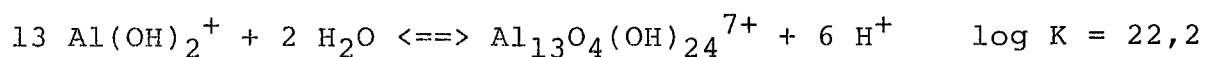
ce cas.

Pour un pH supérieur à 4,65, c'est à la concentration en dihydroxo complexe qu'il faut comparer ces polymères. On a alors pour le trimère:

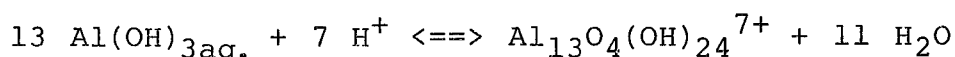


Comme les protons H^+ se situent à gauche dans l'équilibre chimique, la formation du trimère sera défavorisée par élévation de pH, et par conséquent la condition vérifiée à $\text{pH}=4,65$ pour Al^{3+} est aussi suffisante pour Al(OH)_2^+ , et le sera également vis à vis de Al(OH)_3 . La formation du trimère est donc partout négligeable dans les pluies collectées à Cavallo.

Pour le polymère à treize atomes d'aluminium, nous avons:



où $\log [\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}] / [\text{Al(OH)}_2^+] = 22,2 + 6.\text{pH} - 12.\text{pAl}$; soit pour une valeur inférieure à -2 à $\text{pH}=5,7$: $\text{pAl} > 4,9$. Pour des pH supérieurs, c'est avec $\text{Al(OH)}_{3\text{aq}}$ qu'il faudra étudier l'équilibre de complexation:



De la même façon que pour le trimère, ce polymère est déstabilisé devant Al(OH)_3 par élévation du pH. La condition $\text{pAl} > 4,9$ est donc suffisante dans tous les cas pour que la proportion de ce polymère ne dépasse pas 10% en solution. On peut néanmoins constater que la stabilité de ce polymère augmente vis-à-vis des autres espèces de l'aluminium lorsque le pH augmente jusqu'à 5,7 et qu'il est toujours plus stable que les assemblages de dimère et trimère. Cela traduit bien la tendance de l'aluminium à précipiter à pH non acide (Stumm et Morgan, 1981).

Il est clair qu'une augmentation de pH favorise les hydroxo-

complexes vis-à-vis des carbonates et des fluorures. Lorsque le pH atteint 5,7, domaine où commencent à apparaître des concentrations en carbonate non négligeables, les carbonates d'aluminium se trouveront toujours en quantités très inférieures à celles d'hydroxydes:

$$\log [\text{AlCO}_3^+]/[\text{Al(OH)}_{3\text{aq.}}] = 23,4 - \text{pCO}_3^{2-} - 3.\text{pH} \ll -1$$

On peut donc conclure de ces calculs que:

$$\text{si } \text{pH} \ll 4,65 \text{ alors } [\text{Al}] = [\text{Al}^{3+}];$$

$$\text{si } 4,65 \ll \text{pH} \ll 5,7 \text{ alors } [\text{Al}] = [\text{Al(OH)}_2^+] \text{ et } [\text{Al}^{3+}] = [\text{Al}] \cdot [\text{H}^+]^2 / K_1 K_2;$$

$$\text{si } 5,7 \ll \text{pH} \text{ alors } [\text{Al}] = [\text{Al(OH)}_{3\text{aq.}}] \text{ et } [\text{Al}^{3+}] = [\text{Al}][\text{H}^+]^3 / K_1 K_2 K_3.$$

Quelques pluies ont des pH proches des bornes 4,65 et 5,7. Il faut donc pour celles-ci procéder à un calcul complet où la concentration d'aluminium total est la somme des concentrations des deux espèces en équilibre.

A des pH voisins de 4,65: $\text{pAl}^{3+} = \text{pAl} + \log(K_1 K_2 / [\text{H}^+]^2 + 1)$ et autour de pH 5,7: $\text{pAl}^{3+} = \text{pAl} + 2.\text{pH} + \log K_1 K_2 + \log(K_3 / [\text{H}^+] + 1)$. Le tableau 18 donne la concentration en Al^{3+} calculée pour toutes les pluies échantillonnées.

c) Spéciation du silicium

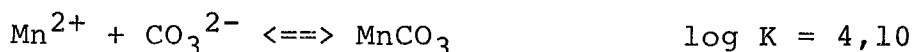
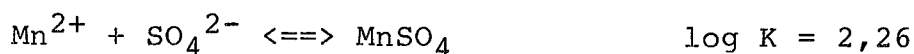
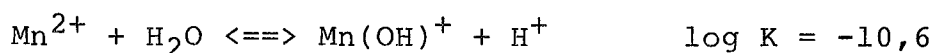
Le silicium se trouve en solution sous forme d'acide silicique Si(OH)_4 , les composés du calcium et du magnésium CaH_2SiO_4 et MgH_2SiO_4 se trouvant en quantités négligeables.

d) Spéciation du manganèse

Le manganèse donne lieu à deux types de spéciation: une spéciation par complexation et une spéciation oxydo-réductrice; on peut trouver en effet à l'équilibre le manganèse à l'état

d'oxydation II ou IV (Gélosso et Faucherre in Pascal).

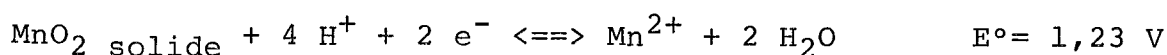
Les différents complexes que peut former le manganèse II sont (Turner et al., 1981):



Il est clair qu'avec de telles constantes de formation, aucun complexe de ce type ne peut se trouver en équilibre dans des proportions notables dans nos pluies.

Nous n'avons malheureusement pas pu trouver de données sur la spéciation du manganèse IV en solution, bien que Gélosso et Faucherre (in Pascal) signalent des formes solubles de MnO_2 et de $\text{Mn}(\text{OH})_4$, ainsi d'ailleurs que toute une série de composés aux degrés d'oxydation intermédiaires comme $\text{MnO}(\text{OH})$ par exemple.

Le passage du manganèse II au manganèse IV est décrit par la réaction d'équilibre rédox suivante:



Le potentiel d'une solution contenant du manganèse II au contact du dioxyde s'écrit donc (en volt):

$$E = 1,23 + 0,0295 \cdot \text{pMn}^{2+} - 0,118 \text{ pH}$$

Or il semblerait que le manganèse soit en équilibre avec le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ dans les eaux naturelles (Stumm et Morgan, 1981).

Le potentiel de l'oxygène est (en volt):

$$E = 1,23 - 0,059 \text{ pH} + 0,0147 \log P_{\text{O}_2}$$

Or $P_{\text{O}_2} = 0,2$ pour une goutte d'eau saturée en oxygène. D'où:

$E = 1,22 - 0,059 \text{ pH}$. Comme il y a équilibre entre l'oxygène et le manganèse, ces deux potentiels sont égaux, d'où l'on déduit:

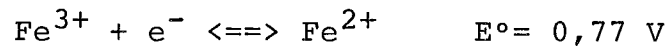
$$\text{pMn}^{2+} = -0,3 + 2 \cdot \text{pH}$$

On peut constater (tableau 18) que pMn est toujours

inférieur à $-0,3 + 2 \cdot \text{pH}$, ce qui implique, soit que le manganèse n'est pas en équilibre d'oxydo-réduction avec l'oxygène, soit qu'il est solubilisé sous un degré d'oxydation égal à 4.

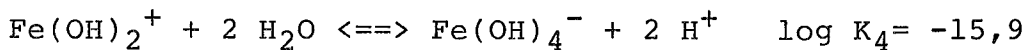
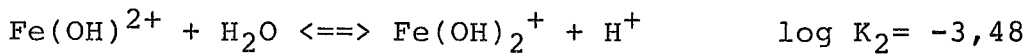
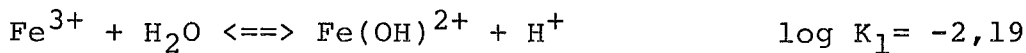
e) Spéciation du fer

De la même façon que le manganèse, le fer peut se trouver, en solution aqueuse, dans les deux états d'oxydation II et III suivant l'équilibre:

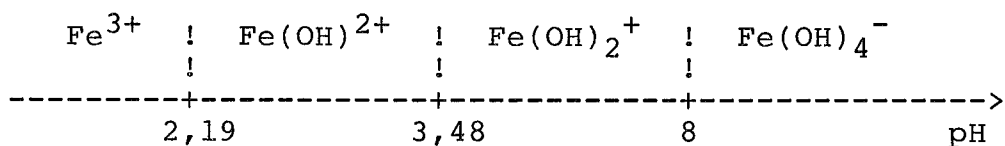


Nous allons tout d'abord examiner la spéciation du fer au degré d'oxydation III.

Les complexes formés par le fer sont essentiellement des hydroxo-complexes (Turner et al., 1981; Stumm et Morgan, 1981) suivant les réactions successives suivantes:

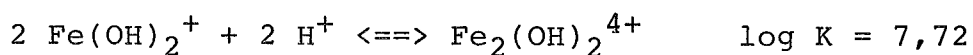


La formation de l'entité $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{aq.}$ à pH 6,33 est mise en doute par Stumm et Morgan (1981). Nous pouvons donc présenter un diagramme de prédominance des espèces ferriques:



Il est clair que seul le complexe $\text{Fe}(\text{OH})_2^{+}$ est présent en quantité notable dans les pluies échantillonnées dont le pH varie entre 4 et 7.

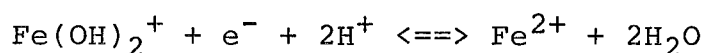
Calculons maintenant la concentration du dimère $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ qui se forme suivant l'équation:



On a: $\log [\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}]/[\text{Fe}(\text{OH})_2^+] = 7,72 - 2.\text{pH} - \text{pFe}(\text{OH})_2^+$

A $\text{pH}=4$, cas le plus favorable pour la formation du dimère, le logarithme du rapport est égal à $-0,28 - \text{pFe}(\text{OH})_2^+$, ce qui indique une quantité de dimère négligeable.

Ainsi la concentration en fer III est-elle égale à la concentration en dihydroxo-complexe du fer III. La comparaison avec la quantité de fer II, sous forme de Fe^{2+} , aux conditions de pH rencontrées, devra donc se faire suivant l'équilibre d'oxydo-réduction:



La valeur E°' du potentiel standard de cette demi-réaction se calcule aisément à partir de la valeur du potentiel standard E° du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et des constantes K_1 et K_2 :

$$E^\circ' = E^\circ - 0,059 \log K_1 K_2$$

soit: $E^\circ' = 1,105$ V. Le potentiel d'oxydo-réduction fixé par ce couple est de:

$$E = 1,105 - 0,118.\text{pH} + 0,059.\log [\text{Fe}(\text{OH})_2^+]/[\text{Fe}^{2+}]$$

Pour un équilibre avec l'oxygène, suivant son potentiel irréversible ($E = 0,69 - 0,059.\text{pH}$), nous pouvons écrire l'égalité des potentiels d'oxydo-réduction pour ces deux couples, et nous obtenons l'égalité:

$$\log [\text{Fe}(\text{OH})_2^+]/[\text{Fe}^{2+}] = -7 + \text{pH}$$

et suivant le potentiel réversible:

$$\log [\text{Fe}(\text{OH})_2^+]/[\text{Fe}^{2+}] = 0,40 + \text{pH}$$

Or, Stumm et Morgan (1981) indiquent la réaction totale de l'oxygène sur le fer II en présence de manganèse. Si celle-ci est assez rapide, nous pouvons écrire pour toutes les pluies:

$$[\text{Fe}] = [\text{Fe}(\text{OH})_2^+]$$

f) Spéciation du cuivre, du zinc et du plomb

Le cuivre Cu^{2+} peut former des complexes avec les chlorures, les hydroxydes, les sulfates et les carbonates, avec des constantes de complexation dont les logarithmes valent respectivement 2,33; -8,00; 2,36 et 6,75 pour le complexe à un seul ligand (Turner et al., 1981) (nous rappelons que la constante des hydroxo-complexes est donnée par rapport à H^+). En général, ces complexes représentent moins de 5% de la concentration en élément cuivre sauf dans P186 où il y a 32% de chlorure, P286 avec 24% de carbonate et 7% d'hydroxo-complexe.

Le zinc ne peut donner de complexes en quantités significatives qu'avec les sulfates ($K_c = 2,36$), mais en quantité toujours inférieure à 2% sauf dans P186 où il peut y en avoir 3,6%.

