Processus de dissolution des aérosols atmosphériques au sein des gouttes d'eau nuageuses

Karine Desboeufs

▶ **To cite this version:**

Karine Desboeufs. Processus de dissolution des aérosols atmosphériques au sein des gouttes d'eau nuageuses. Géochimie. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2001. Français. ⟨NNT : ⟩. ⟨tel-00005175⟩

HAL Id: tel-00005175

https://theses.hal.science/tel-00005175v1

Submitted on 1 Mar 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

HAL Authorization

INTRODUCTION **5**

CHAPITRE I.
DE LA SOLUBILITÉ A LA DISSOLUTION DES AÉROSOLS ATMOSPHÉRIQUES EN PHASE AQUEUSE **11**

I.1 SOLUBILITÉ DES AÉROSOLS ATMOSPHÉRIQUES EN PHASE AQUEUSE **11**
I.1.1 LES VOIES D'INVESTIGATION 11
I.1.1.1 Les observations en milieu naturel *11*
I.1.1.2 Les simulations expérimentales *13*
I.1.2 VALEURS DE LA SOLUBILITÉ 16

I.2 FACTEURS JOUANT SUR LA SOLUBILITÉ DES AÉROSOLS EN PHASE AQUEUSE **17**
I.2.1 INFLUENCE DU pH DE LA PHASE AQUEUSE 17
I.2.2 INFLUENCE DE LA NATURE DES AÉROSOLS 21
I.2.2.1 Caractéristiques des aérosols atmosphériques *22*
I.2.2.2 Rôle de la nature des liaisons chimiques dans l'aérosol *23*
I.2.2.3 Rôle de la capacité des aérosols à modifier le pH *25*
I.2.2.4 Rôle de la taille des particules *25*
I.2.2.5 Conclusions *25*
I.2.3 INFLUENCE DU TRANSPORT 26
I.2.4 INFLUENCE DE LA CHARGE PARTICULAIRE DE LA GOUTTE D'EAU 27
I.2.5 SOLUBILISATION DES PHASES SOLIDES EN MILIEU AQUEUX 28
I.2.5.1 Processus d'altération *28*
I.2.5.2 Application à la solubilisation des particules atmosphériques en phase aqueuse *36*

I.3 ELABORATION DU SCHÉMA DE L'ÉTUDE **36**
I.3.1 ORIENTATION DE L'ÉTUDE 37
I.3.2 CHOIX DES MOYENS D'ÉTUDE 38

CHAPITRE II.
MISE EN ŒUVRE EXPÉRIMENTALE **41**

II.1 LE RÉACTEUR DE DISSOLUTION **41**
II.1.1 MONTAGE EXPÉRIMENTAL 41
II.1.2 CINÉTIQUE DE DISSOLUTION DANS LE RÉACTEUR 42
II.1.2.1 Vitesse de dissolution *42*
II.1.2.2 Validation du calcul de la vitesse de dissolution *43*
II.1.3 PROTOCOLE OPÉRATOIRE DES EXPÉRIENCES DE DISSOLUTION 44

II.2 LA PHASE AQUEUSE **46**
II.2.1 COMPOSITION INITIALE 46
II.2.2 SPECTROMÉTRIE D'EMISSION ATOMIQUE DE PLASMA D'ARGON À COUPLAGE INDUCTIF 47
II.2.2.1 Principe *47*
II.2.2.2 Caractéristiques opératoires de l'ICP-AES *49*
II.2.2.3 Etalonnage *51*
II.2.2.4 Limites de détection *51*
II.2.2.5 Incertitudes des analyses *54*
II.2.2.6 Validation de la méthode d'ICP-AES *55*

II.3 LA PHASE PARTICULAIRE **55**
II.3.1 CHOIX DE LA PHASE SOLIDE 55
II.3.1.1 Aérosols minéraux d'origine crustale *56*
II.3.1.2 Aérosols d'origine anthropique *56*
II.3.1.3 Choix de la phase particulaire *57*
II.3.2 ANALYSE DE LA PHASE SOLIDE 58
II.3.2.1 La diffraction des rayons X *58*
II.3.2.2 La microscopie électronique à balayage (MEB) *58*

II.4 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES **59**
II.4.1 CONDITIONS OPÉRATOIRES GÉNÉRALES 59
II.4.2 CONDITIONS DE PROPRETÉ 59
II.4.2.1 Protocole de lavage *59*
II.4.2.2 Vérification des conditions de propreté *60*
II.4.3 CONDITIONS DE SATURATION 62

II.5 REPRODUCTIBILITÉ DES EXPÉRIENCES **65**
II.5.1 ERREUR ANALYTIQUE 66
II.5.2 CAPTURE PAR LE FILTRE 67
II.5.3 INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE 67

II.6 CONCLUSION **69**

CHAPITRE III.
FACTEURS D'INFLUENCE DANS LA DISSOLUTION DE PARTICULES EN PHASE AQUEUSE **71**

III.1 CARACTÉRISATION DES PHASES SOLIDES **71**
III.1.1 COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE 71
III.1.2 MORPHOLOGIE DES PARTICULES 72
III.1.3 LA COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DES PARTICULES 76

III.2 INFLUENCE DU pH SUR LA DISSOLUTION **77**
III.2.1 CONDITIONS OPÉRATOIRES 77
III.2.2 RÉSULTATS CINÉTIQUES 78
III.2.3 VARIATIONS DU pH EN COURS D'EXPÉRIENCE 81
III.2.3.1 Observations *81*
III.2.3.2 Etude sur plusieurs types d'aérosols *83*
III.2.3.3 Expérience en milieu tamponné *86*
III.2.3.4 Test de variation du pH *88*
III.2.3.5 Calcul de la capacité des aérosols à modifier le pH *89*
III.2.3.6 Conclusions sur l'effet des variations de pH en cours d'expérience sur la dissolution *94*
III.2.4 EFFET DE LA NATURE DES PARTICULES SUR LA DISSOLUTION 94
III.2.4.1 Définition de la solubilité *95*
III.2.4.2 Observations sur les expériences de pH *95*
III.2.4.3 Etude de la phase minérale *97*
III.2.4.4 Expérience de double dissolution *98*

III.3 INFLUENCE D'AUTRES PARAMÈTRES LIÉS AU pH DE LA PHASE AQUEUSE **101**
III.3.1 INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE 101
III.3.1.1 Conditions opératoires *101*
III.3.1.2 Résultats cinétiques *101*
III.3.2 INFLUENCE DE L'ANION 102
III.3.2.1 Conditions opératoires *102*
III.3.2.2 Résultats cinétiques *103*

III.4 CYCLES D'ÉVAPOCONDENSATION **106**
III.4.1 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL 106
III.4.1.1 Simulation des cycles d'évapocondensation nuageux *106*
III.4.1.2 Conditions expérimentales *109*
III.4.2 RÉSULTATS 110
III.4.2.1 Résultats cinétiques *110*
III.4.2.2 Les variations de pH *113*
III.4.2.3 La solubilité cinétique *115*
III.4.3 INTERPRÉTATIONS DES RÉSULTATS SUR L'INTERVENTION DES CYCLES D'ÉVAPOCONDENSATION SUR LA DISSOLUTION 116

III.5 CONCLUSION **118**

CHAPITRE IV.
MÉCANISME DE DISSOLUTION DES AÉROSOLS DANS LES GOUTTES D'EAU NUAGEUSES **121**

IV.1 CINÉTIQUES GÉNÉRALES DE DISSOLUTION **121**
IV.1.1 LOIS DE VITESSES DE DISSOLUTION DES MINÉRAUX 121
IV.1.1.1 Contrôle de la vitesse par des réactions de surface *121*
IV.1.1.2 Contrôle de la vitesse par des processus de diffusion *122*
IV.1.2 CINÉTIQUES D'ORDRE 1 123
IV.1.2.1 Cinétiques de dissolution *123*
IV.1.2.2 Mécanisme de dissolution de l'aérosol en phase aqueuse *128*

IV.2 MODÉLISATION EMPIRIQUE DU PROCESSUS DE DISSOLUTION DES AÉROSOLS EN PHASE AQUEUSE **132**

IV.3 CONCLUSIONS **143**

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES **145**

BIBLIOGRAPHIE **149**

ANNEXE I.
CARACTÉRISTIQUES DES AÉROSOLS SECS ET HUMIDES **159**

ANNEXE II.
BASES MINÉRALOGIQUES **169**

ANNEXE III.
RÉSUMÉ DES EXPÉRIENCES MENÉES EN RÉACTEUR DE DISSOLUTION **173**

ANNEXE IV.
RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES DE DISSOLUTION MENÉES À DIFFÉRENTS pH **191**

ANNEXE V.
RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES DE DISSOLUTION MENÉES SUR DIFFÉRENTS TYPES D'AÉROSOLS **205**

ANNEXE VI.
RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES DE DISSOLUTION MENÉES EN MILIEU TAMPONNÉ OU NON SUR LES LOESS DU CAP VERT ET LES ARIZONA DUSTS **207**

ANNEXE VII.
RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES DE DISSOLUTION AVEC MODIFICATIONS DE pH EN COURS D'EXPÉRIENCE **209**

ANNEXE VIII.
RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES DE DISSOLUTION MENÉES SUR LES LOESS LESSIVÉS **213**

ANNEXE IX.
RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES DE DISSOLUTION MENÉES À DIFFÉRENTES FORCES IONIQUES **215**

ANNEXE X.
RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES DE DISSOLUTION MENÉES POUR DIFFÉRENTS TYPES D'ACIDES **217**

ANNEXE XI.
RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES DE DISSOLUTION MENÉES SUR LES LOESS APRÈS EVAPOCONDENSATION(S) NON ACIDE(S) **219**

ANNEXE XII.
RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES DE DISSOLUTION MENÉES SUR LES LOESS APRÈS EVAPOCONDENSATION(S) ACIDES(S) **221**

ANNEXE XIII.
RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES DE DISSOLUTION MENÉES SUR LES CENDRES VOLANTES DE PORCHEVILLE APRÈS ÉVAPOCONDENSATION ACIDE **223**

Introduction

L'atmosphère est un milieu complexe dans lequel coexistent des espèces gazeuses, des particules solides d'aérosols et des gouttelettes liquides. Les interactions pouvant avoir lieu entre ces différentes phases sont regroupées sous le terme de chimie multiphasique. Cette chimie implique donc à la fois l'étude de chaque phase de façon isolée, la prise en compte des processus hétérogènes se produisant aux interfaces de ces différentes phases et leurs conséquences sur la chimie au sein de chacune des phases.

La chimie en phase homogène gazeuse a été la plus étudiée du fait que les aérosols et l'eau ne représentent qu'une faible fraction en masse du réservoir atmosphérique (Pruppacher & Jaenicke, 1995). Il s'avère toutefois que les interactions impliquant ces deux phases permettent des réactions qui ne peuvent se faire en phase gazeuse homogène telles que les réactions de surface ou les réactions incluant des espèces ioniques. A ce titre, un certain nombre de travaux portant sur l'étude des processus multiphasiques ont été conduits pour comprendre des phénomènes chimiques difficilement expliqués par la chimie homogène. Aussi, l'importance de la chimie hétérogène sur l'atmosphère a-t-elle été démontrée ces vingt dernières années sur la formation des pluies acides (Calvert, et al., 1985), sur la diminution de l'ozone stratosphérique (Mégie, 1989) ou encore sur le pouvoir oxydant de l'atmosphère (Graedel, et al., 1986).

A l'heure actuelle, il ne fait plus aucun doute que les processus multiphasiques affectent l'atmosphère au travers de leurs effets sur le climat global et la chimie troposphérique. Cependant il est encore difficile de connaître la contribution de la chimie multiphasique par rapport à la chimie homogène sur l'atmosphère. La nature et la réactivité des phases condensées ne sont pas encore bien comprises et, par là même, l'importance des réactions impliquant ces phases ne peut être raisonnablement déterminée d'un point de vue quantitatif.

Les nuages sont le siège privilégié du développement de la chimie multiphasique atmosphérique puisqu'ils constituent des systèmes dans lesquels on retrouve les trois phases atmosphériques. La compréhension des processus qui s'y déroulent est donc essentielle pour comprendre le rôle de la chimie multiphasique sur l'atmosphère terrestre.

Les nuages ne peuvent se former, dans la troposphère, sans le support de particules solides d'aérosols atmosphériques, ces particules portant le nom de noyau de condensation nuageuse (CCN: Cloud Condensation Nuclei). Toutefois, tous les aérosols atmosphériques ne peuvent servir de CCN. Que ce soit d'un point de vue théorique (Kölher, 1921) ou lors de mesures de terrain (Hallberg, et al., 1994; Hallberg, et al., 1994; Svenningsson, et al., 1994; Gieray, et al., 1997), les études montrent en effet que la capacité des aérosols à servir de CCN dépend en grande partie de leur taille et de leur fraction qui est soluble dans l'eau, c'est à dire de leur solubilité en phase aqueuse atmosphérique (Annexe 1).

Etant les supports des gouttes nuageuses, les CCN conditionnent les propriétés physiques et chimiques de ces gouttes. En effet, plus une masse d'air est concentrée en CCN, plus il y a de gouttes qui se forment, et plus les CCN ont des diamètres importants, plus les gouttes seront grosses (Warneck, 1988; Flossman, 1998; Heintzenberg, 1998). C'est donc le nombre et la taille des CCN qui conditionnent la distribution en nombre et en taille des gouttes nuageuses, et en conséquence qui déterminent si un nuage sera précipitant ou non. Par ailleurs, les CCN

incorporés dans la goutte d'eau sont susceptibles de se dissoudre et leur composition chimique détermine alors la composition chimique initiale de la goutte d'eau (Hegg, 1991; Vong, et al., 1997). Enfin, en conditionnant la capacité des aérosols atmosphériques à servir de CCN, la fraction soluble des particules agit donc directement sur la microphysique des nuages et sur la composition chimique des gouttes de nuage et de pluie. Il s'avère que ces paramètres sont essentiels à la compréhension de l'atmosphère car les nuages jouent un rôle important aussi bien du point de vue du bilan radiatif et de la chimie de l'atmosphère que des cycles biogéochimiques terrestres. Nous allons voir successivement en détail ces différents points.

Au plan des propriétés radiatives, les nuages influencent de façon importante le budget radiatif terrestre. Ils peuvent disperser les radiations de courte longueur d'onde provenant du soleil augmentant ainsi l'albédo terrestre (Götz, et al., 1991). Ils peuvent aussi absorber ou disperser les radiations infrarouges émises par la terre et dans ce sens jouer sur l'effet de serre (Götz, et al., 1991). L'importance relative de ces deux effets dépend exclusivement des propriétés optiques du nuage, elles-mêmes étroitement apparentées à sa structure microphysique, c'est à dire à la distribution en nombre et en taille des gouttes (Logan, et al., 1981). Ainsi, si l'on connaît le nombre et la taille des CCN d'une masse d'air, on peut arriver à modéliser les propriétés radiatives de celle-ci et son implication sur le climat terrestre (Twomey, 1971; Twomey, et al., 1984; Rogers & Yau, 1989).

En ce qui concerne la chimie de l'atmosphère, il est généralement reconnu depuis les travaux de Lelieveld et Crutzen (Lelieveld & Crutzen, 1990) que les nuages jouent un rôle important dans les cycles chimiques de nombreux constituants atmosphériques. Plusieurs observations (Dickerson, et al., 1987; Pickering, et al., 1988) et études théoriques (Thompson, 1984; Jacob, et al., 1989; Chatfield & Delaney, 1990; Walcek, et al., 1990; Walcek, et al., 1997) ont démontré que les processus radiatifs, dynamiques et chimiques qui se produisent dans les nuages affectent les concentrations dans l'atmosphère de divers composés comme l'ozone, les oxydes d'azote ou le monoxyde de carbone.
D'une part, le flux actinique radiatif dans un nuage peut être jusqu'à 5 fois plus important qu'à l'extérieur des nuages (Madronich, 1987). Dans ce sens, les vitesses de photodissociation dans un nuage, et particulièrement à l'intérieur des gouttes d'eau, peuvent fréquemment excéder celles en ciel clair (Graedel & Weschler, 1981). Les processus photochimiques y sont donc fortement amplifiés. La structure microphysique en conditionnant l'ensemble des phénomènes d'absorption et de réflexion des radiations devient à ce titre la donnée clé pour appréhender le rôle radiatif des nuages sur la chimie de l'atmosphère.
D'autre part, les gouttes d'eau atmosphériques sont le siège de nombreuses réactions chimiques qui peuvent avoir des effets environnementaux majeurs comme par exemple la transformation du dioxyde de soufre en acide sulfurique responsable pour une large part des pluies acides (Graedel, et al., 1986; Martin, 1988; Jacob, et al., 1989; Bott & Carmichael, 1993), ou encore les cycles de radicaux libres impliqués dans le bilan d'ozone et des peroxydes (Graedel, et al., 1985; Weschler, et al., 1986; Zepp, et al., 1992; Matthijsen, et al., 1995; Walcek, et al., 1997). Plusieurs de ces études visant à préciser les mécanismes par lesquels sont produites les espèces chimiques nocives dans l'atmosphère, ont permis de mettre en évidence le rôle particulier des métaux de transition et de leurs complexes dans cette chimie en phase aqueuse (Hoffmann & Jacob, 1984; Graedel, et al., 1985; Weschler, et al., 1986; Martin, 1988; Zepp, et al., 1992; Erel, et al., 1993; Sedlak & Hoigné, 1993; Brandt & Van Eldik, 1995; Matthijsen, et al., 1995; Sedlak, et al., 1997; Walcek, et al., 1997), ces métaux étant exclusivement issus de la dissolution de l'aérosol dans la goutte d'eau.

En ce qui concerne les cycles biogéochimiques, l'atmosphère est le siège de processus de transferts susceptibles de jouer un rôle essentiel vis-à-vis de certains écosystèmes. En effet, les mouvements horizontaux et verticaux assurant un transport sur de longues distances permettent l'alimentation en aérosols de zones éloignées par dépôt humide ou sec. Les apports atmosphériques humides de métaux dissous par la pluie constituent la principale voie d'entrée de ces nutriments pour le phytoplancton marin en zones éloignées des sources (Moore, et al., 1984; Duce, 1986; Duce & al., 1991). Ces métaux comme le fer ou le manganèse ont un rôle physiologique essentiel pour le phytoplancton marin et agissent comme le principal facteur limitant de sa croissance en océan ouvert (Brand, et al., 1983; Sunda, et al., 1983; Sunda, 1987; Hudson & Morel, 1990).
En outre, du fait qu'ils contrôlent ainsi la production primaire de la biomasse marine, ces apports atmosphériques pourraient avoir des répercussions sur le CO_2 global et donc sur l'effet de serre (Revelle, 1990; Lefèvre & Watson, 1999). Il a également été suggéré que ces apports aux océans pouvaient être impliqués dans la régulation du climat via la stimulation de la production en dimethyl sulfate (DMS) par le phytoplancton (Zhuang, et al., 1992). L'augmentation du DMS permettrait une augmentation du nombre de petites particules atmosphériques servant de CCN ce qui augmenterait la couverture nuageuse, et donc l'albédo terrestre (Charlson, et al., 1987). Ainsi au delà de leur rôle sur la croissance du phytoplancton, les apports atmosphériques de métaux traces ont également un rôle indirect sur le climat.

En résumé, pour expliquer de façon globale l'impact climatique et chimique des nuages, il est nécessaire de déterminer, d'une part, la structure microphysique du nuage et sa potentialité à précipiter et, d'autre part, la composition chimique des gouttes. Nous avons vu que la solubilité de l'aérosol jouait un rôle décisif sur ces processus et qu'elle était le principal point d'explication et de prévision de ces données. Ainsi, pour comprendre le rôle de la chimie multiphasique nuageuse sur l'atmosphère, il faut relier la fraction soluble des CCN aux propriétés chimique et physique de la goutte. La fraction soluble dépend aussi bien de la composition chimique de la particule que du temps de mise en contact des phases (Eichel, et al., 1996). Cette relation implique donc qu'il faut comprendre le comportement de la fraction soluble des aérosols lors de la condensation puis de l'évaporation d'une goutte nuageuse. L'ensemble des processus multiphasiques intervenant au sein d'une goutte nuageuse est résumé en figure 0-1 et expliqué ci-dessous.

Les gouttes nuageuses se forment dans l'atmosphère par condensation de vapeur d'eau sur des particules d'aérosols CCN quand l'humidité relative excède le niveau de saturation. Quand les nuages se forment et durant leur cycle de vie, les éléments solubles de la phase gazeuse et de la phase particulaire se dissolvent et modifient ainsi la composition chimique de la goutte d'eau. Les différentes espèces ainsi introduites peuvent réagir dans la phase aqueuse pour former divers produits. Graedel et Weschler (1981) ont identifié, à partir des apports dissous des aérosols, de la solubilisation des espèces gazeuses et des réactions chimiques apparentées, une centaine de composés pouvant être détectés dans la phase aqueuse condensée. La dissolution des espèces gazeuses et celle de la fraction soluble particulaire conditionnent donc la composition chimique de la goutte.

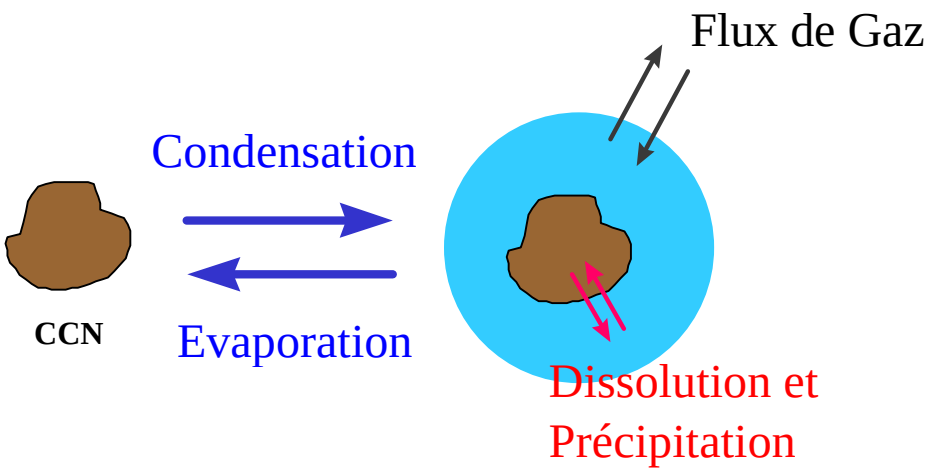


Figure 0-1: Schéma simplifié des processus multiphasiques intervenant au sein d'une goutte d'eau nuageuse.

Quand la goutte d'eau est formée, sa taille va varier selon deux voies principales:

- Selon les changements d'humidité relative de l'air ambiant, les gouttes continuent de fixer ou de perdre de la vapeur d'eau. La condensation de vapeur d'eau ou l'évaporation d'eau liquide à la surface des gouttelettes entraînent respectivement une augmentation ou une diminution de leur taille en modifiant ainsi la distribution spectrale en nombre et en masse des gouttes.
- La modification de la taille des gouttes peut également être due au phénomène de collision/coalescence, c'est à dire à la fusion des gouttes d'eau entre elles lorsqu'elles se rencontrent. Un tel processus conduit à une croissance de la taille des gouttes et une diminution du nombre de gouttes dans le nuage.

Une croissance importante de la taille des gouttes du nuage peut aboutir à la formation de précipitations. Les grosses gouttes formées, principalement par collision/coalescence, ont une masse assez élevée pour tomber, entraînant les plus petites gouttes sur leur passage. La différenciation entre une goutte précipitante ou non peut se faire en fonction du rayon de la goutte: les gouttes de rayon inférieur à 100µm sont considérées comme des éléments nuageux, alors que les gouttes ayant un rayon supérieur ont toutes les chances d'atteindre le sol avant de s'être évaporées (Heintzenberg, 1998).

L'ensemble de ces processus fait que seulement environ un nuage sur sept précipite (Hegg, 1991). Les nuages qui ne donnent pas de précipitation s'évaporent complètement. Junge (1964) estime que les gouttes d'eau ont une durée de vie de l'ordre de 30 min à 3h avant évaporation selon le type de nuage considéré. Le nombre des cycles nuageux associé à la durée de vie d'un CCN est vraisemblablement de l'ordre de 10 à 25 évaporations et condensations avant qu'un nuage ne disparaisse par précipitation.

Après évaporation, les gaz et les particules piégés sont libérés dans l'atmosphère. Les espèces dissoutes ou formées par réactions chimiques dans la goutte, précipitent sur l'aérosol lors de l'évaporation, ce qui a pour effet de modifier la masse et la surface des particules libérées (Andreae, et al., 1986; Hobbs, 1993; Levin & Ganor, 1996). Les propriétés chimiques et physiques des aérosols libérés sont vraisemblablement très différentes de celles des particules initialement incorporées (Pruppacher & Klett, 1997). De même, suite aux diverses réactions

chimiques ayant eu lieu dans la phase aqueuse, la composition gazeuse de l'atmosphère se trouve modifiée (par exemple Graedel, et al., 1986; Jacob, et al., 1989).

Quand on regarde l'ensemble des phénomènes impliqués dans l'interaction eau nuageuse/aérosol, il apparaît clairement que la dissolution de l'aérosol et des gaz atmosphériques lors de la condensation de la goutte nuageuse est l'étape clé qui conditionne l'ensemble des processus pouvant avoir lieu dans la goutte d'eau et donc les propriétés de l'aérosol. Si l'on se limite au processus de dissolution et si l'on veut estimer la réactivité de la fraction soluble des aérosols de façon générale, il faut réussir à modéliser, ou du moins à paramétriser, l'étape de dissolution de la particule dans la goutte d'eau en prenant en compte les autres processus multiphasiques intervenant, c'est à dire principalement la dissolution des gaz atmosphériques dans la goutte. Ce sera donc l'objet de mon travail.

L'objectif de cette étude a donc été de décrire la dissolution des aérosols dans une goutte d'eau lors de l'étape de condensation de cette goutte. Pour ceci, je me suis intéressée à trois points nécessaires à la compréhension du comportement de la fraction soluble de l'aérosol en phase aqueuse:

✓Identifier les principaux facteurs des phases aqueuses et particulaires intervenant sur la dissolution (pH, force ionique, température, origine des aérosols, ...).
✓Comparer et quantifier l'influence de ces divers facteurs sur le processus de dissolution à travers la détermination de paramètres cinétiques décrivant cette influence.
✓Définir et modéliser les mécanismes impliqués dans l'interaction aérosol/nuage, ainsi que les produits de dissolution de l'aérosol en phase aqueuse.

Pour répondre à ces objectifs, cette thèse s'organisera en quatre parties:

- Un premier chapitre est consacré à l'inventaire de toutes les connaissances déjà établies sur la solubilité de l'aérosol dans la phase aqueuse atmosphérique et des divers paramètres influençant la solubilité. A partir de ces connaissances, nous définirons l'orientation générale de l'étude et les choix des techniques de travail.
- Dans la seconde partie de ce travail, je présenterai la mise en œuvre expérimentale de cette démarche d'étude, les outils d'analyse ainsi que les études permettant de valider les conditions opératoires.
- Le troisième chapitre réunira les principaux résultats obtenus sur les expériences de dissolution d'aérosols en phase aqueuse. Ces résultats permettront de mettre en évidence les principaux facteurs d'influence jouant sur la dissolution des aérosols en phase aqueuse.
- La dernière partie de la thèse sera consacrée à l'exploitation de ces résultats et des connaissances bibliographiques afin de contribuer à établir un mécanisme général de dissolution de l'aérosol en phase aqueuse atmosphérique. Le mécanisme élaboré constitue un point de départ à l'établissement d'un modèle de dissolution de l'aérosol dans la goutte d'eau.

Chapitre I.

De la Solubilité à la Dissolution des Aérosols Atmosphériques en Phase Aqueuse

Un examen attentif de la littérature montre que peu de travaux se sont intéressés directement au processus de dissolution de l'aérosol dans les gouttes d'eau. Par contre de nombreuses études se sont penchées sur la solubilité du matériel solide incorporé en phase aqueuse, c'est à dire à la distribution des éléments entre la phase particulaire et la phase dissoute. Ces études ont été menées en milieu naturel sur différents types de prélèvements d'eaux atmosphériques et également en laboratoire dans des conditions fixées. On dispose également d'un certain nombre d'informations provenant de travaux menés sur la dissolution des minéraux dans d'autres types d'eaux que dans le milieu aqueux atmosphérique.
Au cours de ce chapitre, je me propose donc de passer en revue les diverses connaissances apportées par ces travaux. La confrontation de ces connaissances me permettra de mettre en avant un certain nombre de points importants à prendre en compte dans mon étude sur la dissolution des aérosols. Je me servirai ensuite de ces résultats comme point de départ d'une approche expérimentale originale que j'ai développée dans le cadre de cette thèse.

I.1 Solubilité des aérosols atmosphériques en phase aqueuse

Avant de se pencher sur les informations apportées par les travaux menés sur la solubilité des aérosols, il est important de bien cerner les démarches utilisées afin de pouvoir évaluer la valeur de ces résultats pour notre travail.

I.1.1 Les voies d'investigation

Deux voies d'investigation principales ont été explorées: l'étude d'eaux atmosphériques collectées sur le terrain et les expériences de laboratoire sur des échantillons solides mis en présence d'eau liquide.

I.1.1.1 Les observations en milieu naturel

Ces observations ont été menées sur des prélèvements de précipitations ou directement au sein de nuages ou de brouillards. Les travaux retenus ici portant sur l'étude de la solubilité comportent tous une étape de séparation des phases particulaire et dissoute. Ils se distinguent des études portant sur la composition des précipitations, où seuls les éléments dissous sont mesurés. Les études conduites pour déterminer la solubilité des aérosols, à l'heure actuelle encore en faible nombre, sont regroupées dans le tableau I-1.

Le tableau I-1 montre que ces études ont été conduites dans des conditions souvent très différentes, notamment quant au type d'eaux atmosphériques collectées (pluie, neige, nuage, brouillard), quant à la manière d'extraire la phase solide et quant au site de prélèvement.
La notion de type d'eaux est importante car les caractéristiques aussi bien physiques (taille des gouttes) que chimiques (composition) diffèrent selon que l'on considère une goutte de pluie ou une goutte nuageuse, ce qui influe considérablement sur l'interaction eau/particule.

Références	**Précipitation**	**Collecte**	**Lieu**	**Paramètres étudiés**
Colin et al. 1990	-pluie -neige	collecte totale filtrée en fin de pluie	-site rural -site maritime	- Origines des aérosols - pH
Ebert & Baechman, 1998	pluie	- collecte des gouttes dans de l'azote liquide - séparation en fonction de la taille - centrifugation	-site urbain -site rural montagneux	- Taille des gouttes - Composition chimique
Gatz, et al. 1984	pluie	- dépôt sec, humide et total - filtration	site urbain	- Quantité d'argile en phase insoluble - Masse totale insoluble - pH - Volume de prélèvement
Gieray et al. 1997	-gouttes nuageuses -aérosols interstitiels	filtration à 0,4µm	site montagneux	- Taille des particules - Composition particulaire - Transport
Jickells et al. 1992	neige	- collecte de neige récemment tombées - filtration à 0,45µm	site montagneux	- Origines des aérosols - Chimie des éléments - Chimie des neiges
Lim & Jickells 1990	pluie	filtration en direct à 0,2 µm ou fraction totale collectée et acidifiée à 0,4% v/v de HNO3	site maritime (Atlantique)	- pH
Lindberg & Harriss, 1983	pluie	- dépôt total - filtration	site rural (forêt)	- Météorologie - Caractéristiques des pluies
Losno et al. 1988	pluie	- collecte totale - filtration à 0,4µm	site côtier	- pH
Losno et al. 1993	-pluie -neige	cf. Jickells et al, 1992 et Colin et al, 1990	-site marin -site rural	- pH - Nature des minéraux
Millet et al. 1995	brouillard	- collecte totale par impaction - filtration	site urbain	- Taille des gouttes - pH - Nature des particules
Prospero & Nees, 1987	pluie	- collecte totale - filtration	site côtier	- pH - Nature des minéraux
Tanaka et al. 1981	pluie	- collecte totale - filtration après la pluie à 0,4 µm	site rural	- Nature de la phase solide

Tableau I-1: Ensemble des travaux menés par collecte de précipitations

La plupart des études ont utilisé la filtration comme procédure de séparation entre les phases dissoute et particulaire, mais les filtres avaient des porosités variées allant de 0,2 µm à 0,45 µm. Ceci a pour conséquence que la distinction entre partie soluble et phase particulaire ne correspond pas à la même réalité physique selon les auteurs.
En outre, la filtration n'a pas toujours été faite au même instant: soit la filtration a été effectuée en ligne et les interactions entre phases sont stoppées immédiatement, soit on a récolté le dépôt humide total, c'est à dire que les phases particulaire et dissoute restent en contact un certain temps après la collecte avant d'être séparées. On ne définit donc pas selon ces deux approches la solubilité de l'aérosol à un même moment.
Au point de vue des sites de prélèvement, on trouve des collectes pratiquées en zones sous influence anthropique, marine ou terrigène: l'ensemble des travaux recensés donne donc une vue à peu près générale des différents sites remarquables de l'atmosphère terrestre. Ces sites

ont des caractéristiques très différentes aussi bien pour les types d'aérosols s'y trouvant que pour les conditions rencontrées dans les nuages. Il faut donc bien prendre en compte également cette hétérogénéité de sites lors de l'interprétation des résultats.

En résumé, les résultats de solubilité obtenus à partir de ces études de terrain présentent nécessairement une certaine hétérogénéité car dépendants des conditions d'étude. Cependant la diversité des conditions d'études peut également être considérée comme un avantage puisqu'elle peut permettre de mettre en évidence les principaux facteurs intervenant sur la solubilisation des aérosols. Nous exploiterons l'ensemble de ces facteurs au § I.2.

I.1.1.2 Les simulations expérimentales

L'objectif des simulations expérimentales de solubilité est de déterminer la fraction solubilisable d'une phase particulaire lorsque l'on met en contact des échantillons solides et de l'eau. Ces expériences permettent de suivre l'évolution de la solubilité des espèces dissoutes en fonction du temps d'interaction entre l'eau et le solide. De plus, il est aisé dans ces expériences de faire varier les conditions d'étude et donc de tester un à un les facteurs d'influence afin d'identifier le processus de dissolution de l'aérosol dans l'eau. A la différence des études de terrain, les informations fournies par ce type d'étude se rapportent davantage aux cinétiques de dissolution qu'à la mise en évidence d'une valeur de solubilité à un moment donné de la vie de la goutte d'eau.

Mon but est de comprendre comment se fait la dissolution de l'aérosol dans les gouttes d'eau atmosphérique, dont les propriétés (force ionique, concentrations...) peuvent varier sur une large gamme de valeurs au cours des cycles d'évapocondensation. Du fait de ces variations, la connaissance de la cinétique de dissolution est essentielle pour expliquer le mécanisme réactionnel de dissolution. C'est pourquoi, compte tenu des similitudes de comportement, je vais m'intéresser aux expérimentations conduites sur les eaux de type atmosphérique, mais aussi sur des eaux naturelles significativement différentes que sont les eaux océaniques et les eaux de surface continentale. Il existe en effet de nombreuses données relatives à l'eau de mer du fait de l'importance de la solubilisation des aérosols pour la biodisponibilité des métaux vis à vis du phytoplancton marin (Rich et Morel, 1991), ainsi que sur les eaux de surface continentale pour des raisons que j'exposerai un peu plus tard.

J'ai résumé dans le tableau I-2 d'une part les expériences sur les eaux atmosphériques (en haut), les expériences sur les eaux de type marin (en bas) et les expériences sur les deux types d'eaux (au milieu).

Comme pour les collectes d'eaux sur le terrain (tableau I-1), le tableau I-2 montre que les expériences de laboratoire ont aussi été menées dans des conditions très différentes du point de vue de l'origine des aérosols étudiés, comme du système et du temps d'altération des aérosols en phase aqueuse.
L'origine des aérosols est une donnée importante car la composition chimique et minéralogique ainsi que la taille d'un aérosol minéral sont très différentes de celles d'un aérosol anthropique, qui diffèrent elles-mêmes de celles d'un aérosol marin (Annexe 1), ce qui peut influencer la dissolution de l'aérosol dans la phase aqueuse.
En ce qui concerne la procédure de mise en contact de l'aérosol avec la phase aqueuse, les gouttes nuageuses ont souvent été considérées comme des systèmes clos où il n'y a pas d'échange ni d'eau ni de phase particulaire avec l'atmosphère. Dans le but de simuler de telles gouttes, la majorité des études ont été menées en système fermé, c'est à dire sans

renouvellement d'eau. Une telle démarche induit une accumulation des produits de dissolution qui peut mener à atteindre un équilibre thermodynamique contrôlant la solubilité de la phase solide dans l'eau. Le temps d'exposition des phases dans ce type d'étude détermine alors s'il y a équilibre ou non, ceci entraînant une différence importante sur les valeurs de solubilité mesurées.

Références	**Phase aqueuse**	**Phase solide**	**Système de mise en contact**	**Temps d'exposition**	**Paramètres étudiés**
Hoffmann, et al. 1997	eau milliQ	aérosols urbains	système fermé	7 h dans le noir	- Cinétique - Forme chimique
Lindberg et Harriss, 1983	eau distillée, désionisée, acidifiée (HNO_3)	aérosols ruraux	système fermé	2h	- Taille des aérosols - Saturation en vapeur d'eau
Spokes et al. 1994	eau milliQ acidifiée (HNO_3)	-aérosols sahariens -aérosols urbains	système fermé	cycle de 24 h à pH 2 et 5-6	- Cycle de pH - Nature des aérosols
Spokes & Jickells 1996	eau milliQ acidifiée (HNO_3)	-aérosols sahariens -aérosols urbains	système fermé	cycle de 24 h à pH 2 et 5-6	- Cycle de pH - Charge particulaire - Lumière
Williams et al. 1988	eau désionisée et acidifiée (H_2SO_4)	cendres volantes	système fermé	6 h	- pH - Eléments libérés - Charge particulaire
Zhuang et al. 1992	eau acidifiée (H_2SO_4)	- aérosols urbains - aérosols marins - loess chinois	système fermé	3 h	- pH - Forme chimique - Transport
Guieu et Thomas, 1996	-eau de mer -eau de pluie	sols sahariens	système fermé	10 min.	- Charge particulaire - Transport
Maring et Duce, 1987	-eau de mer -eau de pluie artificielle (milliQ acidifiée par HNO_3)	aérosols minéraux	système ouvert	0,6 à 60 h	- Matière organique dissoute - Temps d'exposition - Mode de dépôt
Statham et Chester, 1988	-eau de pluie artificielle (H_2SO_4) -eau de mer filtrée	aérosols sahariens	système fermé	~1100 min.	- Cinétique - pH
Zhu et al. 1992	-eau de pluie artificielle acidifiée (H_2SO_4 et HNO_3) -eau de mer artificielle acidifiée	- hématite - hydroxyde de fer - goethite	système fermé	non mentionné	- Forme chimique - pH - Force ionique
Chester, et al. 1993	eau de mer	- aérosols urbains - aérosols crustaux - aérosols "mixtes"	système fermé	1 h	- Spéciation à l'état solide - Nature de l'aérosol
Moore et al. 1984	eau de mer filtrée	aérosols côtiers	système fermé	2 h	pH
Zhu et al. 1992	solution NaCl à 1M acidifiée à pH 1 (HCl)	aérosols crustaux ayant séjourné en zones maritimes	système fermé	5 min.	- Lumière - pH - Anions organiques et inorganiques
Zhu et al. 1997	solution NaCl à 1M acidifiée à pH 1 (HCl)	aérosols crustaux ayant séjourné en zones maritimes	système fermé	5 min.	- Lumière - Charge particulaire

Tableau I-2: Ensemble des travaux menés sur la solubilisation des particules atmosphériques par expérience de dissolution sous diverses conditions.

Les études en système fermé ne permettant pas de distinguer l'étape de dissolution de celle de précipitation des phases solides, des études ont été effectuées en système ouvert. Les particules

sont alors soumises à un flux d'eau permanent, de sorte que la dissolution se déroule hors équilibre. Dans ce cas, seule la réaction de dissolution contrôle la solubilité de l'aérosol dans l'eau. Il est donc clair que les solubilités données par les différents auteurs ne représentent pas la même réalité selon l'une ou l'autre des démarches choisies.
Par conséquent, on peut s'attendre à ce que les résultats de solubilité obtenus à partir de protocoles expérimentaux aussi différents soient très variables. Cette variabilité peut cependant s'avérer intéressante pour distinguer les principaux facteurs jouant sur la solubilisation des particules, comme nous le verrons dans le § I.2.

Les travaux portant sur les eaux de surface ont été conduits par les géologues dans le but de comprendre l'altération des roches sous l'effet de l'eau, phénomène impliqué dans des processus tels que l'acidification des sols. Les conditions d'expérience utilisées pour ces travaux doivent être représentatives des échelles géologiques et portent donc sur des périodes de plusieurs centaines d'heures. Dans les eaux atmosphériques, le temps de contact entre la particule et l'eau est beaucoup plus court que dans les sols (cf. Introduction). A ce titre, les résultats de solubilité obtenus dans ces travaux ne présentent pas un intérêt direct pour mon travail et ne seront pas comparés en tant que tels aux résultats des études sur la solubilisation des particules dans les eaux atmosphériques ou de type marin.
Par contre, les mécanismes et les cinétiques de dissolution qui y ont été démontrés et qui sont à l'heure actuelle généralement bien reconnus, sont d'un grand intérêt pour ce travail.
Outre les simulations expérimentales, la réactivité des minéraux dans les eaux de surface a pu être mis en évidence par les analyses de surface des minéraux altérés via des techniques de spectrométrie d'électrons (XPS, auger) ou de faisceau d'ions (RNBA, RBS, ERDA, SIMS) et aussi par la voie de la modélisation.
Les principaux articles portant sur les différentes voies d'investigation suivies pour cette altération des minéraux par les eaux de surface sont résumés dans le tableau I-3.

Expériences de dissolution		**Analyses de surface**	**Modélisations**
Système ouvert	**Système fermé**		
• Chou et Wollast, 1984 • Wollast et Chou, 1985 • Holdren et Speyer, 1985 • Mast et Drever, 1987 • Knauss et Wollery, 1989 • Bruno et al., 1991 • Stilling et Brantley, 1995 • Kalinowski et Schweda, 1996	• Tole et al., 1986 • Carroll-Webb et Walther, 1988 • Bruno et al., 1991 • Plettinck et al., 1994 • Zysset et Schlinder, 1996 • Huertas et al., 1999	• Berner et al., 1985 • Schott et Petit, 1987 • Casey et al., 1988 • Casey et al., 1989 • Petit et al., 1989 • Hellmann et al., 1990 • Sjöberg et Schweda, 1992 • Sjöberg et al., 1995 • Schweda et al., 1997 • Hellmann et al., 1997	• Wieland et al., 1988 • Brady et Walther, 1989 • Biber et al., 1994 • Xiao et Lasaga, 1996

Tableau I-3: Compilation des principaux travaux portant sur l'altération des roches par les eaux de surface classés en fonction des voies d'investigation

Ce tableau met en évidence qu'une grande partie des études menées en réacteur ont été effectuées en système ouvert à l'inverse des études portant sur la solubilité des aérosols, ceci dans le but d'atteindre l'état quasi-stationnaire observé en réalité. Un certain nombre de travaux ont aussi été conduits en système fermé de façon à induire une accumulation temporaire des produits de dissolution qui peut mener à la formation d'un précipité. Il est ainsi possible d'atteindre un équilibre thermodynamique qui permet de définir les espèces minérales chimiquement invariantes qui contrôlent la solubilité du minéral considéré.

On peut également noter dans ce tableau que de nombreuses analyses de surface ont été menées à la suite des études d'altération en réacteur ouvert ou fermé pour évaluer les modifications chimiques et minéralogiques de la surface des minéraux en fonction de l'altération.

I.1.2 Valeurs de la solubilité

En chimie des solutions, les concentrations des espèces en solution impliquées dans un équilibre hétérogène entre une phase solide et une solution sont toujours données par le produit de solubilité du solide. La solubilité d'une espèce correspond alors à la concentration maximale de l'espèce dissoute lorsque le produit de solubilité du solide est atteint, sans considération de temps.

La situation d'une goutte atmosphérique est différente car la particule solide est généralement constituée par des minéraux cristallins qui sont souvent difficilement solubles. Les conditions de dissolution et de précipitation de ces minéraux en phase aqueuse seront précisées en détail dans la suite de ce travail (cf. §.I.2.2). On sait toutefois que l'équilibre entre un minéral et une solution évolue généralement lentement, et les espèces dissoutes en solution se trouvent souvent à saturation pour une autre phase solide que le minéral en voie de dissolution. En conséquence, la règle du produit de solubilité ne s'applique pas pour le solide qui se dissous mais l'équilibre est atteint lorsque la concentration de l'espèce dissoute atteint la valeur imposée par le produit de solubilité de la phase solide précipitante la plus probable.
En pratique on ne peut donc définir la solubilité des éléments dissous dans une goutte d'eau atmosphérique ni à partir du produit de solubilité du solide qui se dissous, ni par celui de la phase précipitante limitante qui est rarement connue, puisque dépendante des conditions du milieu. Par conséquent, on définit généralement la solubilité de façon globale en % d'un élément X présent à la fois dans la fraction soluble d'un aérosol et dans la phase insoluble, où $X_{soluble}$ et $X_{insoluble}$ les quantités correspondantes de X dans ces phases, par:

$$\text{Solubilité}\,(X) = \frac{X_{\text{soluble}}}{X_{\text{insoluble}} + X_{\text{soluble}}} \times 100$$

E. I-1

Cette définition qui correspond à la solubilité relative de X sera principalement utilisée dans la suite de ce travail. Toutefois, on trouve également dans la littérature des solubilités absolues (masse de X /masse de phase particulaire par exemple).
Le tableau I-4 donne les solubilités élémentaires relatives que j'ai pu évaluer pour chaque élément à partir des travaux publiés.
Ainsi qu'on s'y attendait, il apparaît clairement sur le tableau I-4 qu'il existe une très grande hétérogénéité des résultats. On constate en effet que pour un même élément, les valeurs de solubilité obtenues diffèrent énormément d'un auteur à un autre mais également dans un même article selon par exemple l'événement pluvieux considéré (Colin et al., 1990) ou encore le type d'aérosol lessivé (Spokes et al., 1994).

Elément	Solubilité (%)	Références
Al	20-26	Colin et al., 1990
	0,1-71	Jickells et al., 1992
	0,3-42	Lim et Jickells, 1990
	4-62	Lim et al., 1994
	0,3-32	Losno et al., 1993
	8-32	Millet et al., 1995
	0,5-48	Prospero et al., 1987
	1-23	Chester et al., 1993
	5-15	Maring et Duce, 1987
	0,6-27	Spokes et al., 1994
Ca	97-98	Colin et al., 1990
	48-100	Millet et al., 1995
	55	Hoffmann et al., 1997
	10-33	Williams et al., 1988
Cd	66-95	Gatz et al., 1984
	9-100	Millet et al., 1995
	48-91	Lindberg et Harris, 1983
Cu	30-90	Gatz et al., 1984
	2-79	Jickells et al., 1992
	9-92	Lim et al., 1994
	20-54	Chester et al., 1993
	20	Hoffmann et al., 1997
Fe	16,8	Colin et al., 1990
	3-98	Millet et al., 1995
	1-18	Chester et al., 1993
	2	Hoffmann et al., 1997
	0,3-12	Spokes et al., 1994
	0,05-1,25	Williams et al., 1988
	6,1-10,6	Zhu et al., 1993
	3,45-12,08	Zhu et al., 1997
	12-23	Zhuang et al., 1992
K	87,2-92,3	Colin etal., 1990
	25	Hoffmann et al., 1997
Mg	30-93	Millet et al., 1995
	20	Hoffmann et al., 1997
	0,27-10,86	Williams et al., 1988
Mn	15-100	Jickells et al., 1992
	15-100	Millet et al., 1995
	20-52	Chester et al., 1993
	20	Hoffmann et al., 1997
	70-92	Lindberg et Harris, 1983
	25	Statham et Chester, 1988
	1,5-30	Spokes et al., 1994
	0,3-23,8	Williams et al., 1988
Pb	45-92	Ebert et Beachman, 1998
	5-83	Gatz et al., 1984
	1,4-76	Lim et Jickells, 1990
	6-98	Lim et al., 1994
	40-100	Millet et al., 1995
	35-69	Chester et al., 1993
	55-88	Lindberg et Harris, 1983
Zn	87-95,5	Colin et al., 1990
	97-96	Gatz et al., 1984
	27-97	Jickells et al., 1992
	92-98	Lim et al., 1994
	15-99	Losno et al., 1988
	22-100	Millet et al., 1995
	50-89	Chester et al., 1993
	73	Hoffmann et al., 1997
	74-95	Lindberg et Harris, 1983

Tableau I-4: Valeurs de solubilité élémentaire calculées à partir de l'ensemble des articles recensés considérant aussi bien les mesures de terrain que les expériences en laboratoires.

I.2 Facteurs jouant sur la solubilité des aérosols en phase aqueuse

La compréhension de la solubilisation de l'aérosol dans la phase aqueuse implique de pouvoir cerner les points importants pouvant expliquer la variabilité des solubilités mesurées dans les divers travaux recensés. Cette démarche, suivie dans la suite de ce chapitre, permettra de mettre en évidence les facteurs d'influence de la dissolution des aérosols en phase aqueuse et aussi les problèmes posés par les différents types d'étude.

I.2.1 Influence du pH de la phase aqueuse

Quand on considère l'ensemble des études menées sur la solubilité des aérosols, il est assez généralement reconnu que le pH a un effet sur la solubilisation des particules atmosphériques dans l'eau (Moore, et al., 1984; Prospero & Nees, 1987; Statham & Chester, 1988; Williams, et al., 1988; Zhuang, et al., 1992; Zhu, et al., 1993; Lim, et al., 1994; Spokes, et al., 1994; Millet, et al., 1995; Spokes & Jickells, 1996). Bien que l'effet du pH soit reconnu de façon globale, il existe pour un élément donné des divergences quant à savoir si le pH a une influence sur sa solubilité ou non (Tableau I-5). Par exemple la solubilité du manganèse est dépendante

du pH pour Williams et al. (1988) et Statham et Chester (1988), alors que Millet et al. (1995) concluent de leur travaux que le pH n'influence pas la solubilité de cet élément dans la phase aqueuse. De même, il a été trouvé que les variations de solubilité du zinc pouvaient être soit hautement sensibles aux valeurs du pH dans l'eau de pluie (Losno, et al., 1988), soit pratiquement insensibles (Millet, et al., 1995).

De telles divergences s'observent pour la plupart des éléments qui ont été étudiés par plus de trois auteurs, comme le zinc (Gatz, et al., 1984; Losno, et al., 1988; Williams, et al., 1988; Colin, et al., 1990; Millet, et al., 1995), le calcium (Williams, et al., 1988; Colin, et al., 1990; Millet, et al., 1995) ou le fer (Moore, et al., 1984; Williams, et al., 1988; Zhu, et al., 1992; Zhuang, et al., 1992; Spokes, et al., 1994; Millet, et al., 1995). Le seul élément qui voit un accord entre les auteurs quant à la dépendance au pH de sa solubilité est l'aluminium, dont la solubilisation est totalement corrélée avec l'acidité (Maring & Duce, 1987; Prospero & Nees, 1987; Colin, et al., 1990; Losno, et al., 1993; Spokes, et al., 1994; Millet, et al., 1995).

	pH	**Al**	**Fe**	**Mn**	**Zn**	**Ca**	**Mg**	**Pb**	**K**	**Cu**
Colin et al., 1990	3,05-5,26	++			+	-			+	
Gatz et al., 1984	3,5-7				+/-			++		
Losno et al., 1988	4-7				++					
Losno et al., 1991	3,05-6,88	++								
Maring & Duce, 1987	5,5-8	++								
Millet et al., 1995	2,27-6,16	++	++	-	-	+	++	+		
Moore et al., 1984	5,4-8		-	-						++
Prospero & Nees, 1987	3,9-6,7	++								
Spokes et al. , 1994	2-7	++	++							
Statham & Chester, 1988	2-5,1			++						
Williams et al., 1988	2,5-5		++	+	+	++	++			+
Zhu et al., 1992	2-5-8		++							
Zhuang et al., 1992	2-4,8		++							

Tableau I-5: Comparaison de la dépendance au pH de la solubilité de plusieurs éléments dans les précipitations ou *par expérience de dissolution* , avec ++ signifiant une forte sensibilité au pH, + une faible solubilité et - une insensibilité au pH.