Le plomb peut former des complexes avec les hydroxydes, les carbonates et les sulfates. Les valeurs des logarithmes des constantes de complexation sont respectivement de -7,71; 7,00 et 2,75 (Turner et al., 1981). Ne peuvent être présents à plus de 2% que: les sulfates dans P186 (8%), les carbonates dans P286 (34%) et P386 (6%), les hydroxydes dans P286 (9%) et P386 (6%).

g) Ligands organiques

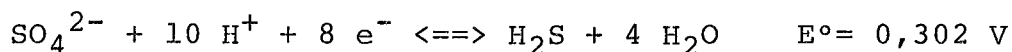
Nous n'avons pas étudié dans nos pluies la matière organique. Il est possible que les concentrations en produits organiques complexants en solution (par exemple en acides humiques) soient suffisantes pour perturber les équilibres minéraux cités dans les paragraphes précédents. Nous envisagerons donc cas par cas, si cela est nécessaire, la perturbation qu'ils peuvent apporter dans la description des équilibres ou des

réactions de précipitation et dissolution que nous établirons.

h) Spéciation du soufre: les sulfures

Il est intéressant pour la suite de ce travail d'avoir une idée de l'activité chimique des sulfures dans les eaux de pluie récoltées, car ils sont capables de former des sels très insolubles, par exemple PbS avec le plomb. Nous pouvons émettre l'hypothèse d'un équilibre entre le couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$ et l'oxygène dissous dans la goutte d'eau. Le potentiel "irréversible" de l'oxygène est:

$E = 0,69 - 0,059 \cdot \text{pH}$ (Stumm et Morgan, 1981; Garrels et Christ, 1965) alors que celui du couple sulfate/sulfure correspondant à la réaction (Stumm et Morgan, 1981):



est:

$$E = 0,302 + 0,00737 \log [\text{SO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{S}] - 0,0737 \cdot \text{pH}$$

En considérant l'égalité des deux potentiels et les constantes d'acidité de l'acide sulfhydrique $\text{pK}_1 = 7,04$ et $\text{pK}_2 = 11,96$, on obtient l'égalité:

$$\log [\text{SO}_4^{2-}]/[\text{S}^{2-}] = 71,6$$

Ainsi, pour une valeur moyenne $\text{pSO}_4^{2-} = 4$, nous obtiendrons $\text{pS}^{2-} = 75$, très insuffisante pour justifier à l'équilibre la formation de sulfures.

2) Formation de sels insolubles, équilibres de solubilité:

a) Eléments ne formant pas de sels insolubles

Les éléments qui ne forment pas de sels insolubles dans les

Dates	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													
18/04/86													
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		
Na	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
Mg	97.8%	99.3%	42.0%	16.1%	72.1%	98.0%	99.6%	95.4%	51.4%	43.0%	76.9%	88.3%	94.6%
Al	5.0%	9.0%	1.3%	.3%	.5%	< 3.1%	< 6.4%	3.1%	0.3%	0.5%	28.7%	32.5%	14.0%
Si	12.6%	---	4.1%	4.1%	21.6%	49.2%	64.8%	6.9%	1.6%	---	5.0%	17.5%	10.7%
P	<88.9%	---	21.1%	34.0%	37.6%	89.5%	95.7%	60.0%	49.2%	52.6%	---	<52.2%	<76.5%
S	---	99.7%	99.3%	97.6%	99.2%	99.8%	99.9%	---	99.1%	98.4%	99.2%	99.7%	99.8%
Cl	---	99.9%	99.9%	99.6%	100.0%	100.0%	100.0%	---	99.1%	98.6%	98.8%	99.9%	100.0%
K	95.4%	98.6%	41.8%	13.7%	49.0%	93.3%	71.7%	99.7%	96.9%	98.1%	97.8%	98.0%	99.6%
Ca	91.9%	99.3%	91.1%	83.5%	93.2%	<98.7%	82.6%	99.9%	95.0%	---	95.3%	98.1%	98.6%
Mn	<73.0%	72.3%	44.0%	34.8%	50.8%	<90.5%	<84.5%	77.7%	71.4%	56.0%	66.7%	86.0%	71.4%
Fe	18.8%	13.8%	<0.1%	.3%	1.6%	17.1%	17.6%	4.9%	.9%	1.4%	36.1%	36.0%	27.2%
Cu	<80.2%	81.9%	<9.4%	<14.8%	<36.2%	75.4%	<87.9%	39.5%	14.7%	<15.8%	34.1%	<70.8%	<82.4%
Zn	95.3%	98.4%	17.8%	26.7%	92.2%	99.0%	82.9%	99.9%	76.4%	29.8%	81.1%	90.0%	94.1%
Pb	<29.1%	94.6%	5.9%	<10.4%	<43.5%	95.4%	<95.3%	18.8%	<15.3%	13.9%	53.6%	63.9%	86.3%

Tableau 19: Solubilité des éléments.

domaines de concentration rencontrés sont le sodium, le chlore et le potassium. Cette propriété est bien vérifiée pour le chlore et le sodium, solubles à plus de 98% dans tous les cas (tableau 19), mais pas pour le potassium qui peut n'être soluble qu'à 13% (P386). Cet élément n'est donc pas en équilibre de solubilité avec l'eau de pluie.

b) Combinaisons avec les sulfates

Les éléments susceptibles de donner des sulfates insolubles sont le calcium et le plomb dont les antilogarithmes des produits de solubilité pK_s sont respectivement de 5,92 et 7,79 (Meites, 1963). La lecture du tableau 18 (en effectuant la somme $pS+pCa$ et $pS+pPb$) indique clairement que ces produits de solubilité ne sont jamais atteints. Ainsi le soufre, que l'on suppose présent sous forme de sulfate, fait-il partie des éléments toujours solubles, affirmation confirmée par la solubilité à plus de 98% de cet élément dans les pluies.

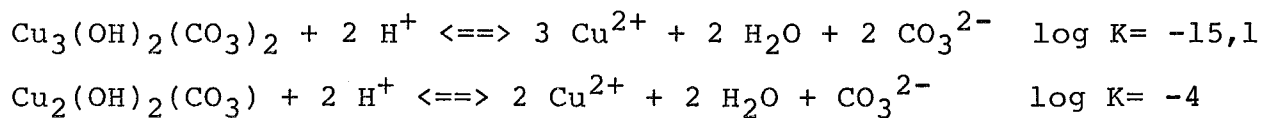
c) Combinaison avec les carbonates

Les carbonates CO_3^{2-} peuvent donner des sels insolubles avec le magnésium, le calcium, le manganèse, le zinc et le plomb, de pK_s respectifs de 5,0; 8,32; 10,74; 10,84 et 13,48 (Meites, 1963), mais ces produits de solubilité ne sont jamais atteints dans nos pluies. Il en est de même pour les carbonates mixtes de magnésium et de calcium, de la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$, $pK_s = 16,7$) à tous les composés intermédiaires $Ca_{(1-x)}Mg_x(CO_3)$ (Stumm et Morgan, 1981).

d) Hydroxy-carbonates

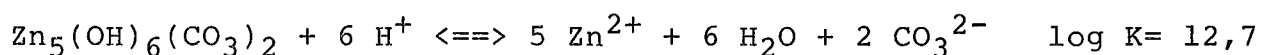
Le magnésium, le cuivre et le zinc peuvent donner des

hydroxy-carbonates très insolubles. Il s'agit de l'hydromagnésite $Mg_4(CO_3)_3(OH)_2 \cdot 3H_2O$, de l'azurite $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$, de la malachite $Cu_2(OH)_2CO_3$ et de l'hydrozincite $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$. Le produit de solubilité pK_s de l'hydromagnésite égal à 29,5 n'autorise pas sa présence à l'équilibre dans les pluies collectées en Corse. Le calcul des constantes d'équilibre de solubilisation de l'azurite et de la malachite à partir des données de la littérature (Shindler, 1967) donne:



Pour l'azurite, la concentration maximum admissible de cuivre est telle que: $pCu^{2+} = 1/3 (15,1 + 2 \cdot pH - 2 \cdot pCO_3^{2-})$ et pour la malachite: $pCu^{2+} = 1/2 (4 + 2 \cdot pH - pCO_3^{2-})$. Les conditions les plus contraignantes rencontrées dans nos pluies sont, vis-à-vis de ces espèces, $pH = 7$ et $pCO_3^{2-} = 7$; les valeurs minimales obtenues pour pCu^{2+} sont alors respectivement de 5,03 et 5,5; valeurs toujours inférieures aux valeurs pCu rencontrées dans nos pluies.

De la même façon, nous avons calculé l'équilibre de solubilité de l'hydrozincite:



La quantité maximum de zinc en solution est: $pZn^{2+} = 1/5 (-12,7 + 6 \cdot pH - 2 \cdot pCO_3^{2-})$. A $pH = 7$ et $pCO_3^{2-} = 7$, la quantité maximale en solution est: $pZn^{2+} = 3$. La quantité de zinc soluble mesurée dans nos pluies est toujours largement inférieure à cette valeur.

e) Combinaison avec les phosphates

Les éléments susceptibles de former des phosphates insolubles sont principalement l'aluminium précipitant sous forme

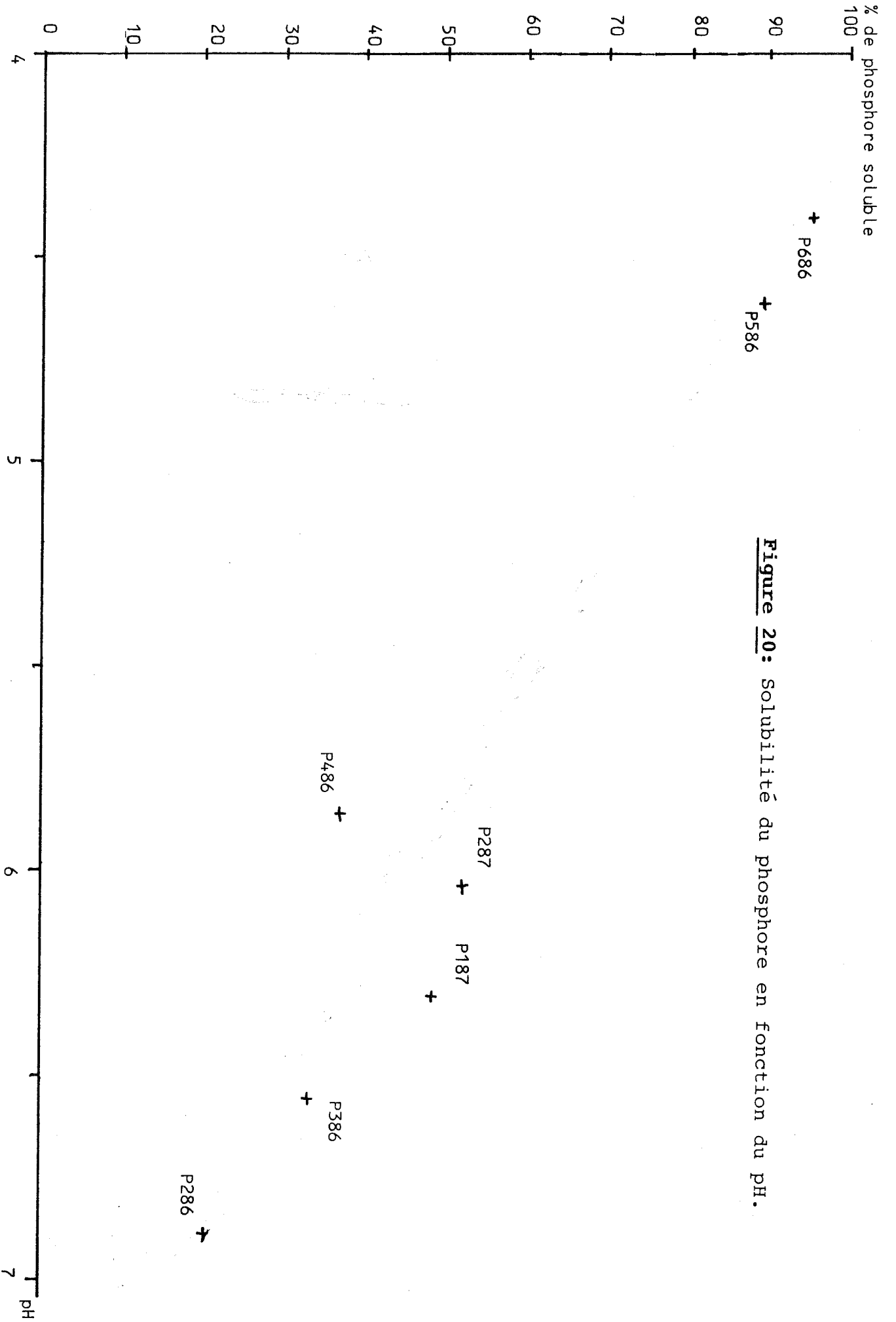
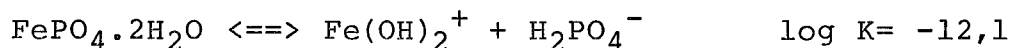


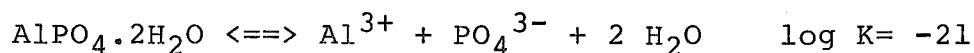
Figure 20: Solubilité du phosphore en fonction du pH.

de variscite $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et le fer sous forme de strengite $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, les autres éléments analysés n'atteignant pas à l'évidence les produits de solubilité, compte tenu des concentrations en anions phosphate toujours inférieures à 10^{-12} M. Nous avons calculé, à partir des valeurs de Stumm et Morgan (1981):



La valeur maximale de fer soluble vis-à-vis de la strengite s'écrit alors: $\text{pFe}(\text{OH})_2^+ = \text{pFe} = 12,1 - \text{pH}_2\text{PO}_4^-$. Or nous avons toujours $\text{pH}_2\text{PO}_4^- > 6$ dans les pluies corses, ce qui donne une limite inférieure de 6,1 pour pFe, vérifiée pour toutes les pluies.