Quand un effet du pH est observé, il apparaît le plus souvent que la dépendance de la solubilité des éléments au pH implique une corrélation négative (Prospero & Nees, 1987; Statham & Chester, 1988; Williams, et al., 1988; Colin, et al., 1990; Zhuang, et al., 1992; Chester, et al., 1993; Losno, et al., 1993). Par exemple, la solubilité du fer est 5 fois plus forte à pH 2,0 qu'à pH 4,8 lors d'expérience de dissolution (Zhuang, et al., 1992). Cependant, cette corrélation négative entre pH et solubilité n'est pas forcément uniforme sur l'ensemble de la gamme de pH observée dans les pluies. Losno et al. (1988) observent en effet que le zinc est soluble dans les pluies qui ont un faible pH (pH < 5,5) alors qu'au dessus de ce pH la solubilité diminue radicalement. Ceci met en évidence, au moins dans ce cas, l'existence d'un pH seuil: la solubilité du zinc en fonction du pH de la phase aqueuse présente deux régimes marqués à basse et forte acidité de part et d'autre de cette valeur seuil (Losno, et al., 1988)(Figure I-1). Lim et al. (1994) arrivent aux mêmes conclusions que Losno et al. (1988), mettant en évidence cet effet de pH seuil pour le zinc, et aussi pour le plomb (pH=5,6) et le cuivre (pH=5,6). Nous avions noté précédemment que seul Millet et al. (1995) avaient trouvé que la solubilité du zinc était indépendante des valeurs de pH. Au regard de cette mise en évidence d'un pH seuil, on comprend mieux l'insensibilité au pH attribuée au zinc par Millet et al. (1995) qui n'ont dans leur gamme de prélèvement que des échantillons de pH faible, un seul dépassant 5,5.

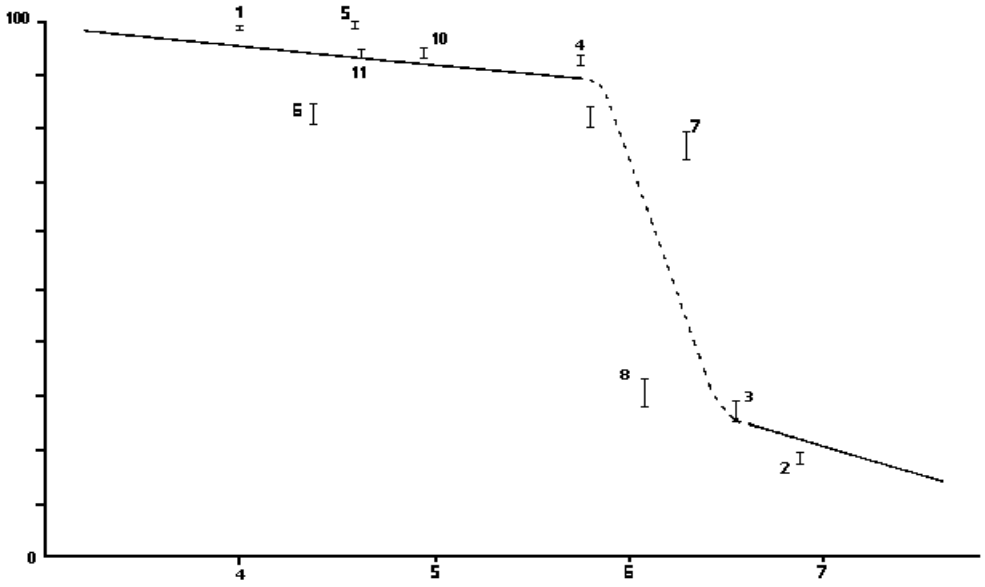


Figure I-1: Pourcentage de zinc soluble dans des échantillons de pluie prélevés en Méditerranée en fonction du pH (Losno et al., 1988)

De la même façon, la dépendance au pH de la solubilité du fer n'est pas uniforme sur l'ensemble de la gamme des valeurs de pH observée dans les pluies. Les simulations expérimentales comme les mesures de terrain mettent en effet en évidence que la solubilité du fer dans les aérosols crustaux dépend du pH de la phase aqueuse dans la gamme pH 2 et 5,5 (Zhu, et al., 1992; Zhuang, et al., 1992; Spokes, et al., 1994), mais y est indépendant entre pH 5,5 et 8 (Moore, et al., 1984). On peut également noter que, sur la gamme de pH 2 à 5,5, la corrélation entre la solubilité absolue du fer et le pH a une pente beaucoup plus marquée entre 2 et 3 qu'entre 3 et 5,5 (Zhuang, et al., 1992) (Figure I-2).

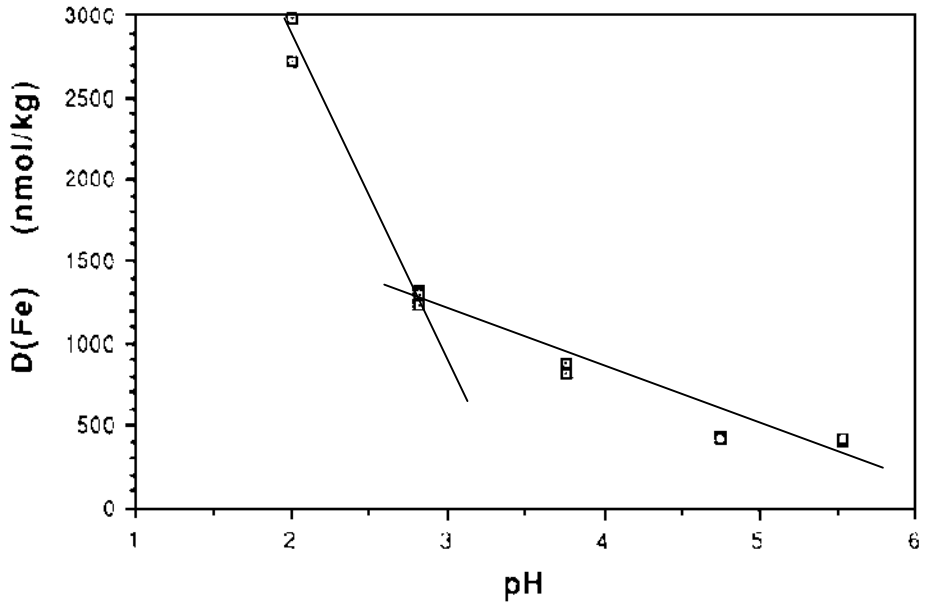


Figure I-2: Quantité de fer dissous à partir d'aérosols minéraux en fonction du pH de la phase aqueuse altérante (Zhuang et al., 1992)

A partir de ces observations, il apparaît donc clairement qu'il faut prendre en compte une gamme de pH de la phase aqueuse suffisamment étendue pour pouvoir conclure sur une éventuelle relation pH/solubilité.

Outre la gamme d'étude du pH, il peut être aussi nécessaire de suivre les variations de pH de la phase aqueuse. Il s'avère en effet que le pH des gouttes n'est pas constant au cours du temps. Il est gouverné par un équilibre entre les acides et les espèces neutralisantes dissoutes à partir de la matrice solide et de la phase gazeuse. Les principaux acides incorporés dans les gouttelettes d'eau sont H_2SO_4, HNO_3, HCl ou des acides organiques (HCOOH et CH_3COOH) (Galloway & Gaudry, 1984). Ces acides sont issus d'une part de la dissolution des gaz et également des aérosols inclus dans les gouttes. Il existe deux types d'agents neutralisants alcalins, d'une part l'ammoniac gazeux (NH_3) qui représente une source d'ions ammonium dans la goutte (Kulshrestha, et al., 1996; Sanusi, et al., 1996), et d'autre part les espèces alcalines provenant des poussières terrigènes comme la calcite (Loÿe-Pilot, et al., 1986; Khemani, et al., 1987; Losno, et al., 1991; Kulshrestha, et al., 1996; Sanusi, et al., 1996).

Par des expériences de dissolution en circuit ouvert, Statham et Chester (1988) trouvent une corrélation négative entre les concentrations en manganèse dissous en fonction du temps et le pH de la solution altérante (Figure I-3). Toutefois, leurs résultats mettent en évidence que l'évolution des concentrations de manganèse dissous en fonction du temps est modifiée selon que l'on travaille ou non en milieu tamponné. Si le milieu n'est pas tamponné, les auteurs constatent que le pH passe de 5 à 2,3 en 20 min, puis la valeur du pH atteint 6,7 après 5 heures. Parallèlement les concentrations en manganèse dissous augmentent dans les 20 premières minutes d'expériences, puis diminuent et ré-augmentent (Figure I-3).

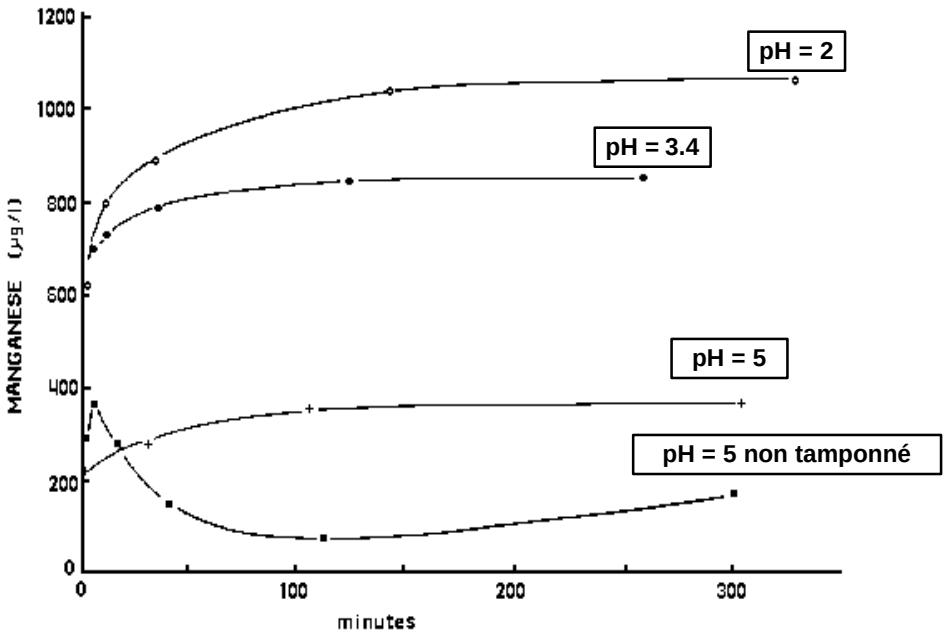


Figure I-3: Solubilisation du manganèse à partir de particules marines dans de l'eau de pluie en fonction du pH et du temps dans le cas de solution tamponnée ou non (Statham et Chester, 1988).

Ainsi ils montrent que si le milieu n'est pas tamponné, ce qui se dissout à partir de l'aérosol peut modifier le pH et donc modifier la relation pouvant être établie entre pH et solubilité au cours du temps.

L'effet des modifications du pH sur la solubilité apparaît aussi clairement dans les travaux de Williams et al. (1988) dans lesquels les concentrations en Ca et Mg montrent une corrélation positive significative avec le pH dans les eaux de pluies, alors que dans leurs expériences de dissolution, les concentrations dissoutes de ces éléments montrent une légère anticorrélation avec le pH. Ceci peut être lié au fait que ces auteurs collectent le dépôt total humide et ne séparent les phases particulaire et dissoute qu'après un ceratin temps. Ils trouvent en effet une augmentation du pH des échantillons de pluies entre le lieu de prélèvement et le laboratoire attribuée à une dissolution de carbonates ($CaCO_3$), ce qui pourrait expliquer les résultats obtenus.

De la même façon, les résultats de Gatz et al. (1984) montrent que la dépendance au pH sur la solubilité du plomb et du zinc diffèrent si on considère le dépôt total ou exclusivement le dépôt humide. Dans leur travail, le plomb contenu dans les échantillons humides a une solubilité qui croit lorsque le pH diminue. Par contre en ce qui concerne le dépôt total, le comprtement de la solubilité est différent si l'on est à pH inférieur à 4,5 ou supérieur à 4,5. Pour comprendre cette évolution de la solubilité entre les deux types de prélèvement, on peut s'appuyer sur l'idée que la dissolution des aérosols modifie le pH et donc en conséquence la solubilité.
Par conséquent, si les pluies collectées ne sont pas filtrées, ou si les expériences de dissolution ne sont pas faites en milieu tamponné, la libération d'espèces acidifiantes ou neutralisantes à partir des particules peut entraîner des modifications du pH qui doivent être prises en compte pour établir la relation entre le pH et la solubilisation des éléments.

Finalement, il y a une très forte interaction entre le pH et la solubilité des éléments: une augmentation de pH par libération d'espèces neutralisantes induit une diminution de la solubilité, et donc conduit à terme à l'établissement d'un équilibre entre les espèces libérées en solution et l'aérosol incorporé. Spokes et al. (1994) observent une réponse rapide (quelques minutes) de la solubilité à un changement brutal de pH. Cependant, un état d'équilibre n'est à nouveau atteint qu'au bout de dizaines d'heures. Par conséquent si l'on considère que le temps de vie d'un nuage est de l'ordre de 1 à 3 heures et que celui d'une goutte de pluie de quelques minutes, aucun équilibre entre la phase solide et les éléments dissous en phase aqueuse ne peut être obtenu dans la goutte en ce qui concerne la solubilisation des espèces.

Pour conclure, il apparaît que le pH semble bien être un facteur essentiel de la solubilisation des aérosols en phase aqueuse. Cette dépendance n'est pas découplée des conditions prévalant au sein de la goutte d'eau: la dissolution des espèces acidifiantes ou neutralisantes et la gamme de pH considérée, sont autant de points pouvant influencer cette dépendance. Bien qu'un certain nombre de données soient disponibles sur le sujet et que les points importants reliant pH et solubilité aient été dégagés, aucune relation quantitative n'a été jusqu'à présent établie entre ces deux paramètres, quelque soit l'élément considéré.

I.2.2 Influence de la nature des aérosols

Avant de s'intéresser au rôle de la nature des aérosols sur leur solubilité, il est important de bien distinguer toutes les notions que recouvre la classification des aérosols.

I.2.2.1 Caractéristiques des aérosols atmosphériques

La nature d'un aérosol est reliée à l'origine des particules, c'est à dire à leur mode de formation. On peut ainsi généralement séparer les particules selon trois origines: les aérosols minéraux issus de l'érosion de la croûte terrestre, les aérosols marins provenant du pétillement océanique et les aérosols anthropiques dont les principaux sont issus de la combustion (Annexe 1).

Les différentes natures d'aérosols peuvent être également distinguées selon leur composition chimique à la source (Tableau I-6).

Composés	Aérosol urbain	Aérosol continental	Aérosol marin
SO_4^{2-}	31,7 %	35,6 %	23,1 %
NO_3^-	6,9 %	11,3 %	0,4 %
Cl^-	4,3 %	1,6 %	41,4 %
Br^-	0,2 %	-	0,1 %
NH_4^+	11,1 %	15,7 %	1,4 %
Na^+	2,7 %	0,8 %	26,0 %
K^+	1,0 %	0,9 %	0,9 %
Ca^{2+}	3,6 %	2,2 %	1,5 %
Mg^{2+}	1,4 %	-	3,6 %
Al_2O_3	3,3 %	5,6 %	-
SiO_2	3,6 %	18,1 %	-
Fe_2O_3	2,9 %	5,3 %	0,6%
CaO	-	1,5 %	-
Total	72,7%	98,6%	99,0%

Tableau I-6: Pourcentage massique moyen en composés minéraux (excepté le carbone) pour différents types d'aérosols. Adapté de Warneck (1988).

Le tableau I-6 montre que les aérosols anthropiques sont principalement composés de sulfates, de nitrates ou d'ammonium. Le carbone suie et la matière organique condensée y sont également fortement représentés (Heintzenberg, 1989). La fraction grossière terrigène contient principalement de la matière crustale comportant essentiellement Al, Si, Fe, Mg, K, Ca et des carbonates (Gomes, 1990), alors que les particules issues du pétillement marin sont principalement constituées de halite et libèrent donc essentiellement Na^+ et Cl^- avec des quantités non négligeables de K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, SO_4^{2-} (Warneck, 1988).
Toutefois, plusieurs observations montrent que les particules prélevées dans l'atmosphère en zones éloignées des sources ne présentent pas des compositions uniformes typiques de celles qui ont été présentées ci-dessus mais des mélanges de plusieurs types d'aérosols (Andreae, et al., 1986; Levin & Ganor, 1996).

Outre la différence de composition chimique trouvée sur des aérosols de nature différente, la taille des particules diffère aussi énormément. Les particules d'aérosol que l'on trouve dans l'atmosphère se placent dans une classe de taille allant de 10^{-3}µm à 100µm de diamètre (Lodge, 1991). On sépare généralement les aérosols en trois classes : les grosses particules dont le diamètre est compris entre 1 et 100 µm, et les fines particules de diamètre inférieur à 1 µm où on distingue les noyaux d'Aitken (de 0.005 à 0.1µm de diamètre) et le mode d'accumulation (0,1 à 1 µm de diamètre) (Whitby, 1976). Il s'avère que cette distribution en taille dépend d'une part de l'origine de l'aérosol et d'autre part de la distance par rapport à la source (Slinn, 1983). En général, les particules dans la gamme de taille inférieure à un diamètre de 1µm sont formées par conversion gaz-particules, alors que celles plus grosses sont formées directement

par des processus mécaniques. Ainsi, la taille des aérosols est étroitement corrélée à leur nature (Annexe 1).

I.2.2.2 Rôle de la nature des liaisons chimiques dans l'aérosol

Spokes et al. (1994) ont comparé directement des aérosols d'origine saharienne, donc à dominante crustale, à des particules urbaines. Ils montrent que le fer, le manganèse et l'aluminium ont des solubilités plus élevées quand ils proviennent des aérosols anthropiques que quand ils proviennent de matériel désertique. De même, Zhuang et al. (1992), au regard d'expériences faites sur des aérosols marins et des loess chinois, concluent que le fer d'origine marine est 5 à 17 fois plus soluble que le fer issu des loess chinois.

En ce qui concerne les collectes de précipitations, plusieurs démarches ont été mises en place pour montrer l'influence de la nature des aérosols sur le contrôle de la solubilité. Colin et al. (1990) ont suivi l'évolution de la distribution soluble/insoluble en fonction de la trajectoire des masses d'air amenant les événements pluvieux collectés. Ils trouvent que la fraction soluble augmente quand les masses d'air proviennent de zones industrialisées ou marines.
Considérant que les aérosols ne sont pas purement anthropiques, crustaux ou marins, Jickells et al. (Jickells, et al., 1992) se sont basés sur les facteurs d'enrichissement et des analyses à régression multiple pour mettre en évidence l'influence de la nature de la phase solide sur la solubilité. Ils suggèrent que les éléments solubles sont ceux qui ne sont pas liés à des matrices crustales mais plutôt associés aux sels de mer ou au coating d'aérosols d'origine anthropique.
En considérant également que les aérosols récupérés dans les échantillons de pluie sont des mélanges de plusieurs types d'aérosols, Gatz et al. (1984) posent l'idée que la quantité en aluminium insoluble des aérosols est une bonne estimation de la part crustale des particules. En effet, ils montrent que plus la concentration en Al insoluble augmente, plus la solubilité des éléments étudiés diminue (Figure I-4), mettant ainsi en évidence une corrélation négative entre la solubilité des éléments et la part crustale des aérosols.

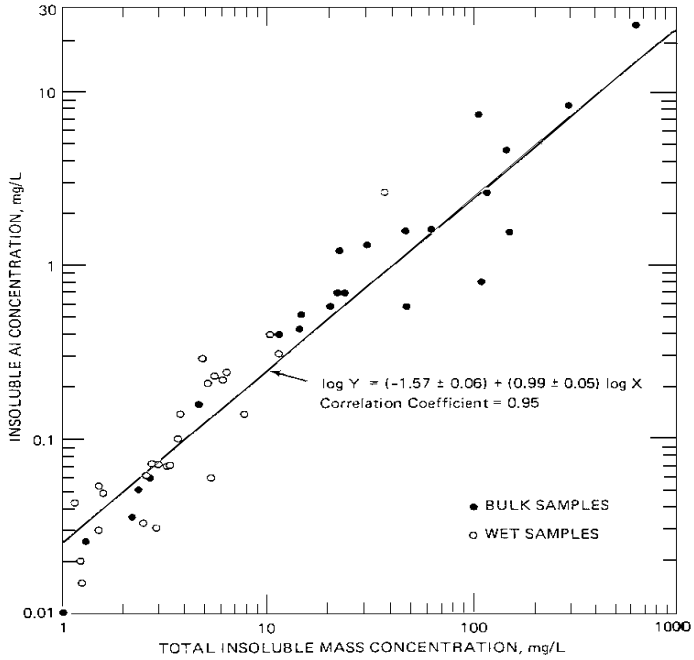


Figure I-4: Variation des concentrations en Al insoluble en fonction de la charge particulaire insoluble totale dans les pluies (Gatz et al., 1984).

Un même type d'observation peut être fait pour la matière crustale. Le fer peut se trouver sous deux formes dans les aérosols crustaux, soit il est inclus dans la phase aluminosilicatée, soit il se trouve sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes (Zhuang, et al., 1992) (Annexe 2). Zhu et al. (1992) montrent que la solubilité des ions ferriques de l'hydroxyde de fer peut être 10^5 fois plus élevée que celle de l'hématite (Fe_2O_3) dans le même milieu. Ainsi, selon la forme minéralogique dont est issu l'élément libéré, sa solubilité peut énormément varier.

Pour expliquer l'influence de la forme minéralogique sur la solubilité, Chester a considéré le rôle du type de liaison par laquelle les éléments sont reliés entre eux dans l'aérosol (Chester, et al., 1993). Il a ainsi démontré qu'il existait une corrélation significative entre la solubilité des métaux dans l'eau de mer et la nature de leur liaison dans les aérosols parents. Les éléments les plus facilement libérés lors d'une extraction séquentielle[1], s'avèrent être ceux qui sont les plus solubles. Ainsi, plus les éléments sont fortement liés entre eux, plus leur solubilité est faible. En prenant l'aluminium comme estimation de la concentration en matière crustale, il apparaît que la solubilité des éléments diminue quand la concentration en Al augmente. Plus il y a une fraction crustale importante plus la solubilité est faible car la part urbaine des aérosols diminue, ce qui entraîne une baisse du caractère extractible des éléments. Ainsi, Chester a établi un classement des éléments en fonction des liaisons par lesquelles ils sont liés dans la matrice solide (Chester, et al., 1993):

- Les éléments insolubles qui ont une très basse solubilité car ils sont liés de façon forte dans l'aérosol (cas du réseau cristallin): c'est le cas du fer et de l'aluminium qui sont des éléments principalement d'origine crustale.
- Les éléments de solubilité intermédiaire, comme Mn ou Cd qui sont à la fois d'origine crustale et anthropique, qui ont une solubilité un peu plus élevée du fait de leur part anthropique.
- Les éléments très solubles: Cu, Zn, et Pb qui sont des métaux principalement d'origine anthropique faiblement liés à l'état solide.

Spokes et al. (1994) par la même extraction séquentielle sur les aérosols utilisés pour leur étude en arrivent aux mêmes conclusions quant à l'influence des liaisons chimiques à l'état solide sur la distribution particulaire/dissous pour le fer, le manganèse et l'aluminium.
Suite à un suivi des solubilités dans des pluies en fonction de la provenance des masse d'air, Colin et al. (1990), de leur côté, émettent une classification des éléments insolubles et solubles qui est en accord avec les conclusions de Chester. Ils trouvent deux groupes d'éléments pouvant être distingués par leur solubilité dans les précipitations: les insolubles, Al et Fe, d'origine principalement crustale et donc hautement insolubles (la légère fraction soluble qu'ils observent viendrait en partie de la couche de surface des cendres volantes) et les essentiellement solubles (Cl, S, K, Ca, Zn) qui sont d'origine marine ou anthropique.

Tanaka et al. (1981) et Millet et al. (1995) ont aussi interprété les solubilités obtenues sur la base d'une distinction entre les éléments d'origine minérale et ceux de provenance non crustale.

[1] Cette extraction se fait en trois étapes: une première étape où les particules sont placées dans une solution d'acétate d'ammonium à pH 7 pendant 15 min permettant d'extraire les éléments adsorbés sur la particules, puis les particules sont mises dans une solution d'acide acétique à 25% et d'hydroxylamine pendant 6 heures entraînant la dissolution des carbonates et des oxydes, et enfin les particules sont complètement dissoutes dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique à 100°C pour déterminer les fractions réfractaires et inorganiques.

Il s'avère que les éléments minéraux (Al, Si, Fe, Ti, Cr) font principalement partie de la fraction insoluble, alors que les autres éléments ont une composante soluble majoritaire. Les éléments dont les sources sont mixtes tel que Ba, Rb ou Mn présentent une solubilité qui est intermédiaire (Jickells, et al., 1992).