De la même façon pour l'aluminium:



Ce produit de solubilité n'est jamais atteint dans nos pluies.

Ainsi les phosphates ne sont responsables d'aucune formation de sels insolubles. A l'équilibre, l'élément phosphore devrait être toujours soluble, ce qui n'est pas vérifié dans nos pluies où nous pouvons constater une variation de solubilité en fonction du pH (figure 20).

f) Combinaison avec les hydroxydes et formation d'oxydes hydratés

Le magnésium, le calcium, le zinc et le plomb sont à des concentrations trop faibles et les pluies sont à des pH trop bas pour former de manière stable des précipités d'hydroxydes ou d'oxydes hydratés. En revanche, la très grande stabilité des hydroxydes et oxydes hydratés d'aluminium et de fer permet d'envisager leur présence à l'équilibre dans les pluies

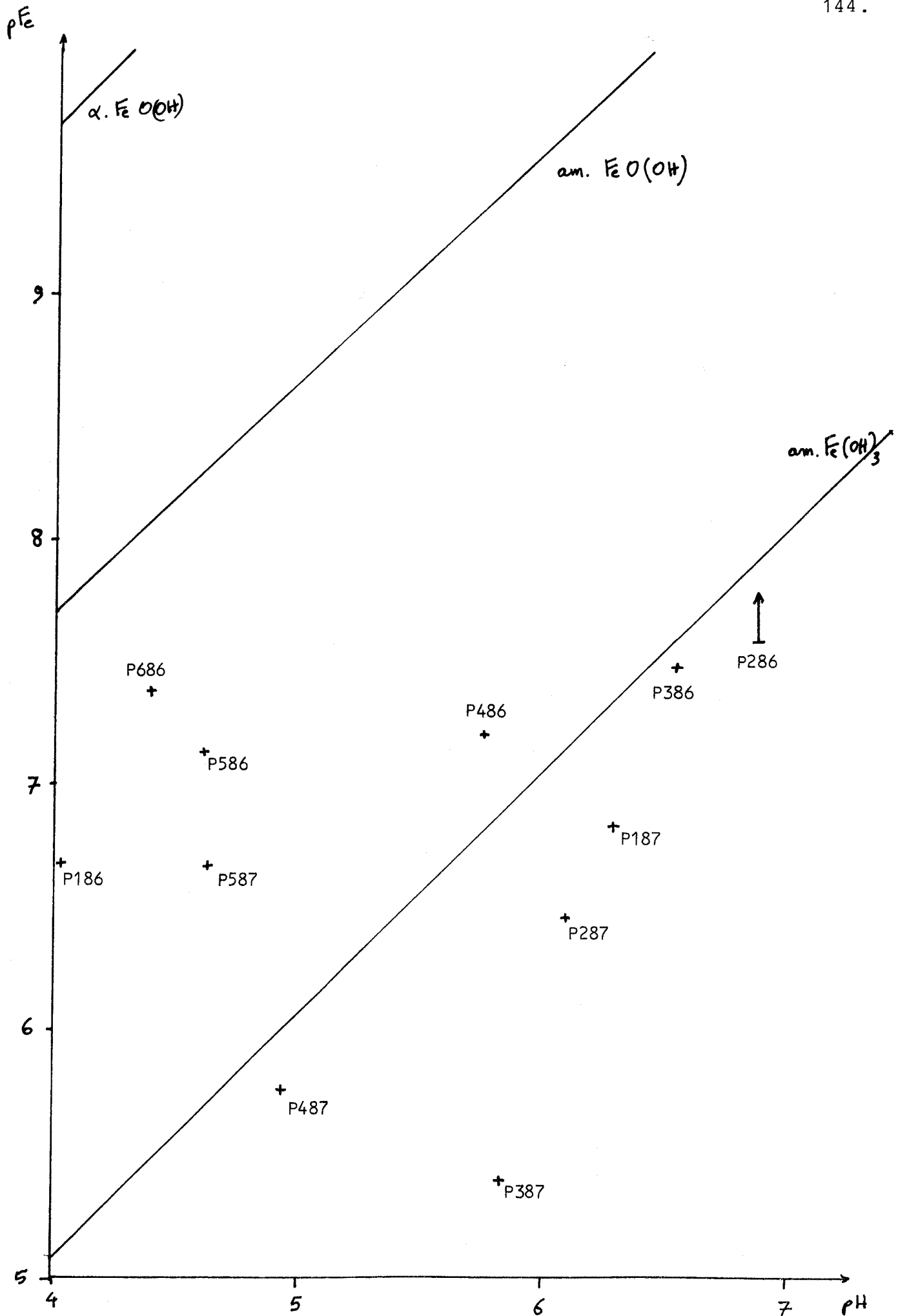
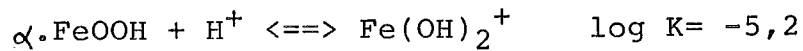
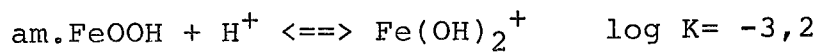
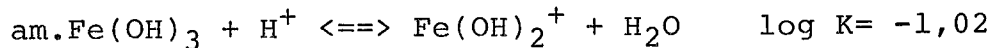


Figure 21: pFe en fonction du pH des pluies.

collectées.

Tout le fer en solution est à l'état de complexe dihydroxoferIII (voir le paragraphe sur la spéciation); nous pourrions ainsi écrire la réaction de précipitation entre cette espèce et une molécule d'eau pour donner, soit un hydroxyde amorphe am.Fe(OH)_3 , soit un oxyde hydraté amorphe am.FeOOH (am.goethite), soit de l' α -goethite $\alpha.\text{FeOOH}$:



Dans tous les cas, la concentration en fer à l'équilibre de solubilité avec un solide donné s'exprime par: $\text{pFe} = \text{pK} + \text{pH}$.

Nous avons porté sur la figure 21 la valeur de pFe en fonction du pH . L'équilibre du fer en solution est matérialisé pour les trois solides am.hydroxyde, am.goethite et α -goethite par les trois droites d'équations respectives $\text{pFe} = 1,02 + \text{pH}$, $\text{pFe} = 3,2 + \text{pH}$, $\text{pFe} = 5,2 + \text{pH}$; un point situé en dessous d'une de ces droites indique alors une sursaturation par rapport au solide associé. La pluie P387 à $\text{pH} = 5,84$ et $\text{pFe} = 5,39$ est largement sursaturée en fer soluble, associé à un fort pourcentage de fer dissous (tableau 19). Une telle situation peut s'expliquer par la formation de colloïdes qui sont passés à travers le filtre employé pour séparer les phases soluble et insoluble. En revanche, les pluies de $\text{pH} > 5,5$ semblent se trouver en équilibre avec l'hydroxyde ferrique amorphe, montrant ainsi la présence de cette espèce à la surface des particules minérales incluses dans la goutte d'eau, comme le souligne Jenne (1968) dans une étude menée sur les sols. D'autre part, pour des pluies plus acides, les points s'éloignent vers le haut de la courbe d'équilibre

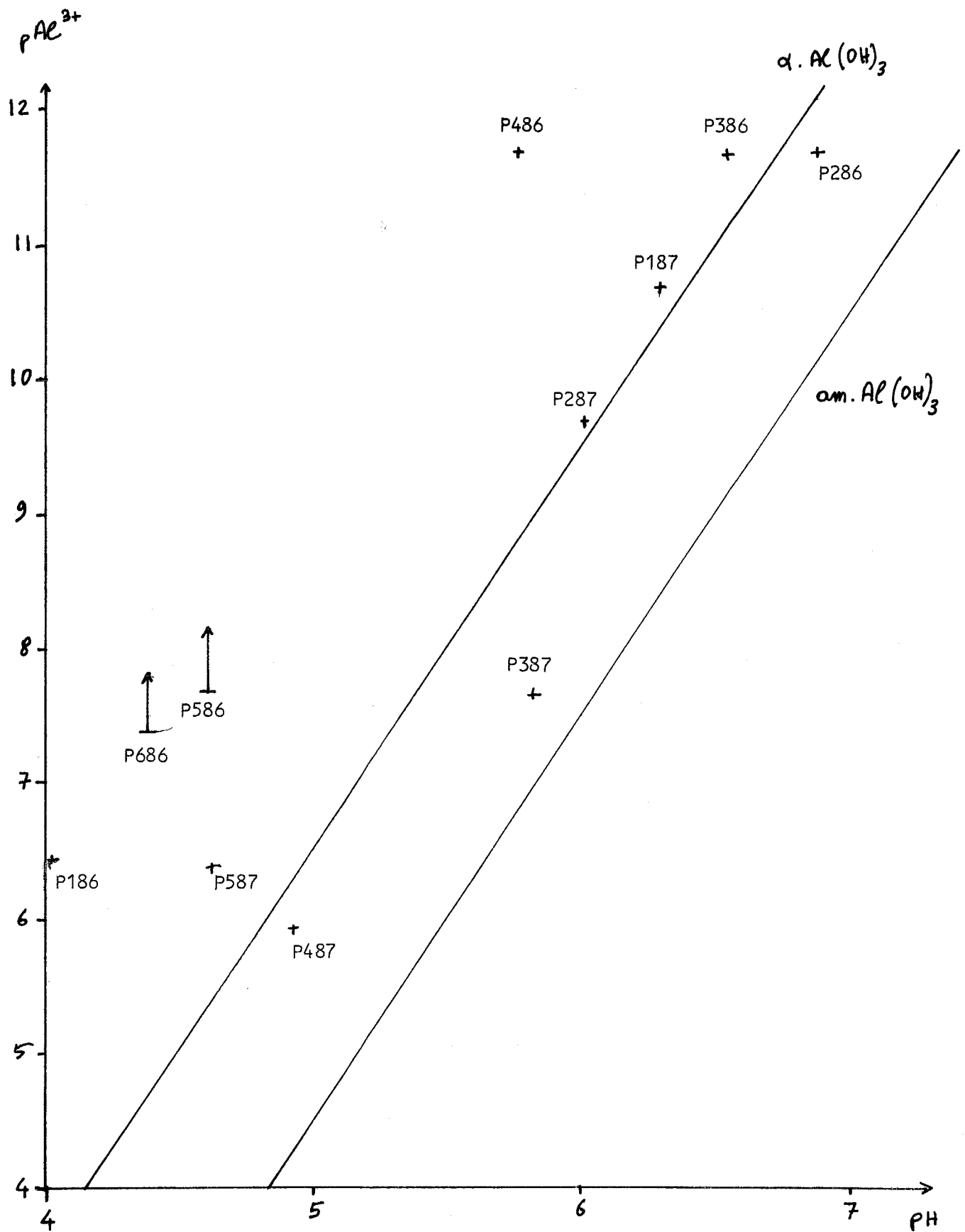
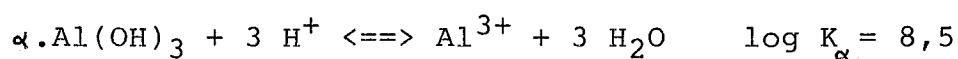
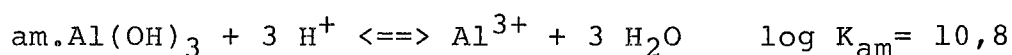


Figure 22: pAl^{3+} en fonction du pH des pluies.

entre le fer et son hydroxyde, afin que p_{Fe} reste inférieur à des valeurs comprises entre 6,6 et 7,2. La grande stabilité de la goethite fait que celle-ci ne semble jouer aucun rôle dans la solubilité du fer.

Pour l'aluminium, le mode de traitement choisi sera légèrement différent car cet élément se trouve sous trois formes différentes dans le domaine de pH couvert par les pluies. Nous utiliserons donc les valeurs de Al^{3+} calculées dans l'étude de la spéciation de cet élément, et nous calculerons les équilibres:



Nous avons reporté sur la figure 22 la valeur de pAl^{3+} en fonction du pH pour toutes les pluies, ainsi que les droites d'équations $-10,8+3pH$ et $-8,5+3pH$ matérialisant les équilibres entre, respectivement, les hydroxydes amorphes et cristallins α . La majorité des pluies semble montrer un équilibre entre $\alpha.Al(OH)_3$ et Al^{3+} , sauf P186, P486, P586 et P686 qui sont sous-saturées par rapport à cet équilibre et P387 largement sursaturée par rapport à l'hydroxyde α , tout en restant sous-saturé par rapport à l'hydroxyde amorphe. Il n'y a pas, contrairement au fer, de limitation à la solubilité de l'aluminium par manque d'hydroxyde; cela est sans doute dû à la fois à l'abondance plus grande de l'aluminium et à sa solubilité plus faible que le fer.