I.2.2.3 Rôle de la capacité des aérosols à modifier le pH

La composition chimique des aérosols peut également avoir un effet sur la libération en phase aqueuse d'espèces acidifiantes ou neutralisantes (cf. §.I.2.1) jouant sur le pH de la phase aqueuse, et donc sur la solubilité.
Il s'avère que l'ajout d'aérosols sahariens entraîne une augmentation du pH de l'eau (Spokes, et al., 1994) et inversement celui d'aérosols anthropiques une diminution (Williams, et al., 1988).
Sachant que les équilibres de solubilité pour un élément donné varient en fonction du pH (Prospero & Nees, 1987), l'influence de la phase minérale sur le pH s'avère être un facteur primordial pour la compréhension du processus de dissolution. Losno et al. (1993) montrent par exemple que pour un pH supérieur à 5, la dissolution de l'aluminium découle d'un équilibre avec la gibbsite alors que pour un pH inférieur, la solubilité de l'aluminium est limitée par un sel hydroxysulfate.

I.2.2.4 Rôle de la taille des particules

Ebert et Beachman (1998) montrent que pour une gamme de taille de goutte donnée, les quantités de plomb libérées en solution sont d'autant plus importantes que la taille des particules incorporées est faible. De leur côté, les travaux de Lindberg & Harriss (1983) montrent que pour les éléments étudiés (Cd, Mn, Pb et Zn), la solubilité augmente quand la taille des particules diminue. Lindberg et Harriss (1983) considèrent que cette tendance est due à la combinaison de différents facteurs:

- une surface beaucoup plus importante pour une population de petites particules pour une population de même masse de particules plus grosses
- la différence dans la chimie des sources contribuant à former chaque fraction de taille
- la quantité d'ions H^+ libérés dans l'eau, plus importante pour les petits aérosols que pour les gros

Ce dernier point a également été soulevé par Zhu et al. (1992) qui met en évidence que le pH mesuré des gouttes dépend de la taille des aérosols qui y sont incorporés. Les sulfates non marins, c'est à dire ceux d'origine anthropique, sont concentrés dans la fraction submicronique des aérosols. Ces aérosols libèrent de l'acide sulfurique en phase aqueuse et entraînent donc une acidification de la goutte. Par contre, les aérosols minéraux qui sont neutralisants, sont distribués assez uniformément à travers les différentes classes de taille.
En conséquence la taille des aérosols semble avoir à la fois une influence directe sur la solubilité puisqu'elle détermine la surface d'échange et à la fois un effet indirect puisque la taille des aérosols est liée à leur source, celle-ci conditionnant leur capacité à modifier le pH de la goutte et le type de liaisons de la phase particulaire.

I.2.2.5 Conclusions

Au regard de ces différents résultats et remarques, la nature de l'aérosol semble particulièrement influencer sa solubilité, même si aujourd'hui on ne connaît pas de façon claire la relation entre les deux. Le fait que la nature des particules agisse sur les propriétés physico-chimiques de la phase aqueuse (pH, taille des gouttes) entraîne une difficulté pour tirer des

conclusions des données jusqu'à présent obtenues. Toutefois, la diversité dans la nature des aérosols constitue la principale difficulté pour identifier l'influence de l'aérosol sur le processus de dissolution que ce soit de façon directe ou indirecte via les modifications des propriétés de la phase aqueuse comme le pH. Une étude plus poussée sur la relation entre la nature des aérosols et leur solubilité implique donc de bien connaître les caractéristiques de dissolution en fonction de la composition chimique et minéralogique des aérosols ainsi que de leur taille.

I.2.3 Influence du transport

L'aérosol dans la troposphère peut avoir un temps de résidence de l'ordre de la semaine et donc voyager sur des milliers de kilomètres. Plusieurs travaux ont mis en évidence des associations de différents types d'aérosols dans les particules prélevées en atmosphère marine loin de leurs sources, comme celles formées d'un cœur minéral et d'une surface constituée par des sels de mer (Andreae, et al., 1986; Levin & Ganor, 1996). Les analyses d'aérosols effectuées en zone continentale donnent des résultats similaires aux aérosols crustaux recouverts de composés anthropiques tels que de l'acide sulfurique ou nitrique (Okada, et al., 1987; Winchester & Wang, 1989; Parungo, et al., 1995).
Andreae et al. (1986) et Levin et Ganor (1996) démontrent que le passage des aérosols au sein des gouttes d'eau nuageuses semble être le facteur important à prendre en compte pour expliquer ces modifications de composition. Ils suggèrent que, soit une collision entre un aérosol minéral et une goutte d'eau formée sur un CCN sulfate ou sel de mer, soit une collision/coalescence entre deux gouttes contenant pour l'une un aérosol insoluble crustal et pour l'autre un aérosol sulfate ou de sel de mer, serait le processus expliquant l'association de matière observée. Ensuite, lors de l'évaporation des gouttes, les sulfates et les sels de mer dissous en solution précipitent à la surface des particules minérales qui ne sont que partiellement solubles. Les particules minérales acquièrent dès lors une couche plus soluble en surface qui va donc modifier globalement leur fraction soluble.
Les espèces provenant de la phase particulaire ne sont pas les seules à pouvoir précipiter sur la particule solide lors de l'évaporation. En effet, Hobbs (1993) trouvent par modélisation que l'addition de sulfate produite par oxydation dans la goutte du SO_2 gazeux dissous représente aussi une source de sulfate en surface des aérosols terrigènes. Mamane & Gottlieb (1992) confirment expérimentalement ces résultats en montrant qu'une fraction significative d'aérosol minéral humide est recouvert par de l'acide sulfurique après une exposition à un flux de SO_2 gazeux.
En résumé, il apparaît que l'évolution chimique de l'aérosol lors de son passage dans une goutte d'eau augmente la fraction soluble de l'aérosol. En conséquence, il est naturel de penser que l'influence du parcours suivi par les aérosols est primordiale pour la compréhension du transfert de masse entre les phases aqueuse et particulaire.

Dans le but de vérifier le rôle du trajet de l'aérosol dans l'atmosphère et particulièrement l'impact de son passage en phase aqueuse sur la solubilité de l'aérosol, deux approches ont été suivies:
D'une part, Zhuang et al. (1992) suivent l'évolution de la solubilité du fer dans des loess chinois et des aérosols marins. Le choix des loess chinois tient à ce qu'ils sont la source principale des aérosols collectés en zone océanique. Les résultats montrent que la solubilité du fer dans les aérosols marins est 5 à 17 fois plus forte que dans les loess chinois pour une gamme de pH allant de 2 à 6 (Zhuang, et al., 1992). Une nette augmentation de la solubilité du fer a aussi été mise en évidence quand on compare un matériel pris à sa source et un matériel collecté au

cours de son trajet dans l'atmosphère au dessus des zones océaniques (Guieu & Thomas, 1996).
D'autre part, des expériences de dissolution simulant les passages dans les gouttelettes nuageuses des aérosols, ont été menées par Spokes et al. (1994). Il s'agit en fait de reproduire les gammes de pH vraisemblablement rencontrées par les aérosols lors des cycles d'évapocondensation, c'est à dire faire subir à différents types d'aérosols des variations de pH sur 24h de 2 à 5 ou 6. Il apparaît que la quantité de fer et d'aluminium passant en solution augmente avec le nombre de cycles à bas pH, c'est à dire avec le nombre de passages simulés dans la phase nuageuse (Spokes, et al., 1994; Spokes & Jickells, 1996).

Finalement, plus l'aérosol a séjourné dans l'atmosphère et plus il a subi de cycles d'évapocondensation, plus sa solubilité semble augmenter. Il a été proposé que le mélange des poussières minérales avec des aérosols sulfatés ou marins, suite au processus de coalescence dans le nuage, pourrait constituer le mécanisme tendant à augmenter la solubilité du fer dans les gouttelettes nuageuses ou de pluies (Zhuang, et al., 1992). Les processus nuageux permettent l'apport de composés urbains acides sur les aérosols crustaux qui entraîne une diminution du pH de la goutte et favorise donc la solubilité des métaux dans la phase aqueuse (Spokes, et al., 1994). Le passage dans les gouttes nuageuses des aérosols implique aussi que l'aérosol traverse divers environnements chimiques qui contribuent à l'altération de plus en plus importante de la particule (Prospero & Nees, 1987). Que ce soit au niveau du pH ou de la force ionique, plus l'aérosol a subi de variations de son environnement aqueux au sein de la goutte d'eau, plus sa nature chimique, initialement cristalline, est perturbée et plus il se solubilise facilement (Spokes, et al., 1994).

Il semble donc que le transport de l'aérosol, et plus particulièrement le mélange et l'altération qui y sont associés, sont des données importantes à prendre en compte pour comprendre la solubilité de l'aérosol en phase aqueuse atmosphérique, l'altération étant elle-même régie par la solubilité de l'aérosol et donc par sa nature. Il faut en fin de compte comprendre ce qui lie l'état de l'aérosol aux conditions trouvées dans le nuage pour comprendre le rôle du transport, ce qui finalement revient à comprendre d'une part le rôle du pH et d'autre part celui de la nature de l'aérosol sur la solubilité.

I.2.4 Influence de la charge particulaire de la goutte d'eau

Il a été souvent observé que les concentrations en métaux dans les pluies diminuaient avec l'augmentation de la quantité de précipitation et avec la taille des gouttes (Lindberg, 1982; Gatz, et al., 1984; Williams, et al., 1988; Millet, et al., 1995). La quantité d'eau des précipitations entraînant un effet de dilution sur les concentrations peut aussi avoir un rôle dans le contrôle de la solubilité du matériel solide. L'interdépendance entre la solubilité et la quantité de matière insoluble dans les pluies a été mise en évidence par Gatz et al. (1984) pour 4 éléments: Zn, Pb, Cd et Cu. Ils observent que la solubilité diminue avec l'augmentation des concentrations en matériel insoluble. Ceci peut selon eux s'expliquer par une perte en ions de la solution due à des processus de sorption sur la phase solide. Ils concluent de leurs résultats le rôle essentiel des facteurs météorologiques dans la chimie des pluies et particulièrement de la quantité d'eau dans une pluie.
Dans ce sens, l'intérêt d'étudier le rapport entre la quantité d'eau et la quantité de phase insoluble dans une goutte, c'est à dire la charge particulaire, a été exploité par divers auteurs (Prospero & Nees, 1987; Zhuang, et al., 1992; Spokes & Jickells, 1996; Ebert & Baechmann, 1998). Deux tendances s'opposent: d'une part, les éléments dont la solubilité augmente avec la

charge particulaire, c'est le cas de l'aluminium (Prospero & Nees, 1987; Spokes & Jickells, 1996), et de Mn (Spokes & Jickells, 1996), d'autre part, ceux comme le fer qui montrent une augmentation de leur solubilité avec la diminution de la charge particulaire. Ce dernier résultat s'explique en considérant que la solubilité du fer est sous contrôle d'un équilibre avec une phase solide d'hydroxyde ferrique, dont la concentration de saturation est très faible (Zhuang, et al., 1992).

Les propriétés de la gouttelette nuageuse vont donc influer sur la solubilité des métaux. Le facteur clé à considérer pour expliquer cette influence est la charge particulaire, car elle va déterminer les concentrations en éléments dissous et donc s'il y a ou non saturation par rapport à une phase solide précipitante. Pour comprendre cette influence, il est nécessaire de bien considérer les variations de quantité d'eau dans les gouttes nuageuses et donc de prendre en compte les processus physique tels que la coalescence (cf. Introduction).

I.2.5 Solubilisation des phases solides en milieu aqueux

Le point essentiel pour comprendre la variabilité des solubilités observées se situe au niveau du processus de dissolution proprement dit. En effet, la plupart des études menées se sont appuyées sur les propriétés de la phase aqueuse ou sur celles de la phase solide, pour expliquer comment l'aérosol se solubilise dans une goutte d'eau. L'ensemble des relations obtenues entre le pH de la phase aqueuse, la taille, la composition chimique ou encore le transport des particules avec la solubilité ne peut être cependant expliqué sans que l'on comprenne les mécanismes intervenant dans le transfert de matière entre phase particulaire et phase dissoute. Compte tenu de l'antériorité des connaissances acquises dans le domaine de l'altération des roches par les eaux de surface (Gatz, et al., 1984; Maring & Duce, 1987; Statham & Chester, 1988; Williams, et al., 1988; Spokes, et al., 1994; Hoffmann, et al., 1997), un certain nombre de travaux se sont appuyés sur l'étude de ces mécanismes pour comprendre le processus de dissolution de l'aérosol en phase aqueuse.

I.2.5.1 Processus d'altération

Comme il a été remarqué précédemment (cf. §.I.1.1.2) les travaux conduits sur l'altération des roches sont essentiellement basés sur des études cinétiques en réacteur de dissolution.
Les minéraux calcaire ou les minéraux évaporite (halite, gypse...) sont très solubles et leur dissolution est très rapide et se fait de façon congruente, c'est à dire que les composés dissous sont libérés en solution selon les proportions stoechiométriques du minéral considéré. Au contraire, les minéraux silicatés ainsi que les oxydes et les hydroxydes ont une dissolution beaucoup plus complexe qui diffère selon le type d'arrangement de la matrice silicatée et selon la nature des cations dissous. Toutefois, malgré la grande diversité des matériaux soumis à l'étude, tant du point de vue de leur composition chimique que de leur structure cristallographique, une certaine homogénéité de comportement vis-à-vis de l'action de l'eau a pu être observée. Ainsi, que les études soient menées en réacteur en circuit ouvert ou fermé, il s'avère que la libération des éléments minéraux en solution s'opère selon deux étapes cinétiques caractéristiques. Celles-ci s'observent (Figure I-5) en système fermé par une phase transitoire de courte durée où les concentrations en éléments dissous augmentent rapidement, puis une seconde phase linéaire où les concentrations augmentent plus lentement.

Ainsi, la vitesse de dissolution initiale est élevée et diminue rapidement puis se stabilise dans le second stade de la dissolution pour atteindre une valeur constante mais faible en comparaison de celle observée en début de dissolution.

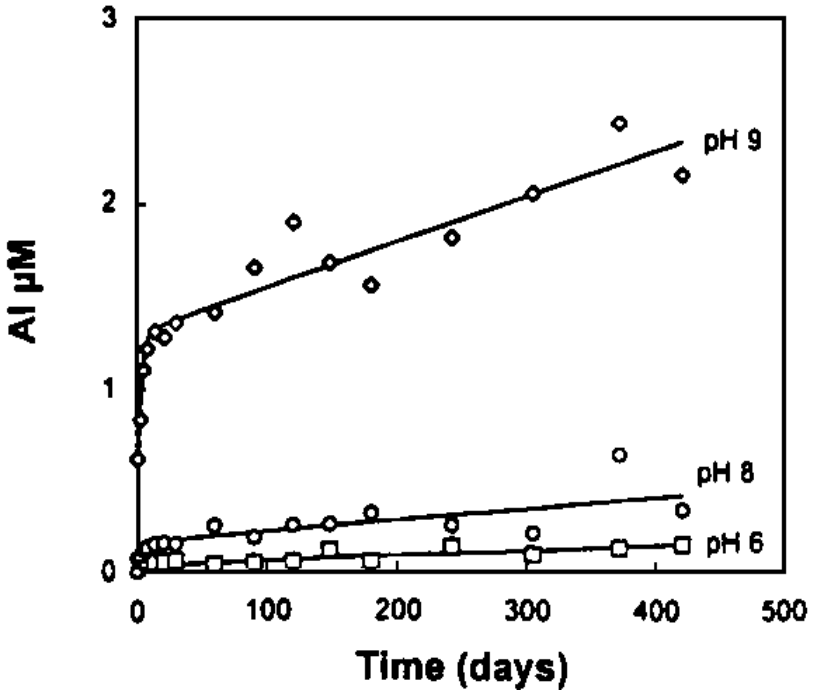


Figure I-5: Evolution des concentrations en Al durant une expérience de dissolution en système fermé sous différents pH (Huertas, et al., 1999).

En outre, il a été montré que lors de l'étape initiale où la dissolution est rapide, la dissolution n'apparaît pas toujours congruente, c'est à dire que les concentrations des espèces libérées en solution ne correspondent pas à la stoechiométrie de la réaction de dissolution du minéral considéré. Cette incongruence est mise en évidence par les rapports de solubilisation au silicium:

$$RRRj = Rj / Rsi$$

où RRRj est la solubilisation relative du composé j (Al, Ca, Na, K...) comparé au silicium (Holdren & Speyer, 1985). Quand RRRj = 1, la dissolution est stoechiométrique par rapport au silicium, les valeurs inférieures à 1 correspondent à un départ préférentiel du silicium par rapport à j et inversement, les valeurs supérieures à 1 indiquent une solubilisation préférentielle de j. Les observations faites montrent que les RRRj pour les alcalins (Na, K) et les alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr) sont initialement élevés tout en restant inférieurs à 2 (Sjöberg, 1989; Shotyk & Nesbitt, 1992). Il en est de même pour Al (Chou & Wollast, 1984; Mast & Drever, 1987; Casey, et al., 1993; Schweda, et al., 1997). Une dissolution non-stoechiométrique de ces éléments est donc observée et elle traduit en fait un départ préférentiel en solution d'alcalins et d'alcalino-terreux par rapport au silicium qui est le constituant propre du réseau cristallin.
En revanche, plusieurs auteurs observent que la dissolution se passe de façon congruente lorsque les vitesses d'altération se sont stabilisées, c'est à dire dans la phase dite linéaire (par exemple (Chou & Wollast, 1984; Holdren & Speyer, 1985).

a. Mécanismes impliqués dans le contrôle de la vitesse de dissolution

Pour expliquer les cinétiques de dissolution observées lors des études d'altération en laboratoire, il est nécessaire de comprendre quels sont les mécanismes qui déterminent la vitesse de dissolution.

Quand un minéral se dissout, plusieurs étapes élémentaires se succèdent:

(1) le transport des réactifs dissolvant de la solution jusqu'à la surface du minéral,
(2) l'absorption des réactifs,
(3) le transfert à l'intérieur du réseau cristallin des espèces réagissant,
(4) les réactions chimiques,
(5) le détachement des produits de réactions de la surface,
(6) le transport dans la solution.

On peut ainsi considérer deux cas en ce qui concerne les mécanismes de contrôle de la vitesse de dissolution: soit ce sont les processus de transfert des réactifs ou des produits qui sont les plus lents donc qui limitent la vitesse de dissolution, soit cette vitesse est contrôlée par les réactions de surface et les processus de détachement qui y sont liés.

Pour décrire leurs résultats expérimentaux, plusieurs auteurs ont envisagé un contrôle de la vitesses par les processus de transport (Wollast, 1967; Helgeson, 1971; Luce, et al., 1972; Paces, 1973; Busenberg & Clemency, 1976; Chou & Wollast, 1984; Holdren & Speyer, 1985). A partir de la première loi de Fick et de l'hypothèse d'une diffusion à l'état quasi-stationnaire, ces auteurs montrent que l'expression de la vitesse répond à une loi parabolique qui est la suivante:

$$v = \frac{dC}{dt} = k_p t^{-1/2}$$

E. I-2

où kp est la constante de vitesse de la réaction de dissolution [$M.s^{-1/2}$] et t le temps de mise en contact des phases

En intégrant on trouve que C augmente comme la racine carré du temps:

$$C = C_0 + 2kp\ t^{1/2}$$

E. I-3

L'explication de cette loi parabolique s'appuie sur l'idée de la formation d'une couche résiduelle, à travers laquelle les réactifs et les produits d'altération doivent diffuser. Nous avons vu que le rapport des ions alcalins et alcalino-terreux sur le silicium observé en solution durant la dissolution est plus important que le rapport correspondant à une dissolution stoechiométrique. Ainsi, la libération préférentielle de certaines espèces mène à la formation en surface d'une couche enrichie en silicium, et dépourvue d'alcalins et d'alcalino-terreux (Correns & von Engelhardt, 1938; Luce, et al., 1972; Paces, 1973; Busenberg & Clemency, 1976; Chou & Wollast, 1984; Wollast & Chou, 1985; Sjöberg, 1989). La vitesse de la réaction est alors contrôlée par la diffusion de ces composants à travers cette couche. L'apparition d'une dissolution linéaire correspond ensuite à un état stable où la dissolution redevient congruente via la dissolution de Si et Al à partir de la couche résiduelle. Ainsi, la couche atteint une

épaisseur constante due à la dissolution à l'interface solide/solution et la diffusion devient un facteur constant.

A l'inverse, si la diffusion ne contrôle pas la vitesse de dissolution, les réactions de surface peuvent être lentes et limiter la dissolution. Dans ce cas, les concentrations près de l'interface eau/minéral sont les mêmes que dans le milieu aqueux lui-même. Les cinétiques de dissolution suivent alors une loi de vitesse d'ordre zéro en conditions quasi-stationnaire telle que:

$$v = \frac{dC}{dt} = kA$$

E. I-4

où la vitesse de dissolution [mol.s^{-1}] est proportionnelle à la surface du minéral A [m^2] et k est la constante de vitesse de la réaction [mol.m^{-2}.s^{-1}].

Dans ce cas, la cinétique de dissolution est linéaire ce qui est compatible avec le second stade des vitesses de dissolution observées. Il s'avère que la première étape de dissolution est très courte en comparaison de la phase linéaire des vitesses. On peut assimiler les fortes vitesses initiales ainsi que l'incongruence observée à une dissolution préférentielle de fines particules ou à des sites de haute activité à la surface du minéral durant le stade initial de la dissolution (Holdren & Berner, 1979). Il se peut aussi que les éléments dissous atteignent leur état de saturation par rapport à une nouvelle phase minérale et précipitent dans un second temps (Huertas, et al., 1999). Ces processus amènent donc à une apparente incongruence et à une cinétique parabolique en début de réactions. Si l'on considère ces artefacts, il apparaît alors que la vitesse de dissolution est uniquement contrôlée par les réactions de surface.

Plusieurs études basées sur des techniques d'analyse de surface ont mis en évidence la formation d'une couche résiduelle en surface du minéral ayant été altérée. Il s'agit des techniques de diffusion d'ions (RNRA, RBS, ERDA, SIMS) ou de spectrométrie d'électrons (XPS, Auger) (Schott & Petit, 1987; Casey, et al., 1988; Casey, et al., 1989; Petit, et al., 1989; Sjöberg, 1989; Hellmann, et al., 1990; Casey, et al., 1993; Sjöberg, et al., 1995; Hellmann, et al., 1997).
Toutefois, même si l'étape initiale des cinétiques de dissolution peut s'expliquer par la formation d'une telle couche, il s'avère que ce sont les réactions de surface et non la diffusion qui contrôlent finalement la vitesse de dissolution globale d'un minéral (Chou & Wollast, 1984; Stumm & Wollast, 1990).

La cinétique de dissolution linéaire est plus représentative aux échelles géologiques et les géologues considèrent qu'elle explique l'altération des minéraux par les eaux de surface continentale. De la sorte, la plupart des travaux expérimentaux conduits dans cette communauté portent sur cette étape.

Dans les eaux atmosphériques, le temps où la particule est en contact avec de l'eau liquide est considérablement plus faible que dans les sols. En conséquence, il est probable que l'étape de dissolution non-linéaire y soit principalement responsable de la libération en solution d'éléments à partir des matrices minérales. Dans notre cas, les processus se passant dans la première étape de la dissolution sont certainement plus représentatifs des conditions rencontrées en phase aqueuse atmosphérique.

b. Facteurs d'influence des cinétiques de dissolution des minéraux silicatés

Maintenant que les réactions de surface ont été identifiées, tout comme les processus contrôlant la cinétique de dissolution, il faut élucider le mécanisme d'altération rendant compte de ces processus. Dans ce sens, les facteurs pouvant influencer les cinétiques de dissolution ont été recherchés.

Il a été mis en évidence, lors des études de dissolution des roches dans les eaux de surface, qu'une diminution instantanée du pH de la solution altérante entraîne une augmentation de la cinétique de libération des éléments minéraux (Chou & Wollast, 1984; Wollast & Chou, 1985; Mast & Drever, 1987). Il est également apparu une dépendance très nette au pH de la phase aqueuse de la vitesse de dissolution dans plusieurs études menées à différents pH (Tole, et al., 1986; Mast & Drever, 1987; Carroll-Webb & Walther, 1988; Knauss & Wolery, 1989; Kalinowski & Schweda, 1996; Schweda, et al., 1997; Huertas, et al., 1999). La figure I-6 présente par exemple cet effet du pH sur la dissolution de la silice amorphe.

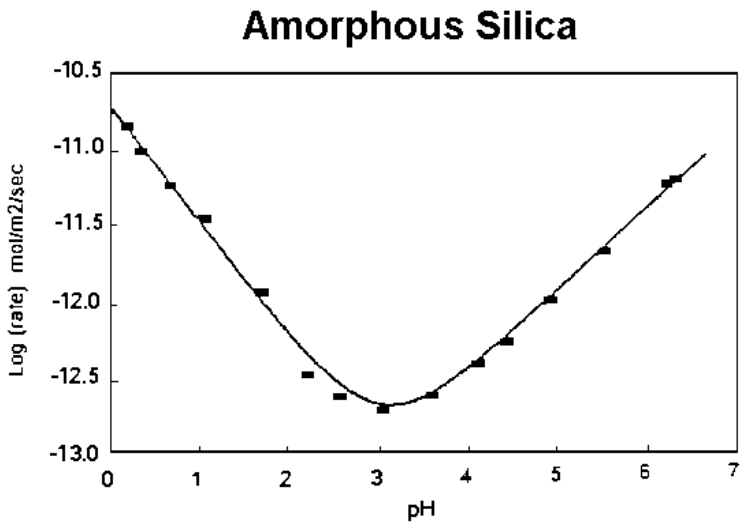


Figure I-6: Logarithme de la vitesse de dissolution de la silice amorphe comme une fonction du pH (Plettinck, et al., 1994).

Ces études portant sur différents types de minéraux ont abouti à établir une relation empirique entre le pH et la vitesse de dissolution du minéral étudié. Ainsi cette relation prend la forme suivante:

$$v = k_{H^+} a_{H^+}^n + k_{OH^-} a_{OH^-}^m$$

E. I-5

avec k_H et k_{OH}, les constantes apparentes de dissolution, a_{H+} et a_{OH} les activités des ions H^+ et OH^- en solution.