Le manganèse au degré d'oxydation IV forme également l'oxyde MnO_2 insoluble. Nous n'avons malheureusement pas trouvé, dans la littérature, de données quantitatives sur la solubilité du manganèse IV. Gélosio et Faucherre (in Pascal) signalent cependant une certaine solubilité de MnO_2 et l'existence d'hydrates solubles de cet oxyde, ainsi qu'une certaine stabilité de formes

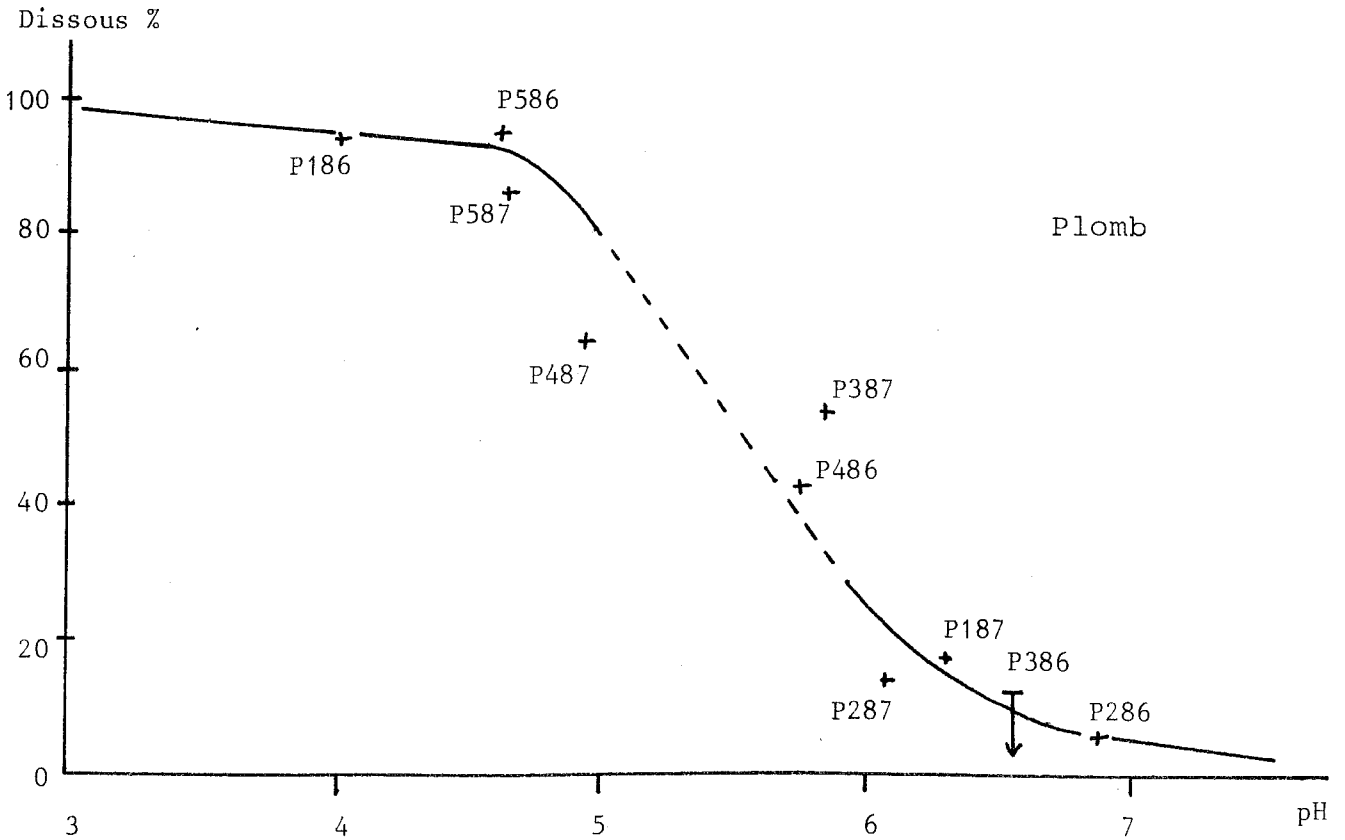
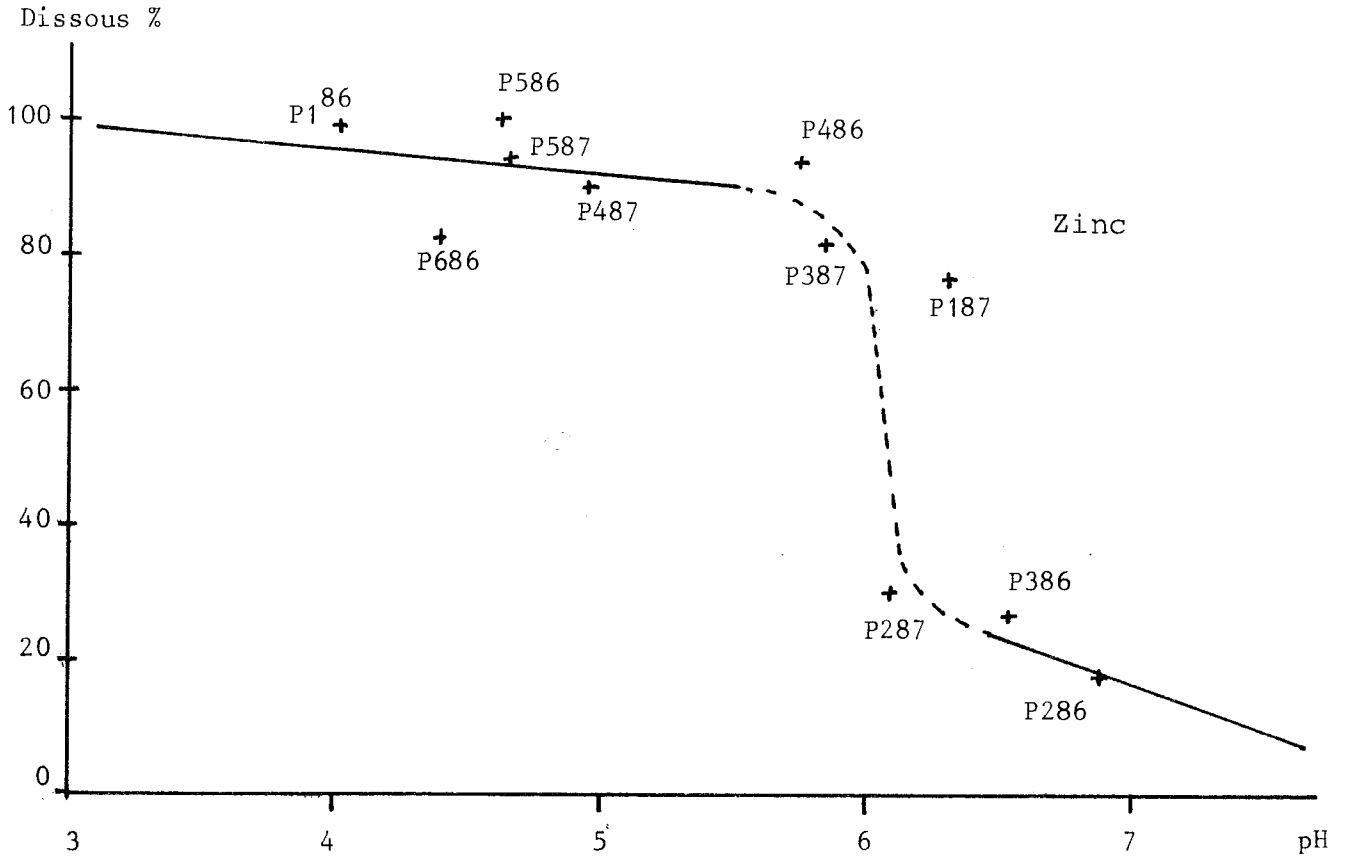


Figure 23: pourcentage de plomb et de zinc soluble en fonction du pH.

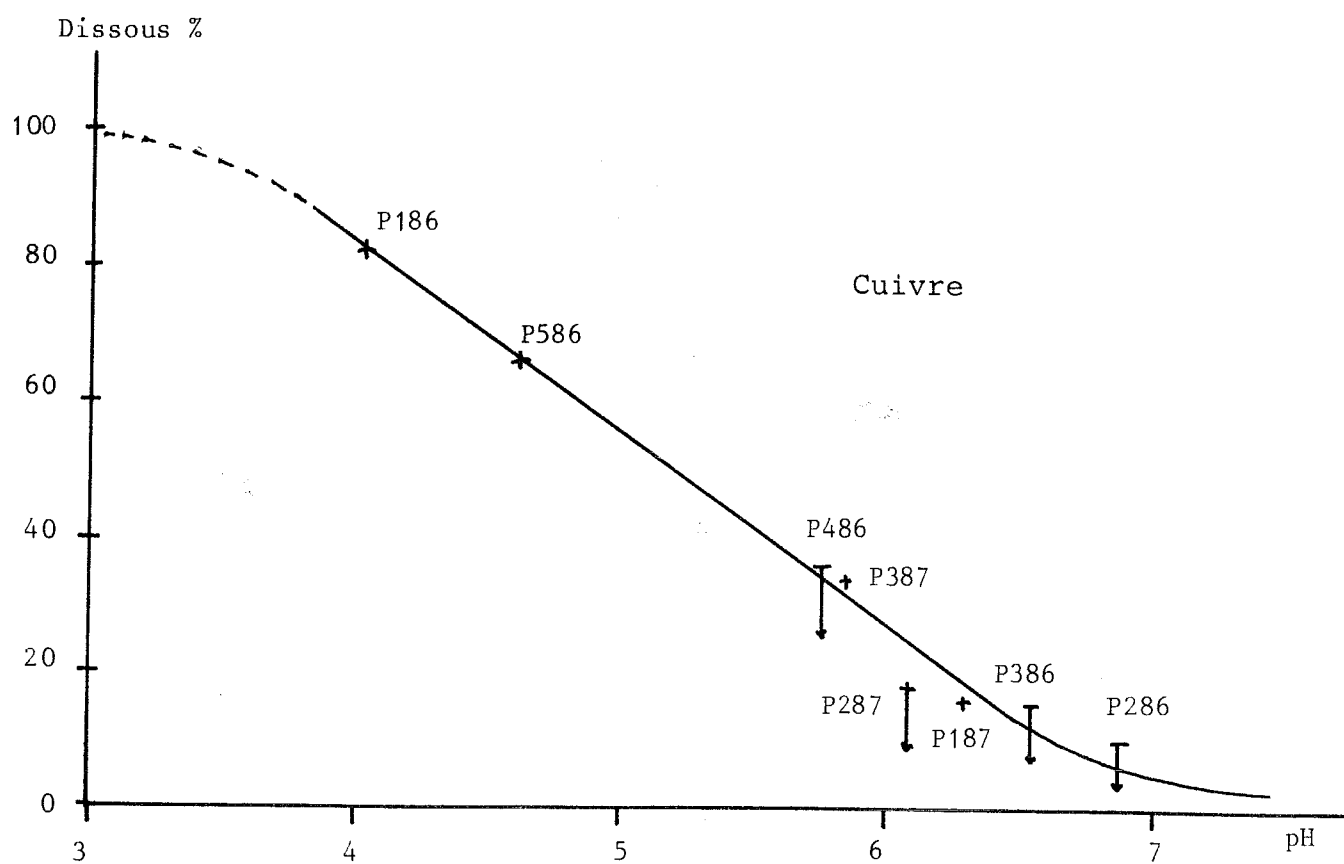


Figure 23 (suite): pourcentage de cuivre soluble en fonction du pH.

solubles à l'état d'hydroxydes du manganèse au degré d'oxydation III.

3/ Phénomènes d'adsorption-désorption

Toutes les espèces chimiques dans une solution au contact d'une surface solide sont sujettes à des phénomènes d'adsorption sur celle-ci. Cependant, ce phénomène est particulièrement marqué pour le cuivre, le zinc et le plomb sur des oxydes hydratés ou des hydroxydes métalliques, d'aluminium, de fer ou de manganèse par exemple (Jenne, 1968). La solubilité des espèces adsorbées est alors contrôlée par la compétition entre l'équilibre d'adsorption du métal et l'équilibre d'adsorption de H^+ , cette dernière réaction pouvant aussi être interprétée comme un équilibre acido-basique entre l'adsorbant et la solution.

Ces réactions d'adsorption/désorption sur des supports divers ont été largement étudiées dans la littérature, tant du point de vue théorique (Davis et al., 1978; Davis et Leckie, 1978; Benjamin et Leckie, 1981) que du point de vue expérimental (Hohl et Stumm, 1976; Schultz et al., 1987). Nous disposons ainsi de données quantitatives que nous allons comparer à nos propres mesures.

Une manière commode de mettre en évidence un tel équilibre est de faire figurer le pourcentage de métal en solution en fonction du pH. Nous voyons sur la figure 23 une telle représentation pour le cuivre, le zinc (Losno et al., 1988) et le plomb. La forme de ces trois courbes correspond parfaitement à un équilibre d'adsorption-désorption, présentant un saut de solubilité à des pH caractéristiques de chaque élément. Les courbes du zinc et du plomb sont similaires, aussi bien dans leur

forme (avec une pente de rupture plus forte pour le zinc que pour le plomb) que dans leur pH de transition (respectivement égal à 6,1 et 5,6), à celles publiées dans la littérature respectivement par Schultz et al. (1987) et Hohl et Stumm (1976). Ces auteurs ont étudié l'adsorption de zinc et de plomb sur des hydroxydes métalliques dans des conditions expérimentales de laboratoire parfaitement contrôlées.

Ainsi, il nous est possible de constater que d'éventuels complexants organiques ne jouent qu'un rôle mineur dans cette partition soluble/insoluble du zinc et du plomb.