Il s'avère qu'un suivi des vitesses de dissolution en fonction du pH selon cette relation amène à mettre en évidence un minimum de dissolution pour chaque type de minéral comme le montre la figure I-6 pour la silice. Les valeurs de k_H, n, k_{OH} et m ont été déterminées dans le cas de plusieurs minéraux, le tableau I-7 rassemble les valeurs disponibles dans la littérature.

Cette double cinétique vis à vis de H^+ et de OH^- a particulièrement été étudiée par Stumm et Morgan (Stumm & Morgan, 1981), qui introduisent la notion de pH_{pzc} du minéral contenant les éléments dissous (pH de point de zéro charge) pour expliquer ce minimum. Typiquement la phase de dissolution contrôlée par les protons intervient quand $pH < pH_{pzc}$ et inversement les hydroxydes gouvernent la réaction si $pH > pH_{pzc}$. Les premiers travaux ont été menés sur les oxydes qui ont des structures minéralogiques plus simples que les silicates, mais les conclusions de ces travaux ont rapidement pu être généralisées aux aluminosilicates. Une loi similaire a été établie par Brady et Walter (Brady & Walther, 1989) qui considèrent que la vitesse de dissolution des silicates peut être expliquée en considérant que le détachement des composés dissous se fait via des réactions de protonation/déprotonation de surface.

Minéral	**Formule**	**k_H**	**n**	**k_{OH}**	**m**	**Auteurs**
Albite	$NaAlSi_3O_8$	$10^{-12.7}$ $10^{-13.69}$	0 0.49	$10^{-18.6}$ $10^{-18.15}$	-0.4 -0.3	(Helgeson, et al., 1984) (Wollast & Chou, 1985)
BeO			0.17		2	
Biotite	$K(Mg, Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$		-0.34			(Acker & Bricker, 1992)
Bronzite	$(Mg, Fe)SiO_3$		0.5			(Grandstaff, 1977)
Corundum	Al_2O_3	 $10^{-12.75}$	0.41 1	 $10^{24.50}$	3 4	(Furrer & Stumm, 1986) (Carroll-Webb & Walther, 1988)
Diopside	$CaMgSi_2O_6$		0.7			(Schott, et al., 1981)
Enstatite	$MgSiO_3$		0.8			(Schott, et al., 1981)
Feldspath			0.4			(Helgeson, et al., 1984)
Ferrihydrite	$Fe(OH)_3$		0.48			(Stumm, 1987)
Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$	$10^{-12.19}$	0.55 0.1	$10^{-10.71}$	0.75 0.6	(Huertas, et al., 1999) (Carroll-Webb & Walther, 1988)
K-Montmorillonite	$K[Si_4O_{10}](OH)_2$		1			(Zysset & Schindler, 1996)
Nepheline	$NaAlSiO_4$		1		-0.2	(Tole, et al., 1986)
Olivine	Mg_2SiO_4		0.1			(Grandstaff, 1986)
Oxyde d'uranium	UO_2	$1,4\ 10^{-8}$	0.53	$1,9\ 10^{-12}$	0	(Bruno, et al., 1991)
Quartz	SiO_2		0.3			(Brady & Walther, 1989)
Silice amorphe	SiO_2	$10^{10.73}$	0.74	$10^{-14.51}$	-0.52	(Plettinck, et al., 1994)
Tremolite	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	$10^{-11.4}$ $10^{-11.7}$	0 0			(Schott, et al., 1981) (Mast & Drever, 1987)

Tableau I-7: Paramètres k_H, k_{OH}, n et m de dépendance de la vitesse de dissolution de différents minéraux au pH.

Outre l'effet des protons et des hydroxydes sur les cinétiques de dissolution, une dépendance de la vitesse de dissolution aux concentrations en solution de certains ligands (oxalate, sulfate, phosphates, benzoate, EDTA ...) peut être aussi observée (Furrer & Stumm, 1986; Mast & Drever, 1987; Biber, et al., 1994). La présence de ligands en solution entraîne le plus souvent une réduction des vitesses de dissolution.

c. Loi de vitesse

Pour expliquer cette dépendance des vitesses de dissolution au pH ou aux concentrations en ligands, Wieland, et al. (1988) se sont appuyés sur la théorie de coordination chimique pour les oxydes qui a été généralisée au cas des silicates (Stumm & Wollast, 1990).
La structure des minéraux silicatés peut être considérée comme un assemblage d'unités de tetraèdre Si-OH (Annexe 2). Ces groupes fonctionnels sont des amphotères au sens de Lewis auxquels peuvent donc se lier des ions H^+ acides ou des ions OH^- basiques. De la même façon,

ces groupes peuvent réagir avec des ligands. De telles interactions entre les groupes de surface du minéral avec un proton, un hydroxyde ou un ligand entraînent une modification des forces de liaisons du réseau matriciel telle que les éléments du réseau (éléments interstitiels ou constitutifs) peuvent être libérés en solution. La réaction de dissolution peut donc se passer selon deux étapes:

$$\equiv S\text{-}X + R_{aq} \xrightarrow{\text{complexation rapide}} \equiv S\text{-}X\text{-}R \qquad \text{R. I-1}$$

$$\equiv S\text{-}X\text{-}R \xrightarrow{\text{lent détachement de X}} \equiv S + X_{aq} + R_{aq} \qquad \text{R. I-2}$$

où ≡S-X est un site de surface, R_{aq} est un réactif (OH^-, H^+ ou un ligand), ≡S-X-R est un complexe de surface intermédiaire et X_{aq} est l'élément dissous.

Bien que chacune de ces réactions puissent être le bilan d'une série d'autres réactions élémentaires, la loi de vitesse s'appuyant sur cette théorie de coordination est basée sur l'idée que la complexation entre le réactif et le site de surface est rapide alors que le détachement qui s'ensuit est lent et contrôle la vitesse de dissolution.

L'étape de détachement du complexe à partir de la surface limitant la vitesse de dissolution, on a alors une dépendance de cette vitesse aux concentrations en complexes intermédiaires de surface, telle que:

$$v = k[\equiv S\text{-}X\text{-}R] \qquad \text{E. I-6}$$

La théorie de l'état de transition est une notion de cinétique applicable strictement au réactions élémentaires. Si l'on considère que la vitesse totale de réaction est exclusivement contrôlée par l'étape de détachement, on peut appliquer cette théorie à la réaction de dissolution des minéraux aluminosilicatés (Aagaard & Helgeson, 1982; Wieland, et al., 1988). Dans ce sens, le complexe de surface est assimilé à un précurseur de complexe activé.

Ainsi, la concentration de surface des complexes intermédiaires correspond à la concentration en précurseur de complexe activé. Cette concentration est proportionnelle à la densité des sites de surface [S] et à la proportion de ces sites qui sont actifs pour la dissolution χ_a, ainsi qu'à la probabilité P_j de trouver un site qui convient à un arrangement coordinatif, d'où:

$$v = k\chi_a P_j[S] \qquad \text{E. I-7}$$

Les paramètres intervenant dans l'expression de la vitesse E. I-8 sont assez difficilement décrits expérimentalement. Par contre, dans le cas d'une dissolution où les protons sont les principaux agents impliqués dans la dissolution, la vitesse de dissolution est alors proportionnelle à la concentration en surface de sites protonés C_H à la puissance j tel que:

$$v_H = k'_H (C_H)^j \qquad \text{E. I-8}$$

La densité de sites occupés par des protons dépend de la concentration en ions H^+ en solution. La loi de vitesse peut donc se simplifier selon l'expression obtenue expérimentalement, soit:

$$v_H = k_H[H^+]^n \quad \text{soit} \quad \log v = \log k_H - npH$$

E. I-9

où n représente le nombre d'étapes de protonation nécessaires au détachement du complexe.
Ce raisonnement permet donc d'expliquer la relation linéaire observée entre le pH de la phase aqueuse et le logarithme de la vitesse de dissolution du minéral.

De la même façon, on a le même type de relation entre la vitesse de dissolution et les concentrations en OH^-, ou en ligand, quand ce sont ces espèces qui interviennent dans la dissolution.

Finalement, la vitesse totale de dissolution d'un minéral soumis à ces différentes espèces correspond à la somme de toutes les vitesses de dissolution qui se produisent en parallèle tel que:

$$v_{tot} = k'_H (C_H)^j + k'_{OH} (C_{OH})^k + \sum_i k'_{L_i} (C_{L_i})^l$$

E. I-10

avec C_{OH}, C_{Li} les concentrations de surface en sites complexés par OH^- et par les ligands L_i.
Ainsi, la vitesse de dissolution totale est contrôlée par la réaction de détachement du complexe la plus rapide entre les différents complexes de surface formées. C'est pourquoi, il apparaît souvent que les ligands agissent comme des inhibiteurs de la dissolution puisqu'ils diminuent la concentrations en sites protonés ou hydroxylés et diminuent la vitesse de détachement globale.

Le point de vue d'une dissolution faisant intervenir des complexes de surface a été amélioré par les travaux de Casey et al. (Casey, et al., 1989) qui ont démontré que les vitesses de dissolution des orthosilicates sont contrôlées par les liaisons divalentes entre l'oxygène et le métal. De même, dans le cas de la protonation de surface, une preuve directe de la formation d'une couche résiduelle enrichie en élément hydrogène a été faite via des analyses de surface (Schott & Petit, 1987; Casey, et al., 1988; Casey, et al., 1989; Casey, et al., 1989; Petit, et al., 1989; Hellmann, et al., 1990; Casey, et al., 1993; Sjöberg, et al., 1995; Hellmann, et al., 1997; Schweda, et al., 1997). Ces études permettent une mesure directe de la composition de surface et de profil en profondeur. Elles montrent une perte de certains éléments et l'infiltration de H qui s'étendent sur plusieurs dizaines de nanomètres en profondeur.

d. Mécanisme général de dissolution

Au regard de ces considérations sur les processus intervenant sur les cinétiques de dissolution, un mécanisme général de dissolution peut être finalement établi.

Il est généralement admis que la première étape du mécanisme de dissolution est un échange relativement rapide d'alcalins ou d'alcalino-terreux de la structure minérale avec les protons de la solution, ce qui se traduit par une augmentation du pH en solution. Bien qu'il soit encore incertain que ces échanges soient réversibles ou complets (Chou & Wollast, 1984; Wollast & Chou, 1985), le départ d'ions alcalins entraîne apparemment la formation d'une couche de surface appauvrie en ces éléments, d'une épaisseur comprise entre 1 et 90 nm (Casey, et al., 1988; Casey, et al., 1989; Hellmann, et al., 1990; Nesbitt, et al., 1991).

La perte de ces cations entraînant l'hydrolyse des ponts Al-O-Si, on constate une libération de Al en solution, laissant une surface enrichie en Si, que ce soit en conditions acides (Casey, et al., 1988; Casey, et al., 1989) ou basiques (Hellmann, et al., 1990; Oeklers, et al., 1994). Cette conclusion est d'ailleurs comparable avec les résultats obtenus par calcul ab-initio (Xiao & Lasaga, 1996) qui indiquent que dans le réseau tétraédrique, les liaisons Al-O-Si sont relativement plus faibles que les liaisons Si-O-Si, ce qui a aussi été démontré par Kalinowski & Schweda (1996). Ceci peut être la cause de la libération initiale préférentielle du Al en solution à partir des aluminosilicates en conditions acides, phénomène observé par plusieurs auteurs (Carroll-Webb & Walther, 1988; Wieland & Stumm, 1992). L'étape finale de la dissolution des alumino-silicates serait ensuite l'hydrolyse des liaisons Si-O-Si à partir de la couche de surface enrichie en Si qui persiste apparemment pendant tout le processus de dissolution (Casey, et al., 1989; Stillings & Brantley, 1995).

I.2.5.2 Application à la solubilisation des particules atmosphériques en phase aqueuse

La plupart des études de solubilisation de l'aérosol en phase aqueuse atmosphérique se sont basées sur ces résultats pour essayer d'expliquer les mécanismes d'altération de l'aérosol dans une goutte d'eau nuageuse. A ce titre, le pH reste une donnée essentielle que ce soit pour la solubilisation des aérosols comme pour l'altération des roches.

De plus, malgré les différences de durée d'expérience, les résultats cinétiques dans des conditions atmosphériques concordent avec ceux observés pour l'altération des roches, c'est à dire qu'il y a deux étapes successives dans la dissolution, une rapide et une plus lente (Gatz, et al., 1984; Maring & Duce, 1987; Statham & Chester, 1988; Williams, et al., 1988; Hoffmann, et al., 1997). Les résultats précédemment cités répondent assez bien aux observations et conclusions apportées lors des travaux de distribution particulaire/dissous entre phase particulaire et phase condensée.
La différence de vitesse de dissolution est attribuée aux différences de localisation (Williams, et al., 1988; Hoffmann, et al., 1997) et de réactivité des composés chimiques constituant l'aérosol du fait de liaisons chimiques plus ou moins fortes avec la matrice minérale (Statham & Chester, 1988). Ces réflexions considèrent le fait que la matière en surface est facilement solubilisable car elle provient par exemple d'une recondensation après combustion des cendres volantes (Jickells, et al., 1992), ou d'une reprécipitation après altération de l'aérosol primaire (Gatz, et al., 1984; Maring & Duce, 1987).

Les études expérimentales de cinétiques d'altération des aérosols arrivent à la même conclusion d'une dissolution contrôlée par les processus de surface comme le montre le modèle de solubilisation des silicates. Dans ce sens, pour pouvoir établir des relations précises entre les divers facteurs d'influence et la solubilité des aérosols, et afin de conclure sur la réactivité des particules dans les eaux atmosphériques, il semble particulièrement pertinent de suivre les voies d'investigation déjà bien établies dans les études d'altération des roches et de les appliquer aux conditions atmosphériques.

I.3 Elaboration du schéma de l'étude

Même si la comparaison des différentes études portant sur la solubilité des aérosols et sur l'altération des roches par des eaux de surface ne permet pas de conclure directement sur la dissolution de l'aérosol dans la goutte d'eau nuageuse, elle nous a permis de dégager un certain

nombre de points essentiels à sa détermination. Ces points vont servir à constituer les bases de ce travail.

I.3.1 Orientation de l'étude

Suite à l'inventaire de données, il ressort clairement que les réactions ayant lieu en milieu aqueux sont dépendantes d'un certain nombre de paramètres.

En premier lieu, le pH de la phase aqueuse apparaît comme un critère essentiel à la solubilisation des particules, que ce soit au niveau de solubilité atteint par les éléments ou au niveau de l'évolution de cette solubilité en fonction du temps. Il est apparu qu'il existait une interaction forte entre pH et solubilité puisque le pH est en partie contrôlé par les espèces neutralisantes ou acidifiantes libérées par la dissolution de la phase solide, cette dissolution étant elle-même dépendante du pH. Une telle interaction fait que, malgré l'importance du rôle du pH sur la dissolution, aucune relation entre pH et solubilité n'a pu être établie jusqu'à maintenant.
Nous avons vu que l'implication des H^+ et des OH^- est capitale dans les processus de dissolution des minéraux par les eaux de surface continentales. La compréhension du rôle du pH a donc été une donnée déterminante pour exprimer les cinétiques et les mécanismes de la dissolution dans les conditions des travaux sur l'altération des roches. Un certain nombre de points communs ont été observés entre les résultats des travaux portant sur la réactivité des minéraux dans les eaux de surface et ceux portant sur la dissolution des aérosols en phase aqueuse, notamment la double cinétique de dissolution. Il y a donc tout lieu de croire que les mécanismes impliqués dans la solubilisation des roches sont proches de ceux contrôlant la dissolution des aérosols en phase aqueuse. A ce titre, il serait donc assez judicieux de transposer ce qu'on connaît des processus de dissolution des roches sous l'effet des eaux de surface aux particules atmosphériques présentes dans la goutte nuageuse, afin de pouvoir décrire de façon cinétique et mécanistique la dépendance au pH de la dissolution des particules. Pour ceci, il est de première importance de comprendre l'effet du pH sur la solubilité des aérosols.

La nature et l'état d'altération des aérosols consécutifs au transport sont aussi apparus comme des points importants dans le processus de dissolution. La plupart des données se rapportant à ces facteurs mettent en évidence que leurs effets se retrouvent essentiellement à deux niveaux: d'une part sur la façon dont les éléments sont liés entre eux dans l'aérosol, et d'autre part sur la capacité des particules à modifier le pH de la phase aqueuse. Pour comprendre le rôle de la nature et du transport des particules sur leur dissolution, il est donc important de bien appréhender ces deux niveaux. A l'heure actuelle, ceci n'a pas été possible du fait principalement de la diversité des aérosols rencontrés dans l'atmosphère et de la difficulté à simuler les interactions au sein de la phase nuageuse.
Pour comprendre l'influence sur la dissolution de la nature et de l'état d'altération des aérosols quels qu'ils soient, il est donc nécessaire d'identifier aussi bien l'effet sur la dissolution de chaque type de liaisons chimiques liant les éléments en phase solide que l'effet de la capacité des particules à modifier le pH. Cette démarche est longue et fastidieuse et ne présente qu'un intérêt limité si elle se fait sans une étude poussée de l'influence du pH.
A l'inverse, une étude du rôle du pH sans une approche du rôle de la nature des aérosols serait peu intéressante puisqu'elle risquerait de ne pas rendre compte de la cinétique de dissolution. En effet, l'influence du pH au cours du temps est totalement apparentée à la capacité des particules à jouer sur la concentration des acides et des bases en solution.

En conséquence, on ne peut étudier l'un sans l'autre. Le pH est le facteur essentiel impliqué dans les processus de dissolution (cf. §.I.2.5) et la diversité des minéraux rencontrés dans les aérosols empêche de trouver une relation exhaustive entre nature des aérosols et solubilité. J'ai donc considéré que l'idée la plus simple pour comprendre la solubilisation de l'aérosol dans une goutte d'eau atmosphérique serait de mener une étude du rôle du pH sur la cinétique de dissolution d'un type de particule donnée, en prenant particulièrement en compte les modifications de pH induites par la dissolution de la particule ainsi que son degré d'altération.

La confrontation des connaissances apportées par les travaux conduits sur la solubilité des aérosols a aussi mené à la mise en évidence du rôle des propriétés physiques des gouttes sur la dissolution, principalement via la charge particulaire des aérosols dans la goutte. Cette charge particulaire conditionne à quel moment il va y avoir saturation en éléments dissous et donc à nouveau transfert de ces éléments en surface par précipitation, mais n'a pas d'impact direct sur la dissolution si ce n'est la quantité totale d'élément disponible. Nous intéressant pour notre part essentiellement à la dissolution des particules, une étude plus poussée de l'influence de la charge particulaire de la goutte d'eau ne semble donc pas une voie à suivre dans le cadre de cette thèse.

Ainsi, mon travail va être axé sur une étude approfondie et systématique des facteurs d'influence jouant directement sur la dissolution. J'ai donc décidé de m'intéresser dans un premier temps au rôle du pH sur la dissolution d'un aérosol dans l'eau tout en suivant la minéralogie et le degré d'altération de l'aérosol considéré. Pour que cette étude soit complète, j'ai aussi fait le choix d'aborder des facteurs qui n'ont jusqu'à présent pas été étudiés dans l'atmosphère qui sont la force ionique et les contre-anions des acides présents dans la phase aqueuse, comme nous le verrons dans le chapitre III.

I.3.2 Choix des moyens d'étude

Deux sortes de voies d'investigation ont été utilisées jusqu'à maintenant dans les études de la distribution particulaire/dissous en phase aqueuse. Les études en milieu naturel par collecte de précipitations et les simulations expérimentales.

Pour ce qui est des observations en milieu naturel, nous avons vu que les valeurs de solubilité sont très variées d'un événement pluvieux à un autre ou encore selon la trajectoire des masses d'air dont proviennent les prélèvements. Cette variabilité ne s'explique pas toujours par une simple différence de pH ou de nature des aérosols incorporés. En effet, dans des gouttes nuageuses ou même de pluie, un certain nombre de facteurs diffèrent d'un événement à un autre comme la force ionique, la nature des aérosols, la taille des gouttes... Une étude exclusive de l'influence du pH est donc impossible.
D'un autre côté, il est ressorti de l'inventaire des données qu'il est difficile de pouvoir obtenir dans une même collecte des conditions variées adaptées à l'étude d'un facteur d'influence. Nous avons vu que pour le pH, il était important de travailler sur une large gamme de valeurs pour pouvoir identifier dans sa globalité le comportement de solubilisation par rapport à ce paramètre. Ainsi, il est aussi difficile de pouvoir conclure par de telles voies d'investigation sur une relation simple entre un facteur d'influence et la valeur de solubilité. En conséquence, ce moyen d'investigation ne semble pas des plus pertinents par rapport aux buts fixés dans ce travail de thèse.

Au contraire, les simulations expérimentales permettent de bien fixer les conditions d'étude et donc d'étudier les différents facteurs d'influence un par un afin de trouver des relations reliant ces paramètres à la solubilité. Cependant, un tel système simulant la goutte d'eau implique de travailler à l'équilibre puisqu'il est impossible de régler l'intervention de la précipitation des espèces à saturation. Par là même, c'est la thermodynamique qui contrôle alors le transfert de masse dans ces systèmes. Toutefois, on a vu dans le cas des simulations expérimentales menées sur l'altération des roches en système ouvert qu'il est possible d'être à l'état quasi-stationnaire et donc de faire une distinction entre les différentes étapes de la dissolution.
Par conséquent, pour atteindre les objectifs fixés dans cette étude, j'ai fait le choix de mener une étude de dissolution d'aérosols en phase aqueuse en circuit ouvert afin de travailler hors équilibre et de suivre exclusivement la dissolution.

Cette idée de travailler en circuit ouvert constitue toute l'originalité de ce travail puisque jusqu'à maintenant aucune recherche de ce type n'a été menée dans le domaine atmosphérique. En effet, il ne s'agit pas ici de simuler strictement ce qui se passe en réalité pour le comprendre, mais de séparer la complexité du réel en diverses étapes dont chacune sera étudiée en détail d'un point de vue mécanistique et cinétique.
Cette étude étant la première du genre dans le domaine atmosphérique, il a fallu dans un premier temps adapter au contexte atmosphérique le concept de réacteur de dissolution utilisé dans les études d'altération des roches, puis vérifier son adéquation avec le but fixé. En deuxième lieu, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à chaque facteur d'influence afin de définir les paramètres cinétiques les reliant au processus de dissolution. Nous avons enfin utilisé ces données dans la recherche d'un mécanisme complet pouvant expliquer ce processus.

Chapitre II.
Mise en Oeuvre Expérimentale

Afin d'obtenir des informations aussi bien cinétiques que mécanistiques sur les processus mis en jeu, j'ai fait le choix de suivre la dissolution des particules atmosphériques par des expériences en réacteur à circuit ouvert. Au cours de ce chapitre, je vais décrire le dispositif expérimental, les outils d'analyse et les études préalables à l'utilisation d'un réacteur en circuit ouvert conçu pour fonctionner dans des conditions proches de celles rencontrées dans un nuage.

II.1 Le réacteur de dissolution

II.1.1 Montage expérimental

Les expériences de dissolution ont été effectuées dans un réacteur à circuit ouvert mis au point pour cette étude. Le montage expérimental est présenté en figure II-.1.

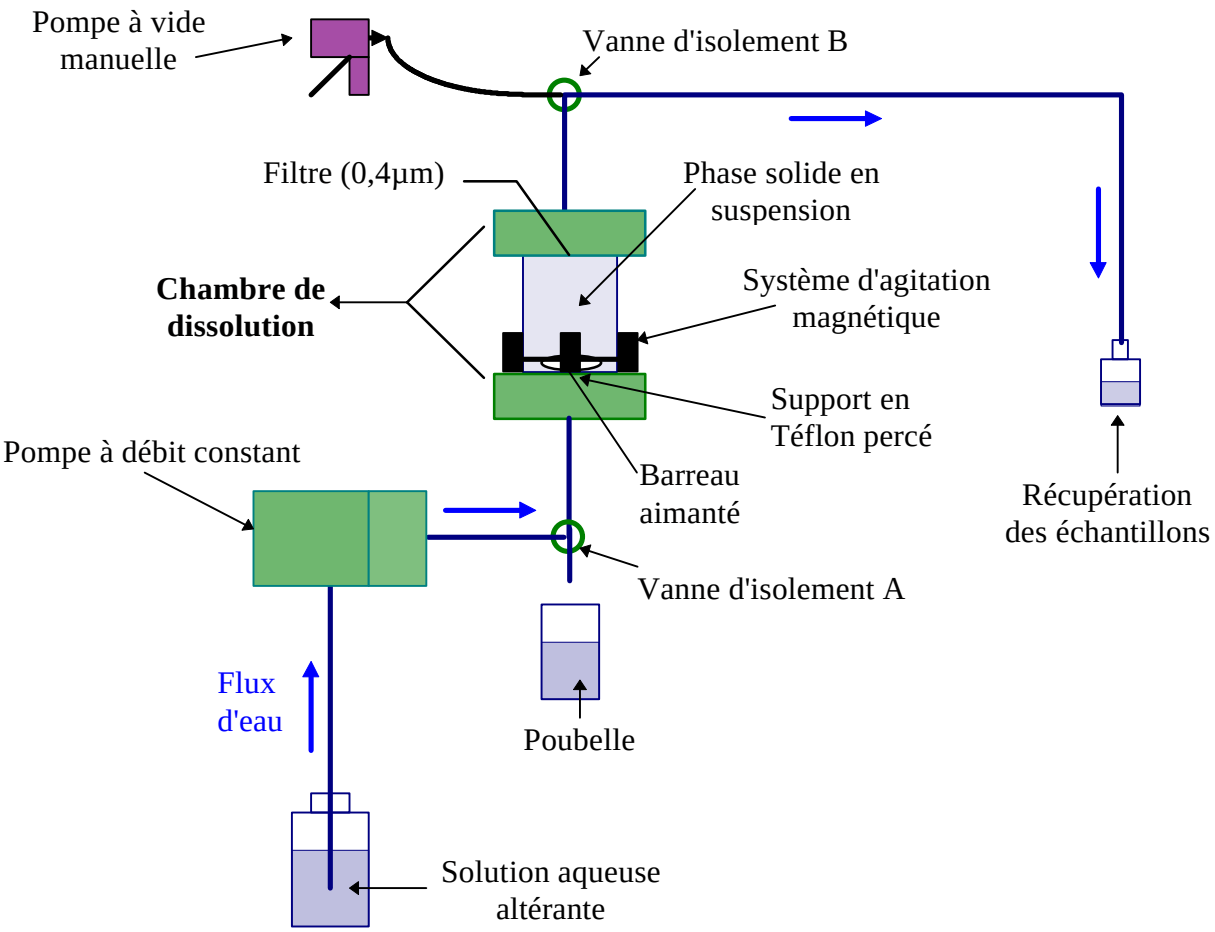


Figure II-1: Agencement général d'une expérience de dissolution en circuit ouvert

Ce dispositif expérimental est constitué de deux parties:

- Un système de circulation de la phase aqueuse: Le flux d'eau est assuré par une pompe à membrane (Prominent® tout Téflon™ avec valves en agathe). Cette pompe permet de maintenir constant le débit de liquide. La circulation de l'eau se fait à travers un ensemble de tuyaux et de vannes d'isolement (deux voies) en Téflon™. Le système comporte également une pompe à vide manuelle qui permet de faire le vide entre les vannes d'isolement A et B.

- Une chambre de dissolution: Cette chambre est constituée d'une partie centrale en polycarbonate transparent, cloisonnée en bas par un support en Téflon™, percé de 3 trous de diamètre 0,3 mm, servant à accueillir la phase particulaire, et en haut par un filtre en polycarbonate Nucléopore de porosité 0,4µM et de diamètre 32 mm, maintenu par une grille de contre pression. Cette porosité permet de retenir dans le réacteur ce qui sera considéré comme insoluble (Lim & Jickells, 1990). Un agitateur magnétique est également placé dans la chambre de dissolution afin de maintenir une suspension homogène. Cet agitateur est maintenu en lévitation par un système magnétique entourant la cellule de dissolution afin de ne pas écraser la phase solide déposée sur le support en Téflon™.

La pompe à débit constant assure une circulation continue de la solution altérante dans le réacteur. Ce flux ascendant conjugué à une agitation turbulente lessive la phase solide placée dans la chambre de dissolution. La solution contenant les éléments dissous est collectée à intervalles réguliers en sortie de réacteur pour l'analyse des éléments dissous.

II.1.2 Cinétique de dissolution dans le réacteur

II.1.2.1 Vitesse de dissolution

La vitesse d'une réaction correspond au nombre de moles consommées par unité de temps. Comme nous travaillons en système ouvert, il faut prendre en compte que cette variation du nombre de moles dépend de la réaction de dissolution elle-même, et également du passage constant de la solution altérante qui a pour effet de diluer le système. Ainsi, pour un réacteur de dissolution parfaitement agité et où le débit d'entrée est égal au débit de sortie (volume contenu dans la chambre de dissolution constant), on peut écrire la vitesse de réaction en fonction des paramètres du réacteur et des concentrations mesurées en éléments dissous:

$$v = \frac{dn}{dt} = D(C_s - C_e) + V\frac{dC}{dt}$$

E. II-1

où D est le débit ($L.min^{-1}$), C_e et C_s sont les concentrations respectives pour l'espèce dissoute en entrée et en sortie de réacteur ($mol.L^{-1}$), V est le volume du réacteur (L), C ($mol.L^{-1}$) est la concentration de l'espèce dissoute à un temps t (min) et v est la vitesse de dissolution en $mol.min^{-1}$.

Si $C_e = 0$ et $C_s = C$, l'expression de la vitesse s'en trouve simplifiée en:

$$v = \frac{dn}{dt} = DC + V\frac{dC}{dt}$$

E. II-2

Les variations de concentrations en fonction du temps peuvent être exprimées entre t et t+Δt selon

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C_{(t+\Delta t)} - C_{(t)}}{(t+\Delta t) - t}$$

E. II-3

d'où l'expression de la vitesse de dissolution dans le réacteur en circuit ouvert et dans nos conditions d'expériences:

$$v = DC + V\frac{\Delta C}{\Delta t}$$

E. II-4

On peut également définir à partir de la vitesse de dissolution, ξ, l'avancement de la réaction de dissolution selon:

$$\xi = \int_{tin}^{t} v dt = \int_{tin}^{t}\left(C(t)D + V\frac{dC}{dt}\right)dt = D\int_{tin}^{t} C(t)dt + V\int_{tin}^{t}\frac{dC}{dt}dt$$

E. II-5

d'où

$$\xi = D\sum_i C(t)(t_{i+1} - t_i) + V\sum_i \frac{\Delta C_{t_i}}{\Delta t}\Delta t = D\sum_i C(t_i)(t_{i+1} - t_i) + \sum_i V\Delta C_{t_i}$$

E. II-6

L'avancement caractérise alors le nombre total de moles d'éléments dissous à un temps t donné.

II.1.2.2 Validation du calcul de la vitesse de dissolution

Une des conditions de la validité de l'équation E. II-1 est que le réacteur de dissolution soit parfaitement agité. Pour pouvoir utiliser les équations E. II-1 et donc E. II-4 dans la suite de notre travail, nous devons vérifier cette hypothèse.

Pour ce faire, nous avons suivi la variation de pH en sortie de réacteur pour l'expérience suivante. Nous avons rempli la cellule avec de l'acide chlorhydrique (0,1 mol.L^{-1}), puis nous avons injecté dans la cellule de l'eau pure (MilliQ™) de façon à progressivement remplacer l'acide.

Dans ce cas, il n'y a aucune réaction dans la cellule de dissolution (v = 0), la concentration d'ions H^+ dans l'eau pure en entrée est négligeable par rapport à celle de l'acide (C_e = 0) et la concentration de sortie est celle que l'on trouve à l'intérieur du réacteur ($C_s = [H^+]$) on obtient donc d'après l'équation E. II-4:

$$\frac{d[H^+]}{dt} = -\frac{D[H^+]}{V}$$

Par intégration des concentrations C d'ions H^+ en fonction du temps, on aboutit à:

$$pH(t) = \left(\frac{D}{V(ln10)}\right)t + pH(t=0)$$

E. II-7

Pour un débit d'expérience de 18 ml.min^{-1} et sachant que le volume de la cellule est de 34,2 ml (d'après les plans d'usinage et ce qui a été vérifié par pesée de l'eau contenue dans la cellule), la pente théorique d'évolution du pH en fonction du temps est de 0,23 min^{-1}.
La pente expérimentale déduite de la droite pH=f(t) présentée en figure II-2 est de 0,23 min^{-1}. Cette valeur est égale à la pente théorique et valide donc l'hypothèse d'une parfaite agitation du réacteur et donc l'homogénéité de concentrations. On peut ainsi conclure de cette expérience que les concentrations trouvées en sortie de réacteur sont similaires aux concentrations en espèces dissoutes dans la chambre de dissolution, et donc que les équations de vitesse E. II-1 et E. II-4 sont utilisables dans la suite de ce travail.

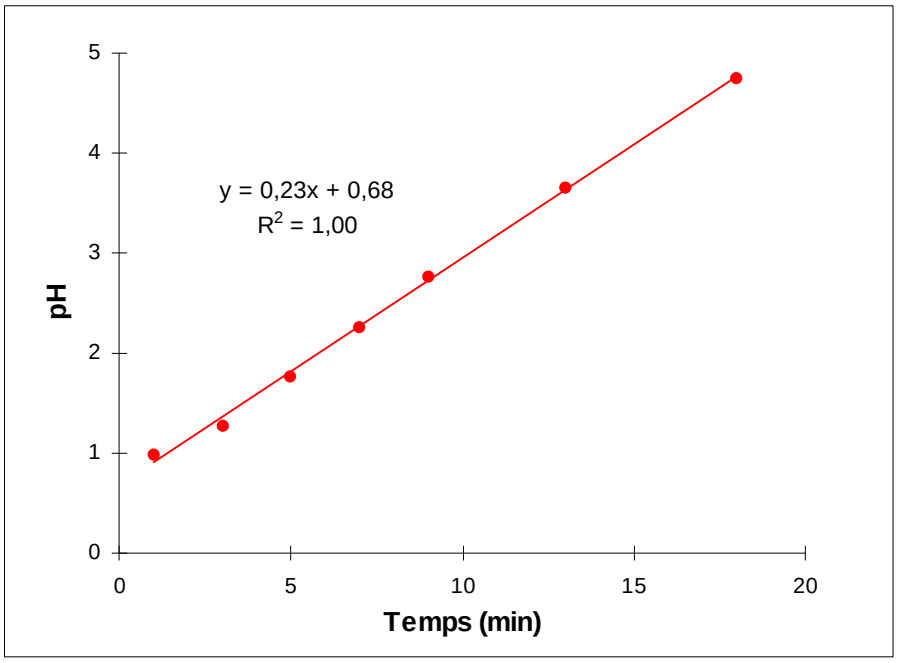


Figure II-2: pH de la solution sortante en fonction du temps de rinçage par de l'eau pure de la cellule préalablement remplie d'acide.

II.1.3 Protocole opératoire des expériences de dissolution

La phase solide est déposée au centre du support en Téflon™ percé (Figure II-1). Ce support est ensuite assemblé à la chambre de dissolution. La vanne d'isolement A est placée en position 1 (Figure II-3) et la vanne d'isolement B est placée en position 2 afin que le vide soit fait dans la chambre de dissolution avec la pompe à vide. La vanne d'isolement B est alors placée en position 3 tel que la cellule de dissolution soit complètement isolée.

La pompe est mise en marche et on attend que toute la tuyauterie avant la vanne A soit remplie de solution altérante. On ouvre alors la vanne d'isolement A en position 2 et on pose t=0 qui correspond à l'instant de la mise en contact des phases aqueuse et solide. Sous l'effet du vide et de la pompe, la chambre de dissolution se remplit de solution altérante en 1 à 2 minutes. Quand la chambre est remplie, la vanne d'isolement B est placée en position 2 pour permettre la sortie d'eau du réacteur.

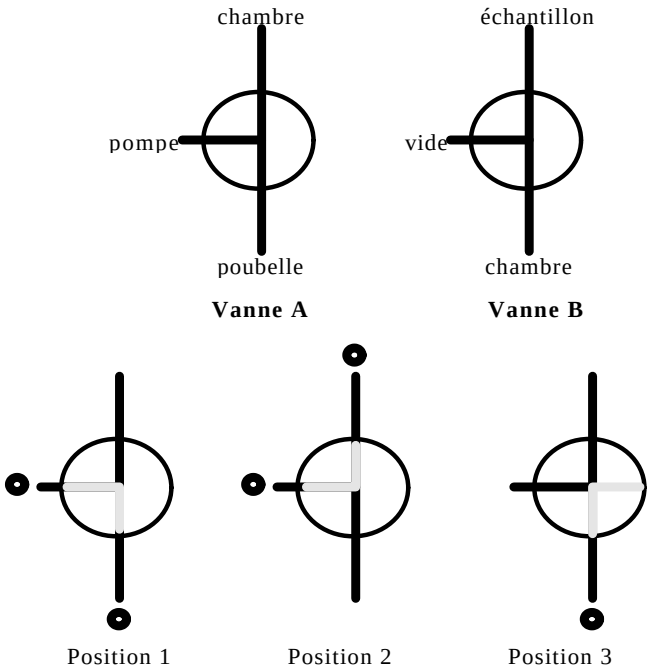


Figure II-3: Positionnements des vannes d'isolement A et B, les ronds noires symbolisent les voies ouvertes et les zones grises caractérisent la position des voies dans la vanne.

En vue de déterminer les vitesses de dissolution, les concentrations en espèces dissoutes sont mesurées à différents temps en sortie de réacteur. Les prélèvements en sortie de réacteur sont effectués toutes les 1 min 45 s pendant les 20 premières minutes de réaction puis toutes les 2 min dans les dix minutes suivantes, et enfin aux temps t = 45, 60, 90 et 120 min. La durée de prélèvement est dans chaque cas de 1 min 30 s.
Le débit, supposé constant tout au long de l'expérience, est déterminé par mesure du volume de chaque prélèvement en sortie de réacteur. Dans l'expression de la cellule E. II-4, nous utilisons le débit moyen calculé pour la totalité des prélèvements.

La prise d'échantillons se fait dans des petits flacons en polypropylène ou en polyéthylène contenant 200 µl d'acide nitrique ultra pur à 65% (Normatom™ Prolabo®) de telle sorte que l'échantillon collecté soit amené à pH 1. Cette acidification permet d'éviter une éventuelle adsorption des éléments dissous sur les parois des flacons (Boutron, 1990) et est indispensable lors de l'analyse élémentaire pour éviter les interférences dues à la matrice (Desboeufs, 1997).

A la fin de l'expérience, la pompe est stoppée, et les vannes d'isolement A et B sont respectivement placées en position 1 et 3 pour isoler la chambre de dissolution. Toute les tuyauteries qui ne sont pas directement reliées à la chambre de dissolution sont ôtées. La chambre est alors retournée de façon à ce que le filtre se retrouve en bas, et les vannes A et B sont ouvertes pour évacuer à travers le filtre la solution altérante restant dans la chambre. Toute la phase solide qui était en suspension dans la cellule vient ainsi se déposer sur le filtre qui est récupéré et séché.

II.2 La phase aqueuse

II.2.1 Composition initiale

L'objectif étant d'étudier l'altération des aérosols dans les gouttelettes nuageuses, la solution altérante utilisée dans les différentes expériences doit simuler cette phase aqueuse atmosphérique.

Dans nos expériences, il est important de bien contrôler le pH car c'est un paramètre essentiel qui intervient sur la solubilisation (cf. §.I.2.1). Dans les systèmes nuageux, les espèces acidifiantes et neutralisantes sont incorporées par dissolution de gaz acide ou acidifiants, par dissolution de gaz basiques et par interaction avec les particules solides incorporées dans la goutte. Comme nous cherchons à étudier ce dernier phénomène, nous ne simulerons donc pour fixer le pH que la dissolution d'espèces gazeuses en introduisant dans la solution altérante le produit de cette dissolution.

Les principaux gaz solubles en phase aqueuse susceptibles de générer des espèces dissoutes intervenant sur le pH sont SO_2, NOx ou HNO_3, les composés organiques (ex: acetaldehyde), HCl et NH_3 (Fuzzi, 1994) qui donnent respectivement en phase aqueuse H^+, SO_4^{2-}, NO_3^-, des ions organiques (ex: ion acétate), Cl^- et NH_4^+. C'est pourquoi, j'ai utilisé comme phase aqueuse pour mes expériences de l'eau MilliQ^{TM} dans laquelle j'ai ajouté les espèces susmentionnées à des concentrations permettant de recouper les gammes de pH rencontrées dans les nuages.

Réactifs	**Caractéristiques des réactifs purs**	**Concentrations des réactifs purs (mol.L^{-1})***	**Concentration de la solution mère (mol.L^{-1})**
HCl	30%, Normatom Ultrapur™ (Prolabo)	9,46	$2,0\ 10^{-2} \pm 1,1\ 10^{-4}$
HNO_3	65%, Normatom Ultrapur™ (Prolabo)	14,44	$1,1\ 10^{-2} \pm 6,9\ 10^{-4}$
H_2SO_4	96%, Suprapur® (Merck)	18,01	$1,1\ 10^{-2} \pm 6,6\ 10^{-4}$
CH_3COOH	100%, Suprapur® cristallisable (Merck)	17,48	$0,05 \pm 5,3\ 10^{-4}$
NH_3	25%, Suprapur® (Merck)	13,36	$0,1 \pm 9,4\ 10^{-4}$

Tableau II-1: Caractéristiques et concentrations des différents réactifs utilisés pour les expériences en phase aqueuse.(*: Les concentrations en réactifs purs sont calculées à partir des caractéristiques fournies par le fabricant.)

A partir des réactifs purs concentrés, on prépare des solutions mères de concentrations intermédiaires (Tableau II-1). La solution altérante est ensuite préparée juste avant les expériences par dilution dans l'eau MilliQ^{TM} des solutions mères des composés à introduire.

Comme les solutions mères servent à fixer le pH dans la solution altérante, leurs concentrations exactes ont été déterminées par titration conductimétrique à l'aide d'une solution étalon de soude pour les solutions acides (Titrisol, 0,1N; Prolabo) et avec une solution étalon d'acide chlorhydrique pour la solution d'ammoniaque (Titrisol, 0,1N; Prolabo). Les dosages conductimétriques ont été répétés trois fois et l'erreur sur la concentration (Tableau II-1) est définie à partir de la loi de distribution normale par l'écart type sur les trois concentrations déterminées multiplié par 4,30 qui est la valeur t de Student au degré de liberté 2 et à un degré de confiance de 95%. Le cas du dosage conductimétrique de H_2SO_4 est donné en exemple en figure II-4.

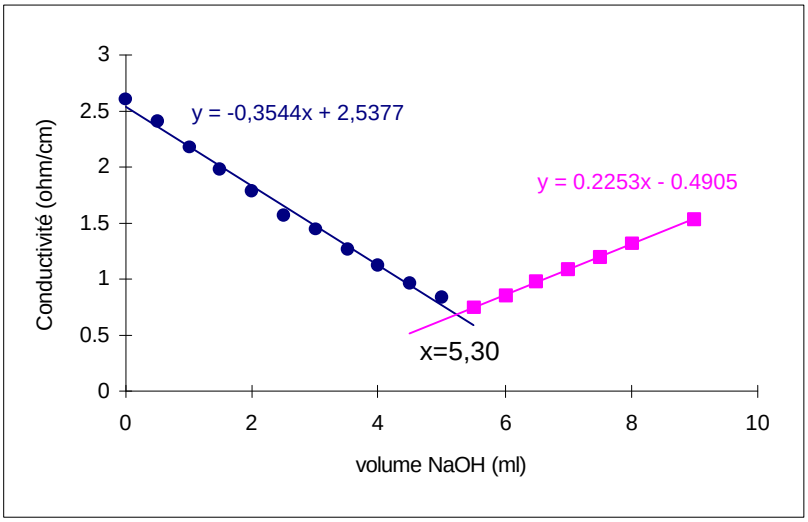


Figure II-4: Droites de dosage conductimétrique de H_2SO_4 (25 ml) par NaOH (0,1N). Le volume équivalent calculé à l'intersection des droites de dosage est de 5,30 ml, ce qui correspond à une concentration en H^+ de 1,1 10^{-2} mol/L.

Pour s'assurer ensuite du calcul de la dilution des solutions mères, on vérifie la valeur du pH de cette solution altérante avant chaque manipulation à l'aide d'un pH-mètre (Portatest 653 Knick couplé à une électrode de pH Orion). Le pH-mètre est étalonné avant chaque mesure à l'aide de solutions tampons titrinorm™ (Prolabo) pH 4 et pH 7 dont la précision est de 0,02 unités de pH. La température dans la solution est considérée comme égale à la température de la pièce qui est mesurée lors de chaque expérience. Cette température est prise en compte pour l'étalonnage du pH-mètre. Le tableau II-2 donne les valeurs de pH calculées en comparaison des valeurs mesurées. Il s'avère que ces valeurs sont identiques à deux décimales près pour tous les pH testés.

pH calculé		3,00	4,00	4,30	4,70	5,00	5,30
pH mesuré	moyenne	3,00	4,00	4,30	4,70	5,00	5,30
	nombre de mesures	6	3	3	90	8	3
	écart type	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01

Tableau II-2: pH de la solution altérante calculé pour la dilution et mesuré par pH-métrie au cours des diverses expériences de dissolution.

II.2.2 Spectrométrie d'Emission Atomique de Plasma d'Argon à Couplage Inductif (ICP-AES)

II.2.2.1 Principe

Les éléments dissous dans la solution altérante en sortie de réacteur ont été analysés par la technique d'ICP-AES. Cette technique analytique consiste à mesurer les raies d'émission des éléments atomisés et excités sous l'effet thermique du plasma. Le schéma général de cette méthode d'analyse est présenté en figure II-5.

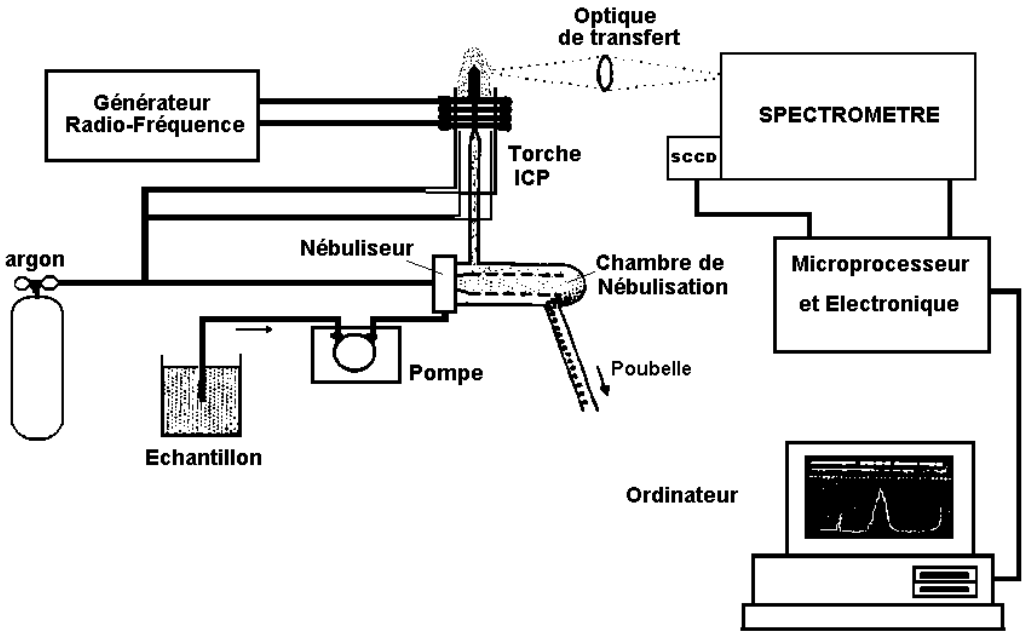


Figure II-5: Présentation générale de la technique d'ICP-AES

L'échantillon liquide est nébulisé et séché en aérosols solides à l'aide d'un nébuliseur sous un flux d'argon qui les transporte directement au cœur de la torche à plasma de telle sorte que les éléments présents y sont atomisés. La figure II-6. résume les différentes étapes pour passer de l'échantillon liquide aux éléments sous forme atomique.

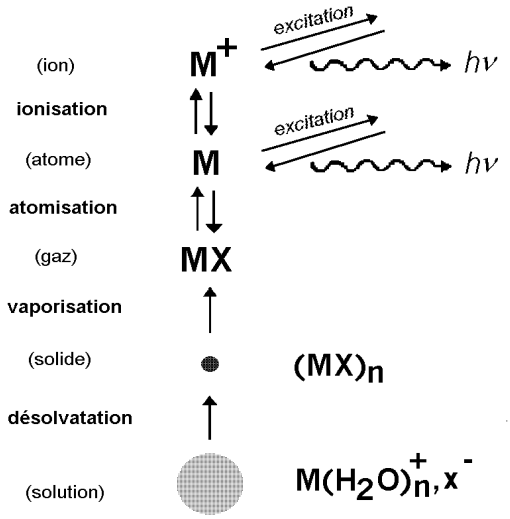


Figure II-6: Schéma des différentes étapes permettant le passage d'un échantillon liquide à des éléments sous forme atomique.

Un spectromètre UV-Visible mesure simultanément l'ensemble des photons émis aux différentes longueurs d'ondes par relaxation des éléments excités ou ionisés. Chaque longueur d'onde est caractéristique d'un élément donné et l'intensité d'émission est proportionnelle à la quantité de cet élément présent dans la flamme. On peut donc en déduire la composition de l'échantillon.

En conséquence, ni le temps, ni le coût de l'analyse ne dépendent du nombre d'éléments analysés. Cette technique est particulièrement intéressante pour ce travail d'une part du fait de son caractère multiélémentaire qui permet d'apporter, dans un temps court, un maximum de renseignements sur les éléments solubilisés, et d'autre part par sa très grande sensibilité (inférieure au ppb (µg/l)).

II.2.2.2 Caractéristiques opératoires de l'ICP-AES

L'ICP-AES utilisée pour ce travail est de type Optima 3000 de chez Perkin-Elmer. Cet appareil fonctionne en mode simultané, c'est à dire que tous les éléments sont analysés en même temps dans les mêmes conditions opératoires. Ces conditions d'analyse ont été optimisées pour un certain nombre d'éléments (Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Cu, Al et Si) au cours de mon DEA (Desboeufs, 1997) et sont résumées dans le tableau II-3. Pour chacun d'eux, l'analyse porte sur au moins deux raies d'émission afin de s'assurer de la justesse des résultats dans l'éventualité d'une interférence entre plusieurs éléments. Les paramètres expérimentaux ont été mis au point pour obtenir des seuils de sensibilité, pour chacune des raies choisies, les plus bas possibles.

Puissance du plasma	1400 W
Flux du nébuliseur	0,7 L/min
Flux du plasma	15 L/min
Flux du gaz auxiliaire	0,7 L/min
Vitesse de la pompe (débit de l'échantillon)	1,2 mL/min
Temps d'intégration	50 s
Nombre de mesure par échantillon	3
Mode de mesure	surface

Tableau II-3: Paramètres d'analyse en ICP-AES en mode simultané quelque soit le type de nébuliseurs utilisés.

La source d'émission utilisée ici est une torche à plasma axiale (Figure II-7). Ce type de torche est particulièrement adapté pour nos analyses car la mesure des photons est effectuée dans l'axe du plasma ce qui permet d'intégrer l'ensemble des photons émis sur toute la longueur de la flamme de façon à obtenir une sensibilité maximale.