Le cas du cuivre est moins clair car, d'une part nous ne disposons pas de données quantitatives au sujet de l'adsorption de ce métal sur des hydroxydes, et d'autre part la gamme de pH couverte par nos pluies n'est pas assez étendue pour montrer éventuellement une solubilité totale du cuivre vers pH=3. Nous pouvons cependant raisonnablement penser, comme l'écrit Jenne (1968), que c'est l'adsorption qui est responsable de la courbe de solubilité du cuivre obtenue.

II) MECANISMES DE DISSOLUTION:

Nous venons de voir que, dans certains cas, l'hypothèse d'un état d'équilibre chimique n'était pas satisfaisante pour expliquer la partition soluble/insoluble des éléments dans les pluies. Nous avons donc maintenant besoin de comprendre les phénomènes chimiques responsables de la dissolution des éléments et de connaître la vitesse à laquelle ils se déroulent. Pour cela, il nous faut décrire comment l'élément étudié passe en solution dans la goutte d'eau de pluie, et de quelle manière l'état chimique dans lequel se trouve cet élément lors de son incorporation dans la goutte d'eau influence sa solubilité.

1/ Eléments toujours solubles: le sodium, le soufre, le chlore et le calcium.

Le sodium et le chlore sont incorporés dans la goutte d'eau essentiellement sous forme de chlorure de sodium marin qui est rapidement soluble dans l'eau. L'aérosol crustal est aussi une source secondaire de sodium, celui-ci étant alors prisonnier d'un réseau cristallin. Cependant la très grande mobilité de cet ion dans les solides (Stumm et Morgan, 1981) lui permet de passer rapidement en solution, comme le confirment les mesures cinétiques de dissolution de l'albite par Wollast et Chou (1985). Le chlore peut aussi provenir de la dissolution dans l'eau de chlorure d'hydrogène HCl, et ainsi être apporté directement sous forme de chlorure en solution.

Le cas du soufre est similaire à celui du chlore, car une partie de celui-ci provient de la redissolution du sulfate

contenu dans l'aérosol de sels de mer, et une autre partie provient, soit de l'incorporation directe d'acide sulfurique liquide ou gazeux, soit de l'oxydation dans la goutte d'eau du dioxyde de soufre qui s'y est dissous.

Le calcium possède une source marine, toujours soluble, et une source crustale. Il se trouve cependant en large excès par rapport à notre modèle de croûte, et donc probablement majoritairement sous forme de fines particules de calcite dont nous avons vu qu'elles étaient entièrement solubles dans les pluies collectées. La faible part de calcium insoluble que nous trouvons parfois (par exemple P386, tableau 19), peut résulter de la moins bonne solubilisation du calcium inclus dans les réseaux cristallins de silicates d'aluminium par exemple, ou bien d'une cinétique de dissolution de la calcite pas encore assez rapide.

2/ Solubilité du magnésium, du phosphore et du potassium:

D'après l'étude thermodynamique précédemment menée, ces trois éléments ne forment pas à l'équilibre de sels insolubles dans les échantillons collectés. Leur solubilité inférieure à 100% traduit donc des réactions de passage à l'état dissous qui sont lentes à l'échelle du temps de contact entre la goutte d'eau et le matériau solide qu'elle contient.

Contrairement au phosphore, le magnésium et le potassium ont tous les deux une part marine importante (tableau 12a). Compte tenu de la localisation du point de prélèvement, cette part marine est constituée d'embruns où ces deux éléments sont déjà à l'état dissous, et surtout de la redissolution d'aérosol marin composé de sels de mer rapidement solubles dans l'eau. Il n'est

	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
Dates	22/10/85	22/03/86	7/04/86	8/04/86	8/04/86	9/04/86	9/04/86	9/04/86	18/04/86	22/10/87	22/10/87	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
Na	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
Mg	38.0%	95.0%	22.2%	14.8%	45.5%	88.9%	94.8%	81.2%	28.4%	35.7%	68.9%	57.4%	51.8%
S	---	99.3%	99.3%	97.6%	99.0%	99.7%	99.9%	---	99.0%	98.3%	99.0%	99.6%	99.8%
Cl	---	99.4%	99.8%	99.6%	99.9%	99.9%	99.7%	---	97.8%	98.1%	94.6%	99.4%	99.4%
K	92.8%	91.8%	28.7%	12.6%	35.4%	226.1%	-6.7%	98.4%	96.2%	98.0%	97.3%	92.7%	99.3%
Ca	86.3%	97.3%	90.9%	83.5%	92.4%	---	12.3%	99.9%	94.9%	---	95.2%	97.7%	97.3%

Tableau 20: Solubilité de la part non marine de quelques éléments (part marine toujours soluble).

donc pas étonnant de retrouver, comme nous l'avons dit précédemment, toute la part marine de magnésium et de potassium solubles dans l'eau. Comme nous n'avons pas affaire à un état d'équilibre, nous pouvons retrancher les parts marines du magnésium et du potassium, uniquement présentes dans la phase soluble, pour faire ressortir plus vivement l'influence de l'origine de ces éléments sur la partition soluble-insoluble. Nous avons alors calculé (tableau 20) la solubilité des éléments choisis par rapport à la partie non marine.

a) Le magnésium

La solubilité du magnésium non marin varie entre 15% (P386) et 95% (P186 et P686). On constate que la part de magnésium insoluble dans l'eau de pluie augmente quand le pH de la pluie augmente; or cette variation de pH est fortement corrélée à l'origine des masses d'air précipitantes, et à la proportion de magnésium crustal, les pH étant les plus élevés pour des pluies issues de masses d'air en provenance des zones arides nord-africaines et riches en éléments crustaux. Par ailleurs, les fortes valeurs de solubilité du magnésium (P186, P586, P686 et P786) sont toutes obtenues pour des facteurs d'enrichissement crustaux élevés, entachés aussi d'une grande incertitude (tableaux 14a et 14b). La forte solubilité du magnésium mesurée dans ces cas peut donc avoir comme origine une mauvaise estimation de la part marine de cet élément, augmentant dans de grandes proportions l'incertitude sur sa part crustale.

b) Le potassium

Le potassium non marin ne semble pas obéir à des mécanismes aussi simples que le magnésium. En effet, si P286, P386 et P486

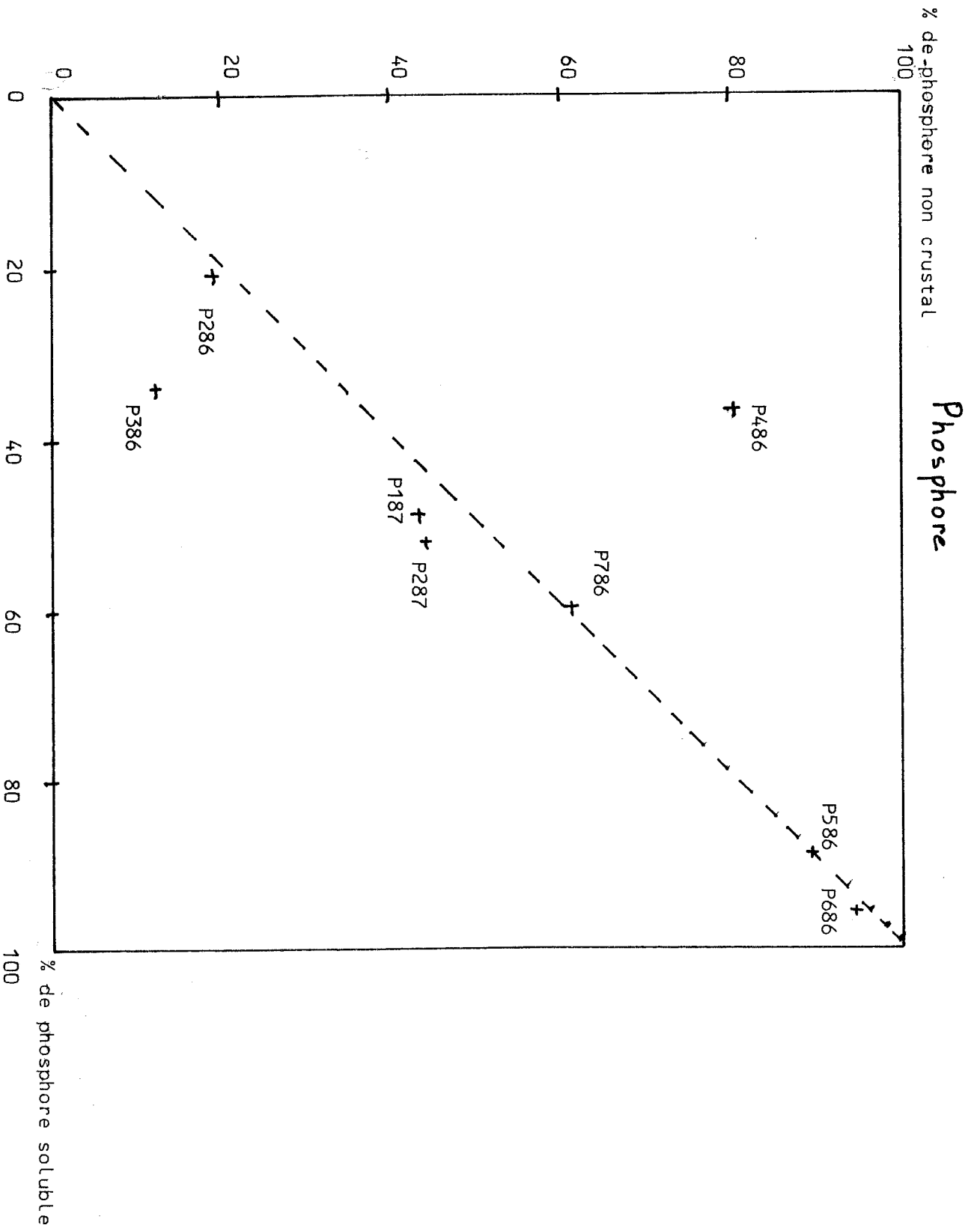


Figure 24: pourcentage de phosphore en excès en fonction du pourcentage de phosphore soluble

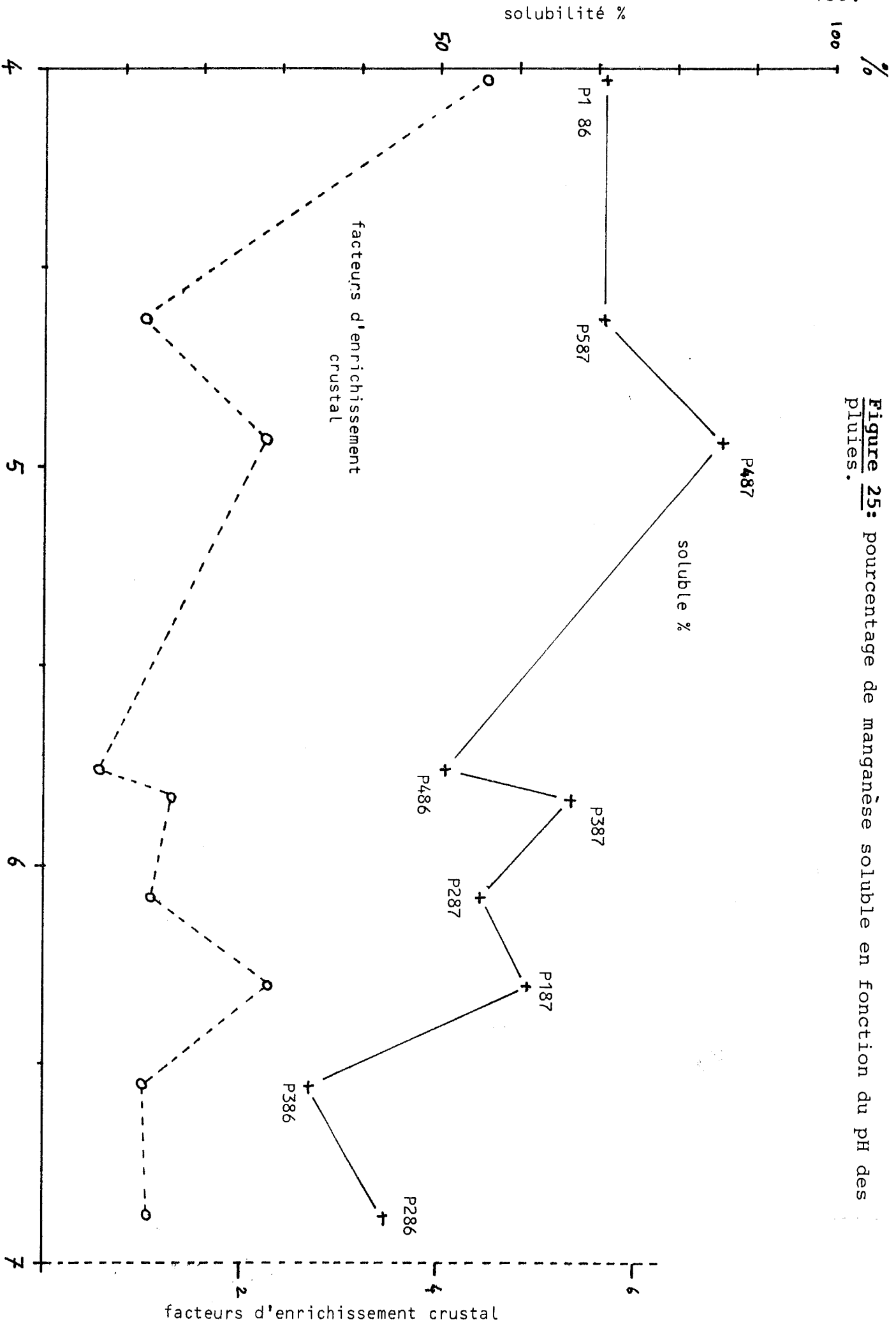
montrent une faible solubilité du potassium, il n'en est pas de même pour la série P187 à P587, où sa solubilité est très élevée, tout en ayant un facteur d'enrichissement crustal voisin de 1, voire inférieur. Il semblerait donc que la solubilité du potassium dépende largement du minéral dans lequel il se trouve inclus, sans que nous puissions maintenant aller plus loin dans cette interprétation.

c) Le phosphore

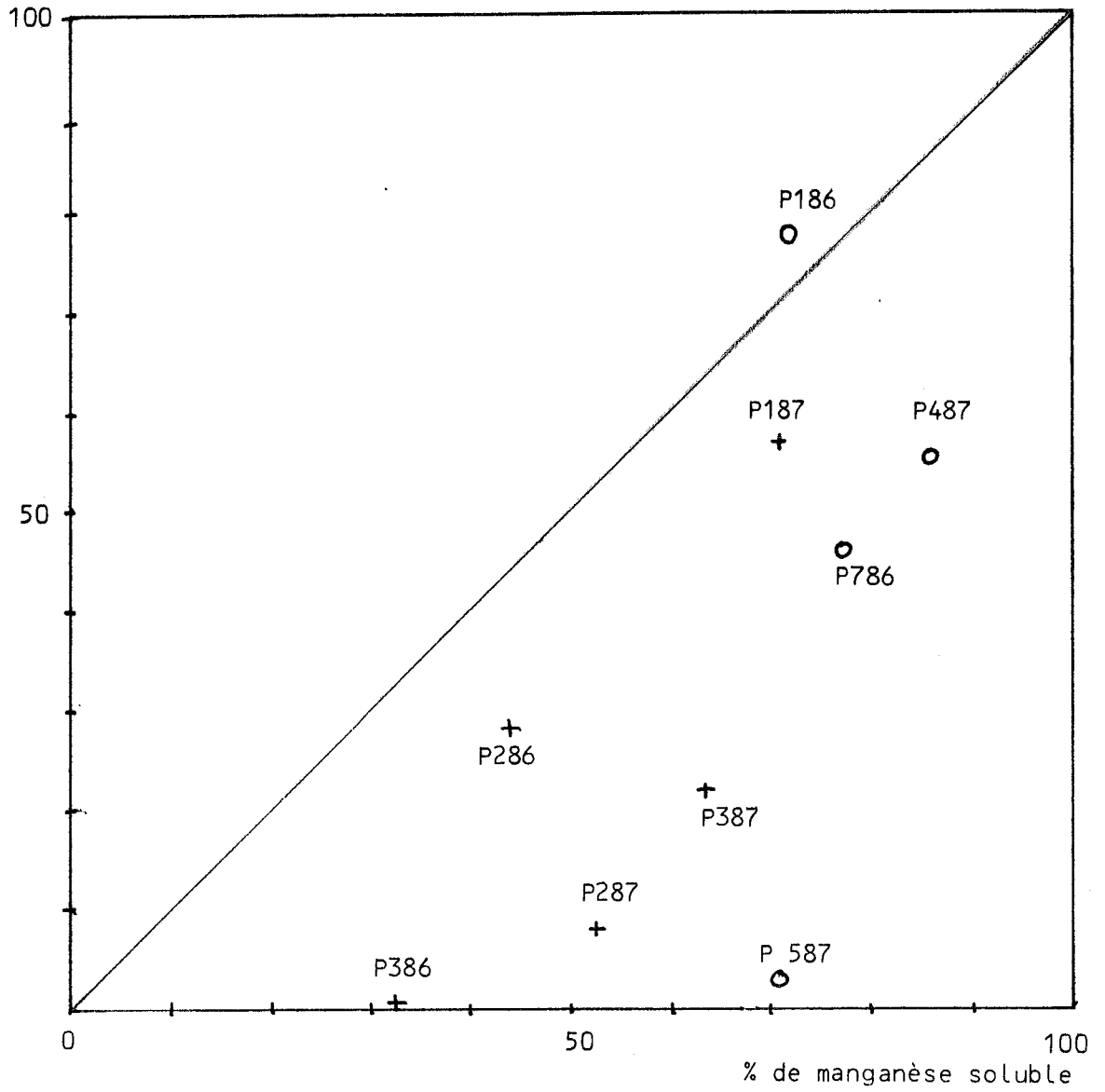
Le phosphore possède également une origine mixte, mais contrairement aux deux précédents éléments étudiés, les sources de phosphore atmosphérique sont essentiellement crustales et de pollution, comme en attestent les facteurs d'enrichissement marins et crustaux. Les pluies à large dominante crustale et à pH non acide comme P286, P386, P187 et P287 ont un facteur d'enrichissement crustal compris entre 1 et 2 et un phosphore peu soluble, et les autres un facteur d'enrichissement largement supérieur et un phosphore plus soluble (mises à part les pluies P387 à P587 qui sont en dessous du seuil d'analyse du phosphore soluble). Il peut alors être intéressant de comparer la part de phosphore insoluble à la part de phosphore crustal dans les pluies, ainsi que l'évolution de la solubilité du phosphore en fonction du pH.

Sur la figure 20, nous pouvons constater la décroissance de solubilité du phosphore en fonction de l'accroissement du pH, sans plus d'information. Nous avons alors reporté sur la figure 24 la fraction de phosphore non crustal (donc de pollution) en fonction de la fraction de phosphore soluble. Il apparaît sur cette figure une très nette corrélation entre ces deux fractions,

Figure 25: pourcentage de manganèse soluble en fonction du pH des pluies.



% de manganèse non crustal



o : pH compris entre 4 et 5
 + : pH supérieur à 5

Figure 26: pourcentage du manganèse non crustal (Mn en excès) en fonction du manganèse soluble.

séparant nettement un phosphore très soluble de pollution et un phosphore peu soluble, en général d'origine crustale. Le premier phosphore peut se trouver inclus dans de petites particules, ou éventuellement à leur surface lors d'une condensation d'une forme gazeuse du phosphore (par exemple une phosphine s'oxydant en phosphate en condensant sur une particule). A l'opposé, le phosphore crustal se trouve inclus à l'intérieur de particules crustales plus grosses et très peu solubles.

3/ Solubilité du manganèse:

Nous disposons malheureusement de peu d'arguments quantitatifs pour étudier la solubilité du manganèse dans nos pluies. Nous pouvons cependant comparer cet élément avec le phosphore, tous les deux ayant en commun leurs sources mixtes, à la fois crustale et anthropique. Ainsi, nous avons porté sur la figure 25 les variations de solubilité du manganèse en fonction du pH. L'examen de cette seule variation montre une décroissance de cette solubilité lorsque le pH augmente. On peut constater également une très forte corrélation entre cette courbe et la courbe des facteurs d'enrichissement crustaux en manganèse. Ainsi, la comparaison de ces deux courbes nous permet d'expliquer les importantes variations de solubilité du manganèse constatées dans un même domaine de pH par une forte influence de l'origine du manganèse sur sa solubilité.

La figure 26 montre la proportion de manganèse soluble en fonction de la proportion de manganèse non crustal. Il est clair, dans ce cas, que tout le manganèse non crustal paraît soluble, alors que seulement une plus faible partie du manganèse crustal l'est. Cette partie insoluble pouvant être, soit du manganèse

inclus dans un réseau cristallin d'alumino-silicate, soit un dépôt de dioxyde MnO_2 à la surface de particules solides en suspension (Jenne, 1968).

Cette conclusion sur la source anthropique est toutefois contraire aux résultats expérimentaux de Williams et al. (1988) donnant moins de 15% de manganèse de pollution soluble à pH=4. Cependant, il faut considérer, d'une part, que les concentrations utilisées dans la simulation de laboratoire sont bien supérieures à celles observées dans les pluies en Corse, et, d'autre part, que cette expérience s'est faite avec des échantillons sélectionnés de cendres, pas forcément représentatifs de l'aérosol de pollution moyen.

4/ Solubilité de l'aluminium, du silicium et du fer:

a) Le silicium

Le silicium est soluble, dans nos échantillons, dans des proportions variant de 4% à 60%, sous la forme d'acide silicique $Si(OH)_4$. Sa concentration en solution est toujours comprise, à deux exceptions près (P85 et P587), entre $1,6 \cdot 10^{-6}$ et $6,3 \cdot 10^{-6}$ mol.l⁻¹. La littérature (J. Wyart, in Pascal) donne une solubilité moyenne de $2 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹ pour la silice amorphe, et de $1,2 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹ pour le quartz, en signalant des vitesses de dissolution très lentes. Pourtant, des études cinétiques d'altération de roches ont montré l'existence à la surface des minéraux d'une couche très altérée prompte à passer rapidement en solution (Berner et Holdren, 1979). Cependant le fort pourcentage de silice dissoute suggère, dans certains cas, une altération plus profonde des solides en suspension dans l'eau de pluie par

une dissolution incongruente d'une argile, car les rapports Si/Al ne sont pas conservés entre les phases aqueuse et solide (voir b sur l'aluminium).

b) L'aluminium et le fer

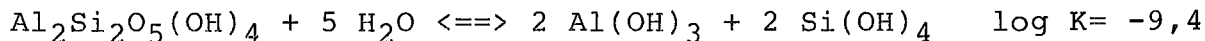
Comme nous l'avons vu dans un paragraphe précédent traitant des équilibres de solubilité, l'aluminium semble être à peu près partout en équilibre avec son hydroxyde α .Al(OH)₃ (ou une forme moins cristallisée, ce qui peut expliquer certaines sursaturations). Pour les pluies à pH suffisant, nous observons un même équilibre entre le fer dissous et l'hydroxyde amorphe am.Fe(OH)₃.

Ces équilibres n'existent, par définition, que s'il y a un échange permanent entre la phase solide d'hydroxyde et la solution. Cette situation n'est possible que si les hydroxydes concernés forment des particules ou bien si ceux-ci sont déposés à la surface de particules préexistantes, ce dernier cas étant d'ailleurs thermodynamiquement plus favorable.

Nous pouvons alors interpréter plus finement la courbe de solubilité du fer (figure 21). Les droites de la goethite, aussi bien amorphe que cristalline α , sont très stables, et ne permettent jamais la dissolution directe de fer III, même à des pH très acides de 2 ou 3. La présence d'hydroxydes amorphes en surface des particules ne peut s'expliquer que par la dissolution de fer II, oxydé par la suite en fer III qui précipite sur les particules sous forme d'hydroxyde; ce fer II peut provenir d'argiles qui s'entoureraient ainsi d'hydroxyde amorphe de fer. On peut ensuite raisonnablement penser que les échantillons qui se trouvent au-dessus de la droite d'équilibre Fe dissous/hydroxyde, et qui sont donc en sous-saturation de fer,

ne possèdent plus de phase am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, entièrement dissoute dans la pluie. Le pourcentage de fer soluble dans ces pluies, qui s'étale de 13,5% à 17,6%, peut fournir une bonne image de la quantité moyenne d'hydroxyde ferrique qui recouvre une particule d'argile d'un aérosol (nous n'avons tenu compte ni de P287, ni de P387).

L'équilibre entre l'aluminium et son hydroxyde suggère également très fortement la présence de cet hydroxyde à la surface des particules solides. L'un des modes, sans doute le plus simple, de formation de cette couche pourrait être la dissolution incongruente d'une argile, expliquant également un rapport Si/Al dans la solution très supérieur à celui mesuré dans les insolubles. Nous citerons en exemple la transformation de kaolinite en gibbsite (Stumm et Morgan, 1981):



La constante d'équilibre donne d'ailleurs directement la concentration maximale en silicium dissous: $p\text{Si} = 4,7$; cette valeur est inférieure aux quantités mesurées et autorise donc cette transformation dans les pluies que nous avons échantillonnées.

L'enrichissement de la surface en aluminium a par ailleurs été directement observé par Berner et Holdren (1979) lors d'une étude de la surface de feldspaths provenant de sols divers.

5/ Le cuivre, le zinc et le plomb:

a) Le zinc et le plomb

La similitude des courbes expérimentales de solubilité du zinc et du plomb dans les pluies corses avec les courbes de

laboratoire, ainsi que leur comportement décrit par Niffeler et al. (1984) et, pour le zinc, par White et Driscoll (1987), donnent de forts arguments pour accepter cette description de la partition soluble-insoluble de ces éléments. D'un autre côté, les facteurs d'enrichissement crustal en zinc et en plomb excluent leur inclusion dans des matrices minérales, même pour les pluies de pH les plus élevés. Il n'y a donc pas d'artefact supplémentaire venant biaiser les phénomènes mis en évidence pour ces deux métaux.

b) le cuivre

Le cas du cuivre doit être un peu plus nuancé. D'une part nous ne possédons pas de pluies à pH suffisamment acide pour s'attendre à une mise en solution totale, et, d'autre part, les facteurs d'enrichissement calculés pour ce métal sont moins élevés que pour le zinc et le plomb (souvent < 2 pour le facteur d'enrichissement crustal). Nous ne pouvons donc décrire son comportement que par la similitude de ses propriétés d'absorption avec celles du zinc et du plomb, ainsi qu'en utilisant les données expérimentales de la littérature traitant du comportement de cet élément dans des milieux naturels divers (Jenne, 1968; Long et Angino, 1977).