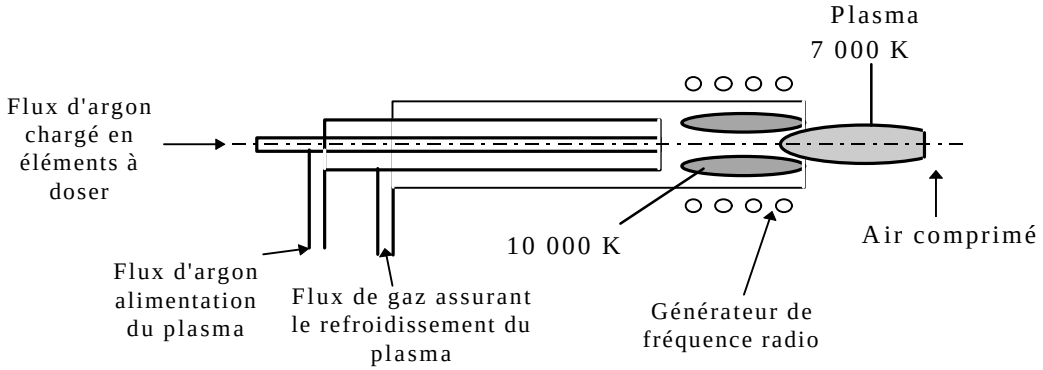
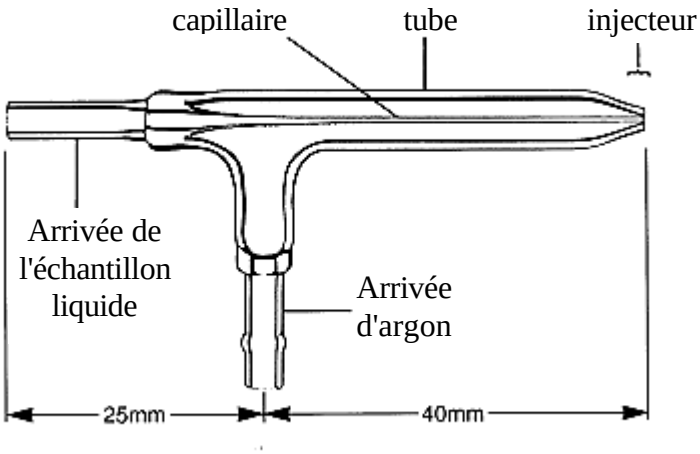
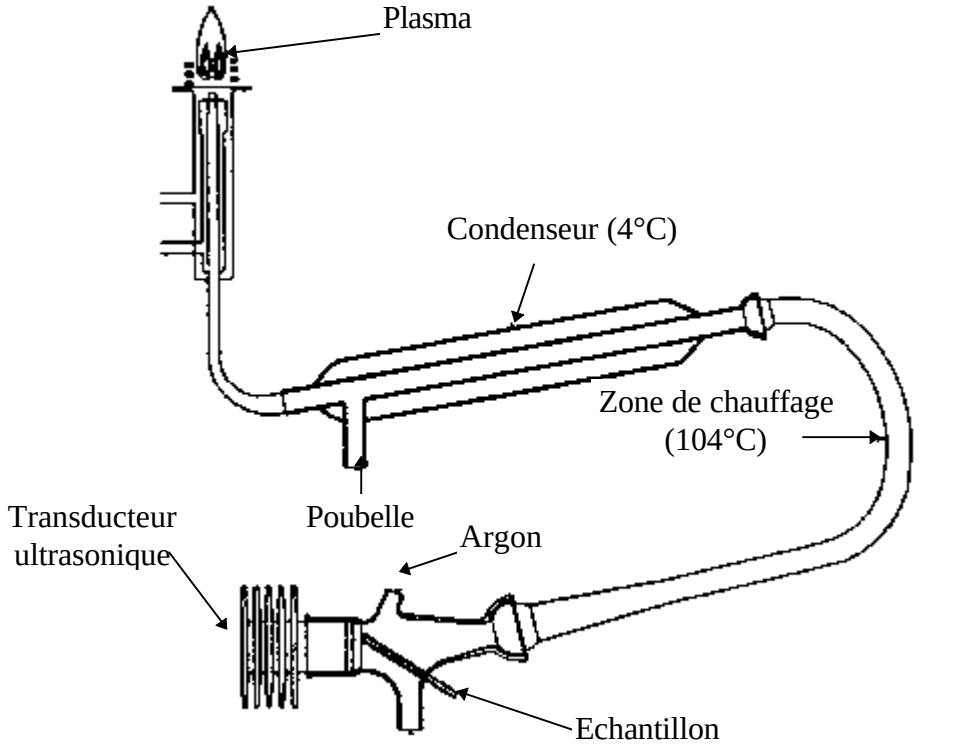


Figure II-7: Torche à plasma axiale. L'extrémité la plus froide de la flamme est coupée par une lame d'air comprimé. Cette zone du plasma étant la plus froide, des recombinaisons moléculaires peuvent y avoir lieu. Les émissions moléculaires apparaissent alors sur le spectre d'émission et entraînent un fond structuré. On ôte en conséquence cette zone afin d'obtenir une meilleure sensibilité.

Nous avons utilisé deux types de nébuliseurs dans nos analyses, d'une part un nébuliseur Meinhart allié à une chambre cyclonique et d'autre part un nébuliseur ultrasonique (figure II-8).



(a)



(b)

Figure II-8: Schéma du Nébuliseur Meinhart (a) et du nébuliseur ultrasonique (b).

La chambre cyclonique, fixée en sortie du nébuliseur Meinhart (Figure II-8a), permet une ségrégation en taille des gouttes formées: les plus grosses viennent télescoper la paroi, alors que les plus petites gouttes sont envoyées dans le plasma.

Le nébuliseur ultrasonique est une technique plus évoluée (Figure II-8b), les gouttes formées sont toutes de même taille et sont "désolvatées" (cf. Figure II-6) avant le passage dans le plasma.

II.2.2.3 Etalonnage

Les concentrations ont été déterminées par étalonnage externe réalisé par dilution d'une solution mère multiélémentaire de 1 ppm en Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Pb, Ba, V, Hg, Cd, Zr, Sb, Rb, Sn et Nb, et d'une solution monoélémentaire de 1 ppm en Si. La solution mère multiélémentaire a été réalisée à partir de solutions monoélémentaires à 1g/L réalisées dans le laboratoire. A partir de cette solution mère à 1 ppm, nous avons préparé les différents étalons par dilution dans de l'eau MilliQ acidifiée à l'acide nitrique 1%.

Un étalonnage externe a été effectué pour l'analyse des prélèvements de chaque expérience de dissolution (set d'analyse). La calibration est vérifiée régulièrement en cours d'analyse par insertion d'étalons au milieu des échantillons afin de s'assurer qu'il n'y a pas de dérive des résultats.

II.2.2.4 Limites de détection

Nous avons déterminé les limites de détection de la méthode pour les deux types de nébuliseurs. Les limites de détection obtenues pour le nébuliseur Meinhart avec chambre cyclonique (CCN) et le nébuliseur ultrasonique (USN) sont rassemblées dans le tableau II-4. La limite de détection est définie ici comme 3 fois l'écart type sur au moins 10 mesures consécutives d'échantillons blancs (MilliQ acidifiée à pH 1 par HNO_3).

Quelque soit l'élément considéré, les limites de détection obtenues mettent en évidence la possibilité d'analyser de faibles concentrations de l'ordre du ppb. Les limites de détection obtenues avec le nébuliseur ultrasonique sont inférieures à celles obtenues avec la chambre cyclonique, excepté pour le strontium qui a la même limite de détection, la plus basse de toutes, pour les deux nébuliseurs.

Eléments	**Limites de détection CCN (ppb)**	**Limites de détection USN (ppb)**
Al	0,25	0,08
Ba	0,08	0,02
Ca	1,10	0,06
Cu	0,23	0,03
Fe	0,11	0,03
K	5,02	0,53
Mg	0,06	0,009
Mn	0,02	0,004
Na	1,64	0,22
Si	2,53	0,40
Sr	0,003	0,003

Tableau II-4: Limites de détection trouvées pour quelques éléments en fonction du type de nébuliseurs utilisés.

Si nous comparons la sensibilité des deux nébuliseurs en comparant l'intensité du signal d'émission obtenue pour différents échantillons lors d'une analyse (par exemple Figure II-9), il

apparaît clairement que l'analyse avec le nébuliseur ultrasonique est plus sensible que celle avec le nébuliseur Meinhart.

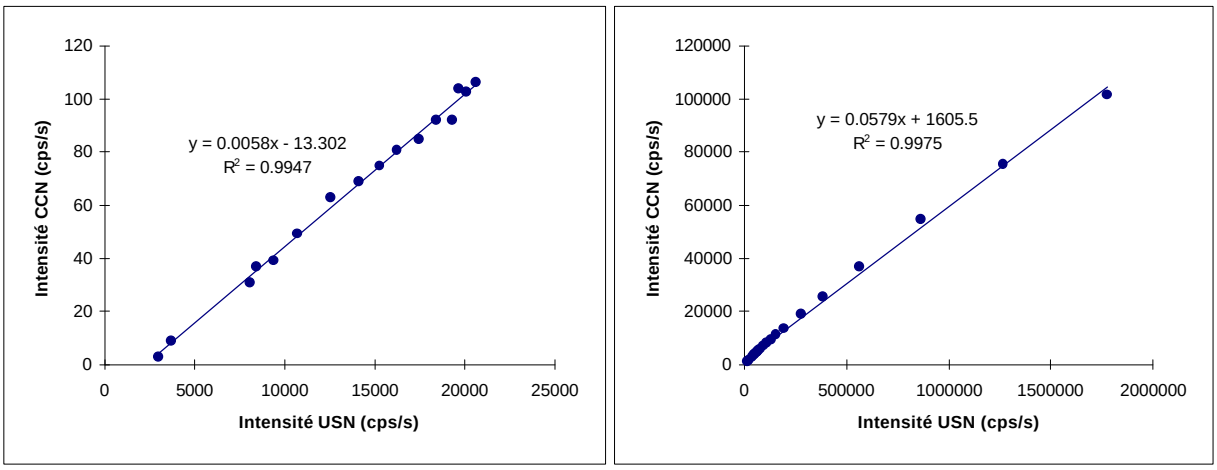


Figure II-9: Comparaison des intensités d'émission en cps/s pour le calcium (à gauche) et le sodium (à droite) dans le cas d'une analyse avec un nébuliseur USN et d'une analyse avec un nébuliseur CCN.

De plus, si on regarde les pics d'émission élémentaire pour les deux méthodes d'analyse (Figure II-10), on voit que l'augmentation du signal d'émission dans le cas d'une analyse avec un nébuliseur ultrasonique n'est pas accompagnée d'une modification comparable du bruit de fond. En conséquence, la méthode d'analyse utilisant le nébuliseur ultrasonique est plus sensible que celle utilisant le Meinhart tout en gardant un bruit de fond faible, ce qui explique la diminution des limites de détection de cette méthode.

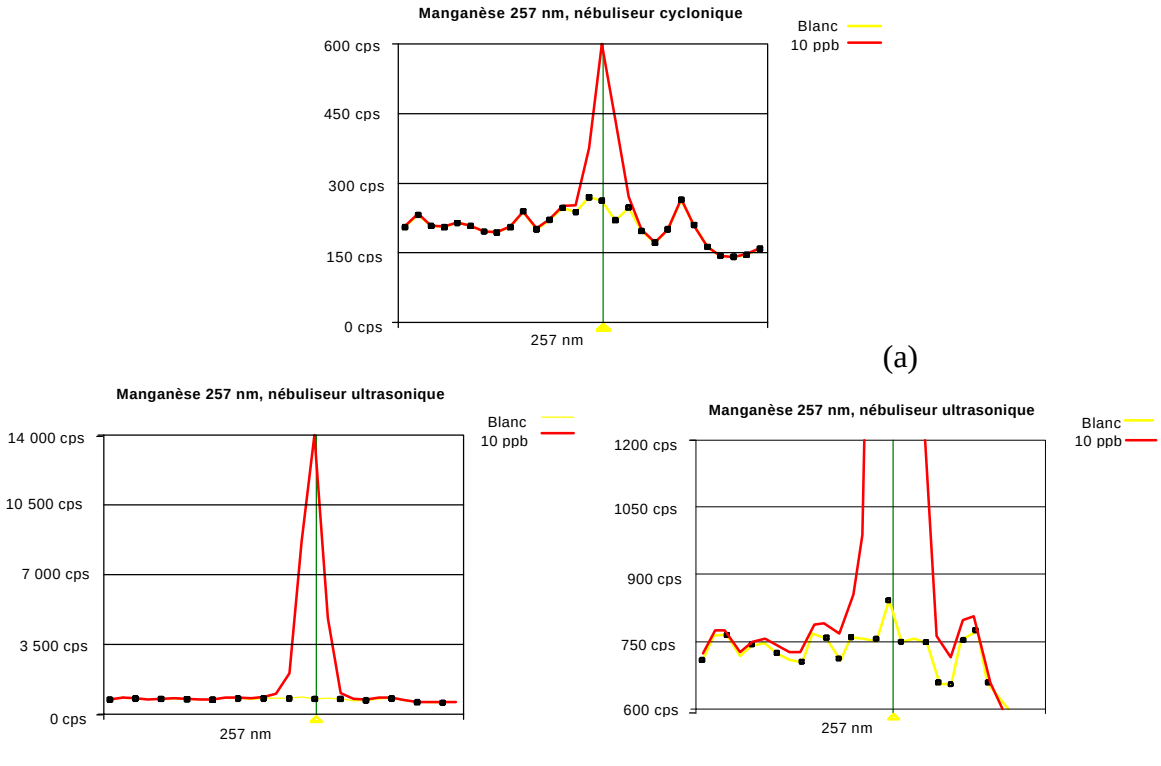


Figure II-10: Pics d'émission de Mn pour une même concentration dans le cas d'une analyse par ICP-AES comprenant un nébuliseur Meinhart (a) et un nébuliseur ultrasonique (b).

Du fait de la grande sensibilité de cette méthode, les analyses menées avec l'ultrasonique montrent que la plupart des éléments ne sont plus mesurables à partir d'une concentration supérieure à 40ppb. Par contre, les analyses avec la chambre cyclonique permettent des mesures de concentrations jusqu'à 2000ppb.
Comme les concentrations obtenues dans les expériences de dissolution peuvent couvrir plusieurs ordres de grandeur (Annexe 3), j'ai décidé de faire deux analyses pour chaque échantillon, l'une utilisant un nébuliseur cyclonique pour les plus fortes concentrations et l'autre utilisant un nébuliseur ultrasonique pour les plus faibles concentrations.

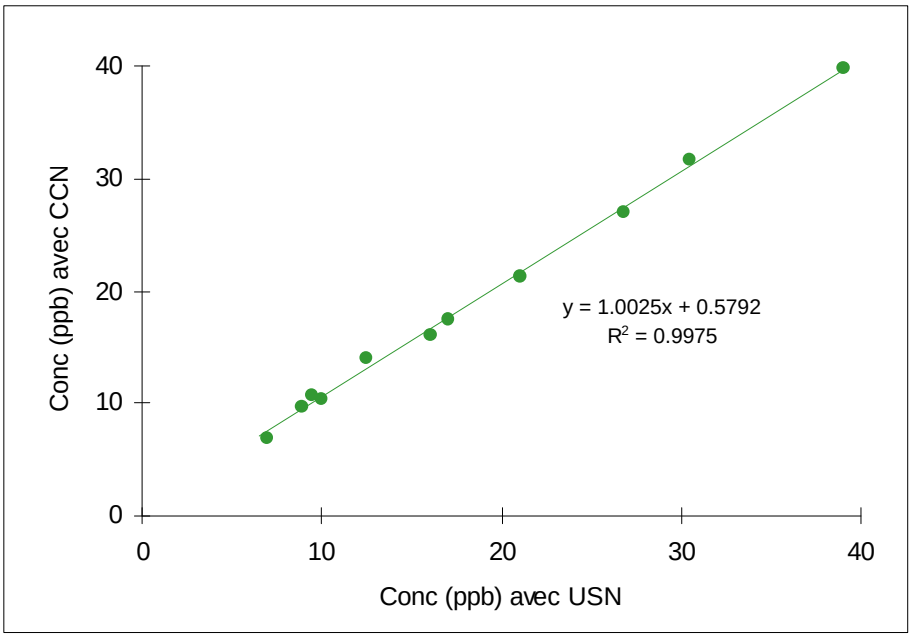


Figure II-11: Comparaison des concentrations de K mesurées par ICP-AES avec un nébuliseur ultrasonique (USN) et avec un nébuliseur Meinhart (CCN).

Pour vérifier la concordance des concentrations obtenues par les deux méthodes d'analyse, j'ai comparé les résultats obtenus par ICP-AES couplé avec un nébuliseur ultrasonique avec ceux obtenus par ICP-AES couplé avec une chambre cyclonique dans la gamme de concentrations communes aux deux méthodes. Le cas du potassium est présenté en figure II-11 et les pentes de corrélation obtenues pour quelques éléments sont reportés dans le tableau II-5.

	Al	**Ca**	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Sr**
Pente de corrélation	1,002	1,021	0,995	1,002	1,038	1,048	1,018	1,007
R^2	0,94	0,99	0,95	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

Tableau II-5: Valeur de la pente de corrélation et du R^2 des régression linéaires entre les concentrations mesurées par ICP-AES avec un nébuliseur ultrasonique et un nébuliseur Meinhart à chambre cyclonique.

La figure II-11 et le tableau II-5 montrent une excellente concordance entre les résultats obtenus par les deux méthodes d'analyse avec des pentes de corrélation entre les concentrations obtenues par les deux méthodes d'analyse toujours proches de 1, dans la gamme de concentrations mesurables.

II.2.2.5 Incertitudes des analyses

a. Répétabilité et incertitudes des analyses

Les échantillons sont mesurés successivement trois fois dans chaque analyse afin de vérifier la justesse des résultats obtenus. A partir de ces trois mesures, la valeur prise en compte comme concentration de l'échantillon analysé correspond à la moyenne des résultats obtenus. Pour cette valeur moyenne, on estime la justesse du résultat par la répétabilité des mesures qui correspond à l'écart type relatif RSD (Relative Standard Deviation) sur les résultats obtenus successivement. La valeur du RSD pour un élément X est égale à:

$$RSD = \frac{\sigma_X}{\overline{C_X}}$$

E. II-8

où σ_X est l'écart type sur au moins 3 mesures successives de X et $\overline{C_X}$ est la valeur moyenne de ces trois mesures. On exprime le RSD en pourcentage.

La répétabilité des résultats est la principale donnée qui entraîne une erreur sur la mesure des concentrations. Dans la suite de ce travail, j'utilise donc la valeur de RSD pour déterminer l'incertitude sur les concentrations obtenues, tel que:

$$C_X = \overline{C}_X \pm (3RSD \times \overline{C}_X)$$

E. II-9

où Cx est la concentration de X considéré

b. Reproductibilité des analyses

L'étalonnage est refait pour les analyses de chaque expérience de dissolution. Pour s'assurer que les résultats sont comparables d'une expérience à une autre, il est alors nécessaire de vérifier la reproductibilité des analyses.

Pour ce faire, nous avons comparé les concentrations élémentaires mesurées sur les 3 mêmes étalons multiélémentaires de concentrations 2, 10 et 100 ppb sur 10 analyses différentes (c'est à dire avec un étalonnage refait pour chaque mesure). Nous avons calculé les écarts relatifs sur les dix mesures, définis comme l'écart type divisé par la concentration moyenne mesurée, et exprimés en pourcentage (Tableau II-6).

Eléments	**Al**	**Ba**	**Ca**	**Cu**	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Si**	**Sr**
2 ppb	4,5 %	5,5 %	2,6 %	5,6 %	4,0 %	2,8 %	2,1 %	5,9 %	2,3 %	3,3 %	1,3 %
10 ppb	3,9 %	2,87 %	0,9 %	2,8 %	1,8 %	0,5 %	1,0 %	3,6 %	1,3 %	1,8 %	0,3 %
100 ppb	1,4 %	1,2 %	0,3 %	1,2 %	0,8 %	0,4 %	0,3 %	1,3 %	0,2 %	0,6 %	0,1 %

Tableau II-6: Ecart relatif sur dix mesures de concentrations élémentaires.

Le tableau II-6 montre que plus les concentrations mesurées sont importantes, meilleure est la reproductibilité. Toutefois quelque soit la concentration, l'écart relatif sur les concentrations mesurées est toujours inférieur à 6%.

II.2.2.6 Validation de la méthode d'ICP-AES

Pour vérifier les valeurs des étalons et les conditions d'analyse, nous analysons un échantillon certifié correspondant à une eau naturelle superficielle (SLRS: Saint-Laurent River Surface fourni par Geological Survey Quality Assurance Branch) et nous comparons les concentrations obtenues avec celles données par le fournisseur. Les résultats d'analyse de l'échantillon de référence sont présentés dans le tableau II-7. Cet échantillon de référence a été choisi du fait de ses similitudes avec une eau de pluie: la diversité en concentrations des éléments qui y sont présents peut correspondre à la diversité des concentrations mesurées dans les gouttes nuageuses et donc dans les échantillons des expériences de dissolution.

Elément	**Concentrations certifiées (ppb)**	**Incertitude (ppb)**	**Concentrations mesurées (ppb)**	**Incertitude (ppb)**	**Ecarts**
Na	1862,20	114,95	1925	156	+3,4 %
Mg	1531,53	121,55	1604	102	+4,7 %
Al	90,64	3,24	93,2	3,5	+2,8 %
K	688,63	78,21	672	62	-2,3 %
Cr	0,48	0,07	0,5	0,04	-4,2 %
Mn	10,11	0,30	10,2	0,1	+01,0 %
Fe	128,45	6,70	134	4,2	+4,0 %
Co	0,063	0,01	0,06	0,02	-11,1 %
Ni	1,03	0,10	1,1	0,3	+6,8 %
Cu	2,76	0,17	2,9	0,3	+4,7 %
Zn	3,33	0,15	3,6	0,1	+6,5 %
Sr	27,25	0,35	27,6	0,2	+1,2 %
Pb	0,13	0,01	0,2	0,1	+38,5 %
Ba	13,73	0,27	13,5	0,1	-1,5 %
V	0,25	0,06	0,3	0,1	+24,0 %
Cd	0,028	0,00	0,03	0,02	+3,6 %
Sb	0,25	0,05	0,2	0,07	-16,0 %

Tableau II-7: Concentrations élémentaires certifiées et mesurées par ICP-AES selon nos conditions d'analyse d'un échantillon SRLS. L'écart sur les résultats obtenus par analyse en comparaison des données certifiées est donné dans la dernière colonne du tableau.

Le tableau II-7 montre que les résultats que nous obtenons par ICP-AES sont proches des valeurs certifiées puisque l'écart entre les concentrations mesurées et les concentrations certifiées pour la plupart des éléments inférieures est à 7%. Seuls Co, Pb, V et Sb présentent des écarts sur les concentrations supérieurs à cette valeur, mais ce sont les éléments parmi les moins concentrés. Toutefois, quelque soit l'élément considéré, les concentrations mesurées tombent dans les barres d'incertitude absolues des concentrations certifiées et ainsi sont toutes validées. On peut donc considérer que l'étalonnage et les conditions d'analyse sont validées pour le analyses que nous avons effectuées dans notre travail.

II.3 La phase particulaire

II.3.1 Choix de la phase solide

La phase solide que nous devons utiliser pour nos expériences doit correspondre aux conditions nuageuses et donc être représentative des particules atmosphériques réelles, tout en étant disponible en quantité suffisante pour les expériences. Il existe différents types d'aérosols dans la nature, soit des aérosols crustaux, anthropiques ou d'origine marine. Nous avons à

notre disposition un assez large choix de particules pouvant être soit de véritables aérosols, soit des sols assimilables à des aérosols. Nous avons dû choisir parmi celles-ci la phase solide la mieux adaptée à nos objectifs.

II.3.1.1 Aérosols minéraux d'origine crustale

a. Les loess du Cap Vert (LCP):

Ces loess ont été prélevés au Cap Vert et plus précisément au nord-est de l'île de Sal. Ce sont des limons perméables d'origine éolienne. Ces loess ont déjà été étudiés lors de divers travaux (Coudé-Gaussen, 1989; Coudé-Gaussen, 1991; Coudé-Gaussen, et al., 1994; Rognon, 1996).

La gamme de taille de ces loess s'étend de 2 à 100 µm avec une médiane se situant entre 10 et 20µm de diamètre (Coudé-Gaussen, 1989). Cette répartition en taille est comparable à celle des poussières sahariennes à l'émission (Coudé-Gaussen, 1991). De plus, la minéralogie de ces sédiments montre une abondance en quartz et en feldspaths potassiques et un assemblage minéralogique de kaolinite/chlorite/illite (Rognon, 1996) qui est très similaire à celui des poussières atmosphériques collectées au dessus de l'océan Atlantique Est (Chester, 1990) et du Sahara (Paquet, et al., 1984; Coudé-Gaussen, 1991). On peut donc considérer que la nature minéralogique et la distribution en taille de ces loess correspondent à celles des aérosols sahariens à l'émission.

En comparant le rapport isotopique Nd-Sr de ces loess avec celui trouvé au Sahara, Rognon (1996) estime que les poussières sahariennes originaires du Niger constituent 75 à 95 % de ces limons, le reste provenant de l'altération locale de la croûte basaltique. D'autre part, Coudé-Gaussen et al. (1994) trouve que les modifications minéralogiques subies par le loess par rapport aux aérosols originaux impliquent des conditions humides qui n'ont pu être rencontrées que durant l'holocène. Ainsi, les loess du Cap Vert correspondent à des aérosols sahariens provenant du Niger, déposés à l'holocène et qui ont subit une altération et une contamination locale.