III) CONCLUSION SUR LA SOLUBILITE DES ELEMENTS:

Nous pouvons maintenant essayer de tirer des conclusions plus générales sur l'étude de la partition soluble/insoluble des éléments.

Il apparaît tout d'abord clairement que les composantes marine et de pollution sont dans tous les cas très solubles, contrairement aux composantes crustales beaucoup moins solubles. Cette situation s'accompagne d'une augmentation générale de la solubilité lorsque le pH des pluies diminue, en bon accord avec les études cinétiques théoriques (Stumm et al., 1985) et expérimentales (Holdren et Speyer, 1985a) d'altération de minéraux sous l'action des eaux naturelles.

Nous avons bien montré l'importance de la provenance de l'élément au sujet de sa solubilité, à la fois pour des éléments ayant une source crustale et marine comme le magnésium et le potassium, et pour ceux ayant une source crustale et de pollution comme le phosphore et le manganèse. Pour ces quatre éléments, on observe nettement une diminution importante de la solubilité lorsque la part crustale augmente.

En revanche, les éléments à source unique, et en partie insolubles, tels que l'aluminium, le fer, le cuivre, le zinc et le plomb, participent, eux, à des équilibres. Cette dernière remarque doit être nuancée, dans le cas du fer et de l'aluminium, par la présence de deux sources très liées entre elles, la première, qui participe aux équilibres, étant la couche d'hydroxydes en surface des particules, et la deuxième, sans doute totalement insoluble à l'échelle de temps de la pluie, étant l'élément prisonnier de la matrice cristalline des minéraux.

De plus, la littérature insiste toujours sur la très forte influence de l'état de surface des minéraux ainsi attaqués, sur leur vitesse de solubilisation (Holdren et Speyer, 1985b; Lasaga, 1984; Blum et Lasaga., 1988; Grandstaff, 1978). Nous pouvons donc prévoir une certaine influence de l'historique du grain de matière capté par la goutte de pluie sur son devenir au cours de la précipitation.



CONCLUSION

CONCLUSION:

Les résultats obtenus dans ce travail nous ont permis d'apporter, au sujet des pluies, des éléments de réponse au problème de la partition soluble/insoluble d'un certain nombre d'éléments choisis pour leur intérêt biogéochimique. L'interprétation des données obtenues nous a également permis d'effectuer une investigation sur la structure de l'aérosol, celui-ci étant à l'origine de la matière dissoute. Nous avons pour cela utilisé le raisonnement chimique comme une sonde de surface de cette matière.

La goutte d'eau constitue un système libre d'évoluer lorsqu'il va se diluer dans le milieu récepteur (sol, océan par exemple). Par conséquent, la simple connaissance de la phase (dissoute ou insoluble) dans laquelle se trouve l'élément n'est pas suffisante pour pouvoir en prédire le devenir dans le milieu récepteur, car elle ne donne qu'un point de vue statique des phénomènes physico-chimiques impliqués dans les processus de dissolution. En effet, bien qu'insoluble dans la goutte d'eau de pluie, la matière qui se trouve localisée à la surface des particules sous une forme échangeable (précipité d'hydroxyde, adsorption, etc...), peut être capable de réagir chimiquement ou biologiquement de la même façon et à la même vitesse que sa fraction en solution, à condition que le milieu récepteur ait les capacités chimiques de la mobiliser. Plus que sa solubilité, c'est donc sa labilité qui contrôle le devenir géochimique d'un élément dans le milieu récepteur.

Cette situation est parfaitement illustrée dans le cas des équilibres d'adsorption/désorption du cuivre, du zinc et du plomb, où ces réactions s'équilibrent à des échelles de temps de

l'ordre de l'heure. C'est donc uniquement le milieu récepteur qui fixera le devenir de ces éléments. Pour le milieu marin, il est alors possible d'effectuer les calculs de solubilité de ces trois métaux, en ne considérant que la masse totale apportée et en appliquant à cette quantité les constantes d'équilibre d'adsorption et de complexation propres à ce milieu. Il en sera de même pour l'étude de l'impact de ces pluies sur le sol, où un sol acide et riche en acides humiques complexants peut être capable de solubiliser rapidement tous ces métaux, quelle que soit leur partition dans l'eau de pluie. En revanche, l'impact de telles pluies sur des feuilles d'arbre, qui ne possèdent pas de pouvoir tampon, dépendra très fortement de la solubilité des métaux dans l'eau de pluie.

La situation est voisine pour le fer où il conviendrait de confirmer la fourchette de 13% à 17% d'hydroxyde de fer présent sous forme de "coating" des argiles, et aussi d'essayer de calculer ces variations.

Cependant, une telle étude porte sur un nombre d'échantillons trop restreint pour revêtir un caractère définitif. Les conclusions que nous avons portées sur le cuivre, le zinc et le plomb, montrent que leur partition dans les pluies n'a aucune influence sur leur partition dans le milieu récepteur. Il faut cependant continuer à étudier cette partition pour pouvoir établir cette démonstration de manière beaucoup plus sûre, c'est-à-dire sur un nombre beaucoup plus grand d'échantillons.

Dans cette optique, nous avons mené une étude à travers l'Océan Atlantique en octobre-novembre 1988, à bord du navire polaire allemand Polarstern, lors de son voyage annuel de

ralliement de l'Antarctique. La plus grande pureté de l'air au milieu de l'Atlantique peut nous amener à observer des phénomènes différents de ceux observés en Méditerranée, et qui, nous l'espérons, contribueront à une meilleure connaissance des mécanismes mis en jeu lors de la solubilisation des minéraux par les pluies.

D'un autre côté, les moyens mis en place jusqu'à présent ne nous paraissent pas suffisants pour porter très loin encore la finesse de notre interprétation. D'une part, la collecte et l'analyse de l'échantillon sont trop éloignées dans le temps pour permettre d'obtenir une image exacte de la spéciation des éléments choisis, et en particulier de leur degré d'oxydation. Pour cela, il serait nécessaire de séparer et d'analyser immédiatement au moment de la collecte, le ferII et le ferIII par exemple, ou le manganèseII et le manganèseIV (chromatographie cationique par exemple). D'autre part, il conviendrait d'utiliser, aussi bien sur l'aérosol que sur les insolubles des pluies, des méthodes d'analyse de surface (microscopie électronique, sonde ionique, ESCA par exemple) afin de mieux connaître cette zone critique dans les réactions de partition soluble/insoluble. Ces méthodes s'appuyant sur l'analyse individuelle de particules présentent cependant l'inconvénient de n'être que très peu représentatives du comportement d'ensemble de la matière dans une pluie.

Enfin, nous avons également négligé les problèmes liés à la présence éventuelle de matériel organique dans la goutte d'eau de pluie. Cette approximation semble être justifiée jusqu'au niveau des interprétations des processus de partition que nous avons données dans les pluies récoltées. Il est cependant hautement

probable que dans des zones riches en forêts (par exemple en Guyane), des complexants organiques exercent une action sensible sur la chimie des solutions. Il nous faudra donc nous donner les moyens d'en connaître la nature et les concentrations (chromatographie par exemple).

Au delà des mesures sur le terrain et de leur interprétation, nous avons trouvé dans la littérature de nombreuses indications sur le comportement en laboratoire de substances solides lorsque celles-ci sont en contact avec des eaux semblables à des eaux naturelles. Nous n'avons cependant pas toujours pu trouver toutes les données quantitatives nécessaires aux différents calculs, notamment en ce qui concerne le manganèse. De la même façon, il serait profitable d'étudier, par des expériences de simulation de laboratoire, la dégradation, sous l'action de l'eau, de sols prélevés dans les zones-sources, principalement les zones sahariennes, afin de pouvoir en confronter les résultats à ceux obtenus sur le terrain.

Le dernier aspect ayant sa place dans les perspectives ouvertes par ce travail concerne l'action catalytique de métaux traces, soit dissous, soit en surface de particules solides, au cours de réactions d'oxydo-réduction. Nous pouvons citer, par exemple, l'action du fer et du manganèse dans l'oxydation du dioxyde de soufre en acide sulfurique.

Nous terminerons en indiquant que nous ne considérons ce travail que comme un commencement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Aloupogiannis P.;

Etude théorique et expérimentale des effets de matrice en analyse par émission de rayons X induite par particules chargées (PIXE)., Université Paris 7: Thèse de Doctorat en Sciences, 217 pages, mars 1988.

Anderson M.A. et Morel F.M.;

Growth limitation of a coastal diatom by low zinc ion activity, Nature, 276, 71-71, novembre 1978.

Andreae M.D.;

The ocean as a source of atmospheric sulfur compounds., D. Reidel Publishing Company, P. Buat-Ménard Ed.: The role of air-sea exchange in geochemical cycling., 331-362, 1986.

Arimoto R., Duce R.A., Ray B.J. et Unni C.K.;

Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll: 2. Transport to the Ocean by wet and dry deposition., J. Geophys. Res., 90 n°D1, 2391-2408, février 1985.

Artz R., Pielke R.A. et Galloway J.;

Comparaison of the ARL/ATAD constant level and the NCAR isentropic trajectory analyses for selected case studies, Atms. Environ., 19, 47-63, 1985.

Atkins P.W.;

Chimie physique, 1980.

Barrie L.A.;

Scavenging ratios, wet deposition and in-cloud oxidation: An application to the oxides of sulfur and nitrogen., J. Geophys. Res., 90 n°D3, 5789-5799, juin 1985.

Barrie L.A. et Schemenauer;

Wet deposition of heavy metals, NATO: Advanced Research Workshop on the control and fate of Atmospheric Heavy Metals. Oslo (Norway), 12-16 septembre 1988.

Benjamin M.M. et Leckie J.O.;

Conceptual model for metal-ligand-surface interactions during adsorption, Environ. Sci. Technol., 15 n°19, 1050-1057, septembre 1981.

Bergametti G.;

Apport de matière par voie atmosphérique à la Méditerranée occidentale: aspects géochimiques et météorologiques., Université Paris 7: Thèse d'état, 296 pages, octobre 1987.

Bergametti G., Buat-Ménard P. et Martin D.;

Trace metals in the Mediterranean atmosphere., Air Pollution Research Report 14: "Field measurements and their interpretation"; S. Beilke J. Morelli and G. Angeletti Ed., 88-95, mai 1988.

Bergametti G., Dutot A.L., Buat-Ménard P., Losno R. et Remoudaki E.;

Seasonal variability of the elemental composition of

atmospheric aerosol particles over the Northwestern Mediterranean., Tellus, à paraître, 1989.

Berner R.A. et Holdren G.R.;

Mechanism of feldspar weathering. II) Observations of feldspar from soils., Geochim. and Cosmochim. Acta, **43**, 1173-1186, 1979.

Berresheim H. et Jaeschke;

Schwermetalle im Niederschlag über dem Nördlichen und Südlichen Atlantik, Atom-spektrometrische Spurenanalytik, 305-313, 1982.

Blanchard D.C.;

The production, distribution, and bacterial enrichment of the Sea-Salt Aerosol., NATO: Asi serie C n°108. Air sea exchange of gas and particles. P.S. Liss and W.G.N. Slinn Ed., **108**, 407-454, 1983.

Blum A. et Lasaga A.;

Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals, Nature, **331**, 431-433, février 1988.

Boutron C.;

Past and present day tropospheric fallout fluxes of Pb, Cd, Cu, Zn and Ag in Antarctica and Greenland., Geophys. Res. Lett., **6 n°3**, 159-162, 1979.

Boutron C., Leclerc M. et Risler N.;

Atmospheric trace elements in Antarctic prehistoric ice collected at a coastal ablation area., Atmos. Environ., **18 n°9**, 1947-1953, 1984.

Bowen H.J.M.;

Trace elements in biochemistry., Academic Press: New-York, 1966.

Bremond M.P.;

Contribution à l'étude du carbone suie dans l'atmosphère: aspects méthodologiques et géochimiques., Université Paris 7: thèse de doctorat, 170p, 1989.

Brewer P.;

Minor elements in seawater, 2nd ed., Academic, New-York: J.P. Riley and G. Skirrow Ed., vol 1, 415-496, 1975.

Buat-Ménard P. et Duce R.A.;

Precipitation scavenging of aerosols particles over remote marine regions., Nature, **321**, 508-510, 1986.

Cambray R.S., Jefferies D.F. et Topping G.;

An estimate of the input of atmospheric trace elements into the North-Sea and the Clyde-Sea (72-73)., U.K. Atom. Energy Author, HMSO London: Publication n° AERE-R7733, 30 pages, 1975.

Chan W.H., Lusia M.A. et Stevens R.D.S.;

A precipitation sampler intercomparaison., Water, Air and Soil Pollution, **23**, 1-13, 1984.

Davis J.A., James R.D., Leckie J.O.;

Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I) computation of electrical double layer properties in simple electrolytes., J. of Colloid and Interface Sci., 63 n°3, 480-499, mars 1978.

Davis J.A. et Leckie J.O.;

Surface ionisation and complexation at the oxide/water interface. II) Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions., J. of Colloid and Interface Sci., 67 n°1, 90-107, octobre 1978.

Driscoll C.T. et Newton R.M.;

Chemical characteristics of Adirondack lakes, Environ. Sci. Technol., 19 n°11, 1018-1024, 1985.

Dulac F.;

Dynamique du transport et des retombées d'aérosols métalliques en Méditerranée occidentale., Université Paris 7: Thèse de doctorat, 1986.

Elichegaray C., Dutot A., Grubis B., Vié-le-Sage R.;

Dosage par fluorescence X d'aérosols atmosphériques., Analisis, 9 n°10, 1981.

Feinberg M. et Ducauze C.;

Exprimer le résultat d'une analyse: une approche statistique et informatique., Analysis, 12 n°1, 26-31, 1984.

Galloway J.N., Likens G.E., Keene W.C. et Miller J.M.;

The composition of precipitations in remote areas of the world., J. Geophys. Res., 87, 8771-8786, 1982.

Galloway J.N., Thornton J.D., Norton S.A. et Volchok H.L.;

Trace metals in atmospheric deposition: a review and assessment., Atmos. Environ., 16 n°7, 1677-1700, 1982.

Garrels R.M. et Christ C.L.;

Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses., Gauthier Villars, Paris: Collection Monographies de chimie minérale, 1967.

Gatz D.F.;

Scavenging ration measurements in METROMEX., ERDA Symposium series 41, R.W. Beadle and R.G. Semonin Ed.: CONF 741003 Springfield, 71-87, 1974.

Gilfrich J.V. et Birks L.S.;

Estimation of detection limits in X-ray fluorescence., Anal. Chem., 56, 77-79, 1984.

Goldschmidt V.M.;

Geochemistry, Oxford University Press, MUIR ed.: The international series of monographs on physics. 2nd ed., 1958.

Gomes L.;

Fractionnement géochimique et minéralogique à l'interface

sol-atmosphère lors de la mobilisation de poussières désertiques: Implications sur les conditions de soulèvement., Université Paris 7: Thèse de Doctorat, (à soutenir) 1989.

Gran G.;

Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II., The Analyst, 77, 661-671, novembre 1952.

Granat L.;

On the relation between pH and the chemical composition in atmospheric precipitation., Tellus, 6, 550-560, 1972.

Grandstaff D.E.;

Changes in surface area and morphology and the mechanism of forsteite dissolution., Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 1899-1901, 1978.

Hardy J.T. et Crecelius E.A.;

Is atmospheric particulate matter inhibiting marine primary productivity?, Environ. Sci. Technol., 15 n°9, 1103-1105, septembre 1981.

Hem J.D.;

Aluminium species in water., American Chemical Society: Traces Inorganic in water. Advances in Chemistry Series n°73, 73, 1968.

Hohl H. et Stumm W.;

Interaction of Pb²⁺ with hydrous gamma-Al₂O₃., J. of Colloid and Interface Sci., 55 n°2, 281-288, mai 1976.

Holdren G.R. et Speyer P.M.;

pH dependent changes in the rates and stoichiometry of dissolution of an alkali feldspar at room temperature., American Journal of Science, 285, 994-1026, décembre 1985a.

Holdren G.R. et Speyer P.M.;

Reaction rate - Surface area relationships during the early stages of weathering. I) Initial observations., Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 675-681, 1985b.

Imbard M.;

Trajectoires: transport à longue distance., Météorologie Nationale: note CETI Paris, 1983.

Jaffrezo J.L.;

Etude du lessivage des aérosols atmosphériques par les précipitations., Université Paris 7: Thèse de Doctorat, décembre 1987.

Jaffrezo J.L. et Colin J.L.;

Study of aerosol scavenging by precipitation from an episode of Saharan dust input collected sequentially in Paris, Air Pollution Research Report 14: "Field measurements and their interpretation"; S. Beilke J. Morelli and G. Angeletti Ed., 317-324, mai 1988.

Jenne E.A.;

Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: The significant role of hydrous Mn and Fe oxides., American Chemical Society: Trace Inorganics in Water. Advances in chemistry series n°73, 73, 1968.

Jickells T.D., Knap A.H. et Church T.M.;

Trace metals in Bermuda rainwater., J. Geophys. Res., 89 n°D1, 1423-1428, février 1984.

Lameyre J.;

Roches et minéraux., Doin ed., Paris: Matériaux de la terre et témoins de son histoire, 350 pages, 1986.

Lasaga A.C.;

Chemical kinetics of water-rock interactions., J. Geophys. Res., 89 n°B6, 4009-4025, juin 1984.

Liljestrang H.M. et Morgan J.J.;

Chemical composition of acid precipitation in Pasadena, Calif., Environ. Sci. Technol., 12 n°12, 1271-1273, novembre 1978.

Liss P.S.;

Gas transfert: Experiments and Geochemical Implication., NATO: Asi serie C n°108. Air sea exchange of gas and particles. P.S. Liss and W.G.N. Slinn Ed., 108, 241-298, 1983.

Long D.T. et Angino E.E.;

Chemical speciation of Cd, Cu, Pb and Zn in mixed freshwater, seawater and brine solutions., Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 1183-1191, 1977.

Lorenc A., Rutherford I. et Larsen G.;

The E.C.M.W.F. analysis and data assimilation scale analysis of mass and wind fields., ECMWF technical report n°6: Reading (England), 1977.

Losno R., Bergametti G. et Buat-Ménard P.;

Zinc partitionning in Mediterranean rainwater., Geophys. Res. Lett., 15 n°12, 1398-1392, novembre 1988.

Losno R., Bergametti G. et Mouvier G.;

Determination of optimal conditions for atmospheric aerosol analyses by X-Ray fluorescence., Environ. Technol. Lett., 8, 77-86, février 1987.

Loÿe-Pilot M.D., Martin J.M. et Morelli J.;

Saharan dust: influence on the rain acidity and significance for atmospheric input to mediterranean., Nature, 321, 427-428, 1986.

Meites L.;

Handbook of Analytical Chemistry, Mc Graw-Hill, 1963.

Martin D., Mithieux C. et Strauss B.;

On the use of the synoptic vertical wind component in a transport trajectory model., Atmos. Environ., 21, 45-52, 1987.

Martin J.H. et Fitzwater S.E.;

Iron deficiency limits phytoplankton growth in the North-East Pacific Subarctic., Nature, 331, 341-343, janvier 1988.

Mason B.;

Principles of geochemistry, 3rd edition., J. Willey and sons Ed.: New-York, 1966.

Moore R.M., Milley J.E. et Chatt A.;

The potential for biological mobilization of trace elements from aeolian dust in the ocean and its importance in the case of iron., Oceanologica Acta, 7 n°2, 221-228, 1984.

Morrison I.R. et Wilson A.L.;

The absorptiometric determination of silicon in water, Analyst, 88, 1963.

Murphy J. et Riley J.P.;

A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters., Analitica Chimica Acta, 27, 31-36, 1962.

N'Guyen B.C., Bergeret C. et Lambert G.;

Exchange Rates of dimethyl sulfide between ocean and atmosphere., D.Reidel Publishing Company, W. Brutsaert and G.H. Jirka Ed.: Gas transfer at water surfaces., 539-545, 1984.

Nyffeler U.P., Li Y.H. et Santschi P.H.;

A kinetic approach to describe trace-element distribution between particles and solution in natural aquatic systems., Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 1513-1522, 1984.

Pacyna J.M.;

Estimations of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe., Atmos. Environ., 18, 41-50, 1984.

Pascal P.;

Nouveau traité de Chimie Minérale., Masson et Cie.

Rahn K.A.;

Silicon and aluminium in atmospheric aerosols: Crust-Air fractionation?, Atmos. Environ., 10, 597-601, 1976 a.

Rahn K.A.;

The Chemical composition of the atmospheric aerosol., University of Rhode Island: Technical report, 1976 b.

Rognon P., Coudé-Gaussen G., Bergametti G. et Gomes L.;

Relationships between the characteristics of soils, the wind energy and dust near the ground in the Western Sandsea (N.W. Sahara)., NATO: ASI series. Paleoclimatology and paleometeorology: modern and past patterns of global atmospheric transport, 1988.

Ross H.B.;

Trace Metals in the Atmosphere, University of Stockolm:

Doctor's Degree in Chemical Meteorology, 1986.

Ross H.B.;

The Importance of Reducing sample contamination in routine monitoring of trace metals in atmospheric precipitation., Atmos. Environ., 401-405, 1986.

Ross H.B.;

Trace metals in precipitation in Sweden., Water, Air and Soil Pollution, 36, 349-363, décembre 1987.

Schindler P.W.;

Heterogeneous equilibria involving oxydes, hydroxydes, carbonates and hydroxy carbonates., Advances in chemistry series 67, American Chemical Society, Washington D.C.: Equilibrium concept in Natural Water Systems, 196-221, 1967.

Schindler D.W.;

Effect of acid rain on freshwater ecosystems., Sciences, 239, 149-157, janvier 1988.

Schultz M.F., Benjamin M.M. et Fergusson J.F.;

Adsorption and desorption of metals on ferrihydrite: reversibility of the reaction and sorption properties of the regenerated solid., Environ. Sci. Technol., 21, 863-869, septembre 1987.

Semb A.;

Sulfur emissions in Europe., Atmos. Environ., 12, 455-460, 1978.

Sequeira R.;

On the solubility of some natural minerals in atmospheric precipitations., Atmos. Environ., 22 n°2, 369-374, 1988.

Settle D.M. et Patterson C.C.;

Magnitudes and sources of precipitation and dry deposition fluxes of industrial and natural leads to the North Pacific at Enawetak, J. Geophys. Res., 87, 8857-8869, 1982.

Slinn W.G.N.;

Air to sea transfert of particles., NATO: Asi serie C n°108. Air sea exchange of gas and particles. P.S. Liss and W.G.N. Slinn Ed., 108, 299-405, 1983.

Stumm W. et Morgan J.J.;

Aquatic Chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural water. 2nd Ed., John Wiley and sons, 780p, 1981.

Stumm W., Furrer G., Wieland E. et Zinder B.;

The effects of complex-forming ligands on the dissolution of oxides and aluminosilicates., Reidel Dordrecht: The chemistry of weathering; Drever J.I. Ed., 55-74, 1985.

Taylor S.R.;

Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table., Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1273-1285, 1964.

Tole M.P., Lasaga A.C., Pantano C. et White W.B.;

The kinetics of dissolution of nepheline (NaAlSi₃O₈),
Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 379-392, 1986.

Turekian K.K.;

Geochemical distribution of the elements., Mac Graw Hill:
Encyclopedia of Science and Technology, vol. 4, 627-630, 1971.

Turner D.R., Whitfield M. et Dickson A.G.;

**The equilibrium speciation of dissolved components in
freshwater and seawater at 25°C and latm presure.,** Geochim.
Cosmochim. Acta, 45, 855-881, 1981.

Uematsu M., Duce R.A. et Prospero J.M.;

**Deposition of atmospheric mineral particles in the North
Pacific Ocean,** J. of Atmos. Chem., 3, 123-128, 1985.

Vinogradov A.P.;

**The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in
soils, 2nd ed.,** Consultants Bureau Inc.: New-York, 1984.

Webber H.M. et Wilson A.L.;

**The absorptiometric determination of silicon in water. Part
IV: method for determining "reactive" silicon in power-station
waters containing phosphate.,** Analyst, 89, 632-641, 1964.

Wedepohl K.H.;

Geochemistry, Holt, Reinhart and Wilson Inc.: New-York,
1971.

Weisel C.P., Duce R.A., Fasching J.L. et Heaton R.W.;

**Estimates of the transport of trace metals from the ocean to
the atmosphere.,** J. Geophys. Res., 89 n°D7, 11607-11618, décembre
1984.

White J.R. et Driscoll C.T.;

Zinc cycling in acid adirondake lake., Environ. Sci.
Technol., 21 n°2, 211-216, 1987.

Whitfield M. et Turner D.R.;

**Water-rock partition coefficients and composition of
seawater and river water.,** Nature, 278, 132-137, mars 1979.

Whitfield M. et Turner D.R.;

Chemical speciation in tropical waters. A cautionary tale.,
The Science of Total Environment, 58, 9-35, 1986.

Williams P.T., Radojevic M. et Clarke A.G.;

**Dissolution of trace metals from particles of industrial
origin and its influence on the composition of rainwater.,** Atmos.
Environ., 22, 1433-1442, juillet 1988.

Winchester J.W.;

**Atmospheric transformations of trace metals: evidence for
aerosol sulfur association with metals from soil minerals in
eastern North America and the potential for solubilization of
aluminium and iron before deposition from the atmosphere.,** NATO:

Advanced Research Workshop; Control and Fate of Atmospheric Heavy Metals., 1988.

Wollast R. et Chou L.;

Kinetic study of the dissolution of albite with a continuous flow-through fluidized bed reactor., Reidel Dordrecht: The Chemistry of Weathering; Drever J.I. Ed., 75-96, 1985.