Dans cette étude, seule la fraction granulométrique inférieure à 20µm a été utilisée, puisque c'est celle qui se rapproche le plus des tailles des aérosols sahariens rencontrées dans l'atmosphère. Cette fraction granulométrique possède une surface spécifique moyenne de 50,1 m^2/g (Borensen, communication personnelle).

b. Les poussières du désert d'Arizona (AD):

A la différence des loess du Cap Vert, nous possédons peu d'informations sur ces poussières. Ce sont des standards fournis par Powder Technology. Elles ont été collectées dans le désert d'Arizona. La gamme de taille s'étend de 0,6 à 12µm, avec un diamètre médian de 4,5µm. Leur densité est de 2,65 (données fournisseur). La surface spécifique de ces particules est de 6,8 m^2/g. Cette surface est très inférieure à celle des loess.

II.3.1.2 Aérosols d'origine anthropique

a. Les cendres volantes de la centrale thermique de Porcheville (Yvelines)(FAP):

Ces cendres volantes (fly-ash) proviennent de la combustion incomplète de fuel. Elles ont été recueillies à la sortie des chaudières directement dans les dépoussiéreurs. Seule la fraction granulométrique inférieure à 100 µm a été utilisée.

Ces particules sont comparables chimiquement et en taille à des cendres volantes collectées dans l'atmosphère (Ausset, et al., 1992; Derbez & Lefèvre, 1996). Les observations par microscopie électronique montrent une morphologie bien connue en forme de sphères spongieuses ou poreuses (Ausset, 1996; Ausset, et al., 1999).
Le principal élément constitutif de ces particules est le carbone présent en tant que graphite, accompagné de soufre sous forme de sulfate ou d'anhydrite ($CaSO_4$), de vanadium, de silicium et de fer présent dans la cristobalite (SiO_2) et la mullite ($3Al_2O_3$, $2SiO_2$) (Ausset, 1996; Ausset, et al., 1999).

b. Les cendres volantes de la centrale de Vitry (Val de Marne)(FAV):

Ces cendres ont été directement récupérées dans les trémies d'épuration de chaudière et proviennent de la combustion complète de charbon d'origine colombienne. Ce sont des microsphérules de diamètre variant de quelque µm à 100 µm.
On y trouve de la mullite et du quartz comme principales formes minérales. A la différence des cendres de Porcheville riches en soufre, ces cendres sont très riches en fer, du fait de l'origine du combustible (Ausset, 1996).

c. Les particules urbaines (UP):

Ces particules urbaines sont un matériel standard de référence NIST (SRM 1648) (National Institute of Standards and Technology). Elles correspondent à de la matière particulaire atmosphérique collectée en zone urbaine à St Louis (Missouri) dans un sac pendant une période d'un an. Le matériel collecté a été tamisé par le fournisseur pour en éliminer les plus gros constituants. La séparation entre les aérosols et les autres éléments tombés dans le réservoir a ensuite été effectuée par filtration et tamisage. La distribution granulométrique de ces particules n'est pas connue.

II.3.1.3 Choix de la phase particulaire

Sur cet éventail de particules solides dont nous disposions, nous avons dû choisir la phase solide qui servirait de référence à nos expériences, puisque nous avons vu dans le chapitre I que les études de dissolution seraient menées sur un même type de particules. Ce choix s'est tourné vers les loess du Cap Vert, du fait de plusieurs critères:

- Les aérosols anthropiques présentent une part soluble importante, voire totale. Dans notre étude, nous allons comparer la distribution des éléments entre la phase dissoute et la phase particulaire. Comme il est fort probable que la solubilisation des aérosols anthropiques soit totale, il est difficile de se pencher exclusivement sur eux pour faire une étude de dissolution. Dans ce sens, l'étude d'un aérosol à dominante crustale peu soluble est plus envisageable que celles de particules anthropiques.
- Les études de réactivité des minéraux lors de l'altération des roches sont nombreuses (cf. Introduction) et peuvent ainsi constituer un point de comparaison intéressant avec notre travail.
- Le loess du Cap Vert est disponible en quantité assez importante dans notre laboratoire à la différence des Arizona dust, et nous possédons plus d'informations sur ces particules que sur les Arizona dust.

Bien que nous n'utilisions pas directement les autres types de particules pour l'investigation des facteurs d'influence sur la dissolution, ces particules seront utilisées pour confronter certains de nos résultats expérimentaux sur l'éventuel rôle de la phase solide sur la dissolution.

II.3.2 Analyse de la phase solide

La phase solide que nous utilisons pour les expériences de dissolution ne subit pas de préparation spéciale et est placée directement dans la chambre de dissolution.
Cependant, pour l'interprétation des résultats que nous obtenons par dissolution, il est intéressant d'avoir le plus de données possibles sur la phase particulaire utilisée. Nous avons donc eu recours à deux types de techniques d'analyse d'échantillons solides, d'une part la diffraction aux rayons X et d'autre part la microscopie électronique à balayage.

II.3.2.1 La diffraction des rayons X

Nous avons vu dans le premier chapitre que le processus de dissolution était dépendant de la structure minéralogique des particules; nous avons donc cherché à connaître la composition minéralogique des phases solides que nous utilisons. Cette détermination a été effectuée par une analyse en diffraction aux rayons X. Les structures cristallines des minéraux sont caractérisées par un arrangement répétitif d'atomes dans un réseau à trois dimensions. Ces atomes sont répartis selon des plans et la distance d qui sépare ces plans est caractéristique de chaque espèce cristalline. Quand un rayonnement X monochromatique rencontre l'un de ces plans, il va être diffracté selon une direction et une intensité qui dépendent des caractéristiques de la phase cristalline. Ce phénomène de diffraction répond à la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\Theta$$

où n est un nombre entier, λ est la longueur d'onde du rayon X, Θ est l'angle d'incidence du rayonnement, et d est l'espace entre deux plans du cristal. Deux minéraux différents n'ont jamais strictement les mêmes distances interatomiques, et pourront donc être distingués l'un de l'autre par ces paramètres.

La méthode utilisée dans le cas de nos échantillons est la méthode des poudres. Le rayonnement X est envoyé sur les particules: il y a toujours un certain nombre de ces grains qui présente au faisceau un ensemble de plans parallèles qui satisfait à la loi de Bragg et qui peut donc conduire à l'identification des minéraux présents dans l'échantillon. Le degré de cristallinité, les défauts de structure et la composition chimique sont des paramètres qui vont introduire des modifications sur la diffraction des rayons X par les phases minérales.

Les analyses des phases solides par diffraction aux rayons X ont été menées selon la méthode d'étude mis au point par Caquineau (Caquineau, 1997) pour les échantillons d'aérosols atmosphériques.

II.3.2.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Les mécanismes de dissolution des roches par les eaux de surface impliquent une modification de la surface des minéraux. Un suivi des modifications de surface suite aux expériences de dissolution peut donc être un point intéressant à l'interprétation des résultats obtenus. L'étude individuelle de l'état de surface des particules a donc été menée par analyse des échantillons solides en microscopie électronique à balayage (MEB).

Cette technique s'appuie sur l'interaction des électrons du faisceau primaire du microscope avec l'échantillon. Cette interaction produit à la fois des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés.

Les électrons secondaires sont émis à la surface de la couche analysée (au maximum sur quelques dizaines de nm de profondeur). Une image en mode électrons secondaires permet de différencier les contrastes topographiques à la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés de plus fortes énergies proviennent de zones plus profondes (de 100 à 200 nm en profondeur) et dépendent du nombre atomique des éléments qu'ils rencontrent. Ainsi, un élément apparaîtra d'autant plus brillant sur l'image en électrons rétrodiffusés qu'il est lourd. Cette image donnera donc des renseignements sur les contrastes chimiques et de phases.

Pour pouvoir observer les échantillons par MEB, il a fallu tout d'abord les rendre conducteur en les recouvrant d'une couche d'or de 20 nm environ par la méthode d'évaporation sous vide. L'analyse de nos échantillons n'a été effectuée que dans un but qualitatif, afin d'évaluer l'évolution de la surface des aérosols avec l'altération, sans apporter de données quantitatives.

II.4 Conditions expérimentales

II.4.1 Conditions opératoires générales

Les conditions expérimentales sont choisies de manière à se rapprocher au mieux des conditions prévalant dans les nuages. Les expériences de dissolution sont conduites sur 20 mg de phase solide soumis au flux de la solution altérante pendant 2 heures, ce qui correspond à un volume de solution d'environ 3L. La période de temps de 2 heures a été choisie car elle correspond au temps moyen de vie d'une goutte nuageuse entre la nucléation sur l'aérosol et son évaporation (Junge, 1964; Warneck, 1988).

Le débit fixé pour nos expériences est de 18 $mL.min^{-1}$, ce qui correspond à un temps de résidence de l'eau dans la chambre de dissolution de l'ordre de 2 min. Le fait de travailler en circuit ouvert permet d'avoir un volume de solution qui est très largement supérieur à la quantité de la phase solide, ce qui est comparable avec les données de la littérature qui donnent des charges particulaires assez faibles dans les gouttes nuageuses (Heintzenberg, 1998).

II.4.2 Conditions de propreté

II.4.2.1 Protocole de lavage

Le rapport de quantité entre la phase aqueuse et la phase solide choisi pour les expériences est proche des conditions prévalant dans un système nuageux peu pollué. Les concentrations attendues seront donc aussi faibles que celles mesurées dans les nuages ou les pluies en résultant. La maîtrise de telles concentrations nécessite certaines conditions de propreté afin d'éviter les problèmes de contamination.
L'environnement de travail et le matériel utilisé, aussi bien lors des manipulations que pour les analyses, doivent donc répondre à des critères très stricts de propreté. Toute la partie expérimentale a donc été menée en salle blanche (Classe < 1000)[2] et sous hotte à flux laminaire (Classe < 10)[1] par des manipulateurs vêtus en combinaisons, charlottes et chaussons de protection ainsi qu'avec des gants non poudrés (Boutron, 1990). De même, tout le matériel utilisé a été nettoyé selon un protocole strict de lavage impliquant une immersion dans des

[2] Une salle blanche de Classe 1000 (normes fédérales US 209 E) correspond à une salle où il y a moins de 1000 particules/pied^3 de diamètre inférieur ou égal à 0,5µm.
De la même façon, une classe 10 (normes fédérales US 209 E) correspond à moins de 10 particules/pied^3.

solutions d'acide chlorhydrique de pureté croissante. Ces immersions se font au départ dans une salle à atmosphère non contrôlée (salle de lavage) puis en salle blanche sous hotte à flux laminaire. Le tableau II-8 résume ce protocole de lavage.

Lieu	**Technique**	**Produits**	**Temps**
Salle de lavage	Lavage et rinçage	Produit vaisselle domestique	
	Immersion	Décon® à 2 % dans 50% eau du robinet + 50% eau purifiée	24 h
	Rinçage	Eau permutée	3 fois
	Immersion	HCl Normapur™ à 2% dans eau purifiée	24 h
	Rinçage	Eau purifiée	3 fois
Salle Blanche (sous hotte)	Rinçage	Eau MilliQ™	5 fois
	Immersion	HCl Ultrapur™ à 0,2N	1 semaine
	Rinçage	Eau MilliQ™	5 fois
	Séchage		12 h

Tableau II-8: Résumé du protocole de lavage de tout le matériel utilisé au cours des expériences de dissolution et pour les analyses. Le Décon® correspond à du Décon®90 concentré (Prolabo) et les acides chlorhydriques correspondent à du HCl 36% R.P. Normapur™ AR (Prolabo) et HCl 30% Normatom™ ultrapur (Prolabo).

L'ensemble du montage expérimental à savoir la chambre de dissolution et l'ensemble de la tuyauterie et des vannes est lavé une première fois selon ce protocole pour être introduit en salle blanche. Ensuite, le montage n'est pas ressorti de salle blanche entre chaque expérience et subit un protocole de lavage spécifique.

Ce protocole de lavage de la cellule comporte plusieurs étapes se passant sous hotte à flux laminaire:

- Démontage du système
- Rinçage 5 fois à l'eau MilliQ™
- Remontage du système
- Passage en circuit ouvert de 2 litres de HCl Normatom Ultrapur™ (Prolabo) à 0,2N à un débit de 35 ml/min.
- Passage en circuit ouvert de 2 litres de MilliQ™ à un débit de 35ml/min.
- Démontage de la cellule
- Immersion dans du HCl Normatom Ultrapur™ (Prolabo) à 0,2N pendant 4 jours
- Rinçage 5 fois à la MilliQ™
- Séchage

II.4.2.2 Vérification des conditions de propreté

La vérification de la propreté du protocole expérimental global a aussi été faite en mesurant les concentrations obtenues lors d'expériences sans phase solide, dites expériences blancs (Annexe 3, expérience n°1). Les résultats obtenus sont reproductibles. Il s'avère que ces concentrations ne représentent jamais plus de 10% des concentrations minimales trouvées sur toutes les expériences de dissolution réalisées (Tableau II-9).

Temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
1,5	6,3	5,6	4,9	2,3	0,3	-	0,5	6,7	4,1	7,7
3,5	-	0,4	4,9	4,5	2,4	-	-	4,0	4,6	7,9
5,5	2,6	-	5,8	3,2	4,7	-	-	1,6	8,7	6,3
7,5	7,0	-	5,6	1,5	-	-	-	-	6,5	5,4
9,5	3,2	-	6,1	-	-	0,5	-	8,2	4,6	6,7
11,5	5,5	-	6,5	-	-	4,2	-	6,5	7,2	-
13,5	4,4	-	7,5	-	-	2,3	-	4,6	-	-
15,5	1,7	-	4,6	-	-	4,5	-	8,4	-	-
20	2,0	-	5,3	-	-	6,1	-	7,3	-	-
25	1,3	-	4,9	-	-	9,0	-	2,3	-	-
30	0,8	-	5,1	-	-	5,3	-	1,2	-	-
45	1,2	-	6,2	-	-	-	-	-	-	-
60	0,4	-	3,2	-	-	-	-	-	-	-
90	0,2	-	5,3	-	-	-	-	-	-	-
120	0,9	-	6,3	-	-	-	-	-	-	-

Tableau II-9: % de la concentration dans le blanc par rapport à la concentration mesurée la plus faible de toutes les expériences menées, soit l'expérience n°13 pour Ba, Ca, K, Mg, Mn, Na, Si et Sr et l'expérience n° 9 pour Al et Fe (Annexe 2). Les valeurs marquées (-) correspondent à des concentrations blancs qui sont en dessous de la limite de détection de l'appareil d'analyse (cf. Tableau II-4).

Le tableau II-9 montre que les valeurs des blancs sont toujours nettement inférieures aux concentrations trouvées dans les expériences. Le cas du magnésium qui donne la concentration la plus proche de la valeur de blancs est présenté en exemple en figure II-12. On voit que la plus faible concentration trouvée pour cette élément est de 2 ppb alors que dans le cas de l'expérience blanc au même temps la concentration mesurée est de 0,18 ppb.

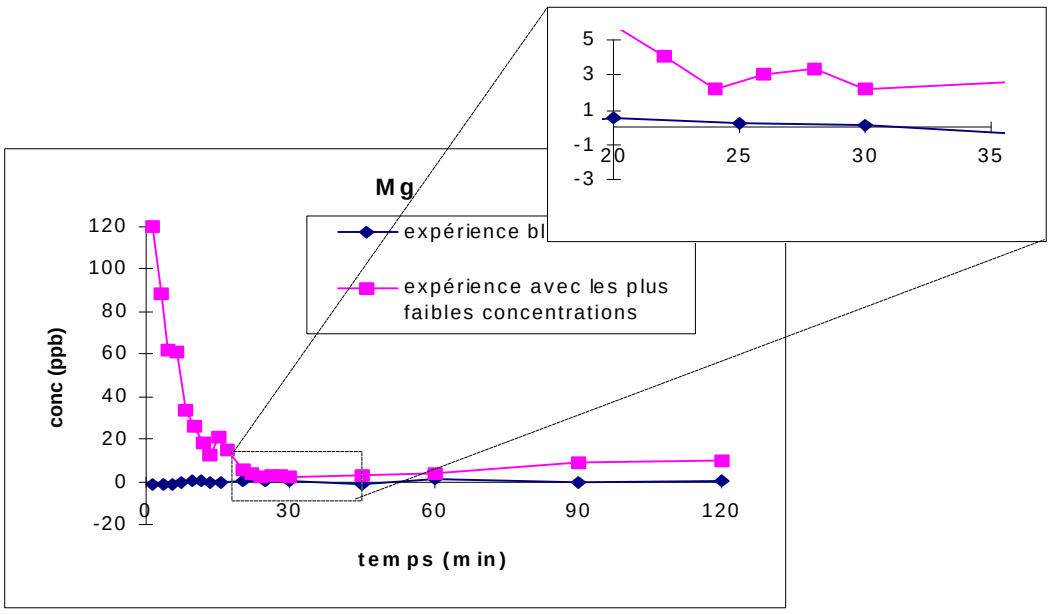


Figure II-12: Concentrations mesurées en sortie de réacteur dans le cas d'une expérience sans aérosol, dite expérience blanc et d'une expérience de dissolution avec des loess du Cap Vert (conditions où les concentrations sont les plus faibles parmi toutes les expériences effectuées, expérience n°13).

Ainsi, on peut considérer dans la suite de notre travail que les résultats obtenus correspondent bien exclusivement à la dissolution de la phase solide et sont exempts de toute contamination.
De plus, pour vérifier qu'il n'y a pas de contamination au cours des étapes successives de la manipulation et de l'analyse lors d'une expérience de dissolution, 5 blancs de manipulation sont faits pour chaque expérience. Ces blancs, consistant à prélever de la solution altérante en entrée de réacteur, sont analysés avec les autres échantillons de l'expérience. Dans toutes les expériences menées, aucune contamination n'a été détectée.

II.4.3 Conditions de saturation

Les volumes de mélange choisis entre les phases aqueuse et particulaire, outre de satisfaire aux conditions voulues et représentatives d'un nuage, doivent aussi permettre de maintenir le système hors équilibre thermodynamique. Nous allons vérifier cette dernière caractéristique en nous assurant que les concentrations en espèces dissoutes sont maintenues sous la saturation de précipitation des espèces minérales susceptibles d'être en équilibre avec la phase aqueuse. En phase aqueuse pure, ces formes les plus probables en équilibre avec les ions dissous sont des oxydes et des hydroxydes (Stumm & Morgan, 1996). Les produits de solubilité des espèces les plus représentatives sont présentés dans le tableau II-10.

Minéral	**Réaction**	**log K_s**
Portlandite	$Ca(OH)_2 + 2\ H^+ = Ca^{2+} + 2H_2O$	22,8
Brucite	$Mg(OH)_2 + 2\ H^+ = Mg^{2+} + 2H_2O$	16,84
Pyrochroite	$Mn(OH)_2 + 2H^+ = Mn^{2+} + 2H_2O$	15,2
Gybsite (amorphe)	$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$	10,8
Goethite	$FeOOH + 3H^+ = Fe^{3+} + 2H_2O$	-1,0
Ferrihydrite (amorphe)	$Fe(OH)_3 + 3H^+ = Fe^{3+} + 3H_2O$	3,96

Tableau II-10: Produits de solubilité de principaux minéraux pouvant être en équilibre avec les ions dissous dans une eau pure (à 25°C) (Stumm & Morgan, 1996).

Toutefois, nous avons vu que la solution altérante pouvait contenir des composés comme H_2SO_4, NH_3, CH_3COOH, HCl et HNO_3. Ces espèces peuvent fournir des ions réagissant avec les éléments dissous pour former d'autres types de minéraux que les oxydes ou les hydroxydes par précipitation. Dans nos conditions expérimentales, les seuls minéraux pouvant être formés par précipitation sont des sulfates (Johson, et al., 1981; Stumm & Morgan, 1996) dont les équilibres de précipitation sont notés dans le tableau II-11.

Minéral	**Réaction**	**log K_s**
Alunite	$Al(OH)SO_4 + H^+ = Al^{3+} + SO_4^{2-} + H_2O$	3,2
Gypse	$CaSO_4, 2H_2O = Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$	-4,58
Anhydrite	$CaSO_4 = Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	-4,36
Celestite	$SrSO_4 = Sr^{2+} + SO_4^{2-}$	-6,63
Barite	$BaSO_4 = Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	-9,97
Mélantérite	$FeSO_4, 7H_2O = Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 7H_2O$	-2,21

Tableau II-11: Produits de solubilité des principaux sulfates minéraux pouvant être en équilibre avec les ions dissous dans une eau contenant du SO_4^{2-} (à 25°C) (Johson, et al., 1981; Stumm & Morgan, 1996).

Pour vérifier que l'équilibre de précipitation des ces minéraux ne peut être atteint dans les conditions expérimentales, il est intéressant de s'intéresser à la limitation de solubilité des éléments en solution. Il faut donc considérer les équilibres de précipitation donnés dans les

tableaux II-10 et II-11 pour chaque élément, ainsi que les équilibres de complexation de ces éléments avec les ions présents en solution qui sont résumés dans le tableau II-12.

Elément	**Réaction**	**log β**	
Al^{3+}	$Al^{3+} + H_2O = Al(OH)^{2+} + H^+$	-5,51	
	$Al^{3+} + 2H_2O = Al(OH)_2^+ + 2H^+$	-10,13	
	$Al^{3+} + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3H^+$	-15,83	
	$Al^{3+} + 4H_2O = Al(OH)_4^- + 4H^+$	-23,53	
	$Al^{3+} + SO_4^{2-} = AlSO_4^+$	3,02	
	$Al^{3+} + 2SO_4^{2-} = Al(SO_4)_2^-$	4,92	
	$Al^{3+} + CH_3COO^- = AlCH_3COO^{2+}$	2,4	
Ba^{2+}	$Ba^{2+} + H_2O = Ba(OH)^+ + H^+$	-13,47	
	$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4^0$	2,7	
	Ba2+ + CH3COO- = BaCH3COO+	1,1	
Ca^{2+}	$Ca^{2+} + H_2O = Ca(OH)^+ + H^+$	-12,78	
	$Ca^{2+} + SO_4^{2-} = CaSO_4^0$	2,30	
	$Ca^{2+} + CH_3COO^- = CaCH_3COO^+$	1,2	
Fe^{3+}	$Fe^{3+} + H_2O = Fe(OH)^{2+} + H^+$	-2,73	β_1
	$Fe^{3+} + 2H_2O = Fe(OH)_2^+ + 2H^+$	-6,50	β_2
	$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+$	-12,83	β_3
	$Fe^{3+} + 4H_2O = Fe(OH)_4^- + 4H^+$	-22,13	β_4
	$2Fe^{3+} + 2H_2O = Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	-2,95	β_5
	$3Fe^{3+} + 4H_2O = Fe_3(OH)_4^{5+} + 4H^+$	-6,3	β_6
	$Fe^{3+} + SO_4^{2-} = FeSO_4^+$	4,04	β_7
	$Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} = Fe(SO_4)_2^-$	5,38	β_8
	$Fe^{3+} + CH_3COO^- = FeCH_3COO^{2+}$	4,10	β_9
	$Fe^{3+} + 2CH_3COO^- = Fe(CH_3COO)_2^+$	7,6	β_{10}
	$Fe^{3+} + 3CH_3COO^- = Fe(CH_3COO)_3^0$	9,6	β_{11}
	$Fe^{3+} + Cl^- = FeCl^{2+}$	1,48	β_{12}
	$Fe^{3+} + 2Cl^- = FeCl_2^+$	2,13	β_{13}
	$Fe^{3+} + 3Cl^- = FeCl_3^0$	1,13	β_{14}
Mg^{2+}	$Mg^{2+} + H_2O = Mg(OH)^+ + H^+$	-11,44	
	$Mg^{2+} + SO_4^{2-} = MgSO_4^0$	2,37	
	$Mg^{2+} + CH_3COO^- = MgCH_3COO^+$	1,3	
Mn^{2+}	$Mn^{2+} + H_2O = Mn(OH)^+ + H^+$	-10,59	
	$Mn^{2+} + SO_4^{2-} = MnSO_4^0$	2,25	
	$Mn^{2+} + CH_3COO^- = MnCH_3COO^+$	1,4	
	$Mn^{2+} + Cl^- = MnCl^+$	0,6	
	$Mn^{2+} + NH_3 = Mn(NH_3)^{2+}$	1,0	
	$Mn^{2+} + 2NH_3 = Mn(NH_3)^{2+}$	1,5	
Sr^{2+}	$Sr^{2+} + H_2O = Sr(OH)^+ + H^+$	-13,29	
	$Sr^{2+} + SO_4^{2-} = SrSO_4^0$	2,6	
	$Sr^{2+} + CH_3COO^- = SrCH_3COO^+$	1,1	

Tableau II-12: Constantes de stabilité des complexes pouvant se former en phase aqueuse entre les éléments dissous et les ions présents dans la solution altérante (Stumm & Morgan, 1996).

J'ai fait les calculs nécessaires à la détermination des valeurs d'équilibre des phases solides pouvant précipiter pour chacun des éléments dissous. Je présente ici uniquement l'exemple des calculs pour Fe^{3+} dans le cas de l'équilibre avec la ferrihydrite, sachant que la démarche de calcul est la même pour tous les éléments en solution et pour toutes les phases précipitantes. L'équilibre de précipitation de la ferrihydrite est:

$$Fe(OH)_3(solide) + 3\ H^+ = Fe^{3+} + 3\ H_2O \quad \log Ks = 3,96$$

R. II-1

La concentration en fer total dans la solution selon le tableau II-12 est

$$[Fe_{tot}] = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^{+}] + [Fe(OH)_3] + [Fe(OH)_4^{-}] + [Fe_2(OH)_4^{2+}] + [Fe_3(OH)_4^{5+}] + [FeSO_4^{+}] + [Fe(SO_4)_2^{-}] + [FeCH_3COO^{2+}] + [Fe(CH_3COO)_2^{+}] + [Fe(CH_3COO)_3^{0}] + [FeCl^{2+}] + [FeCl_2^{+}] + [FeCl_3^{0}]$$

E. II-10

$$[Fe_{tot}] = [Fe^{3+}] (1 + ß_1/[H^+] + ß_2/[H^+]^2 + ß_3/[H^+]^3 + ß_4/[H^+]^4 + ß_5[Fe^{3+}]/[H^+]^2 + ß_6[Fe^{3+}]^2/[H^+]^4 + ß_7[SO_4^{2-}] + ß_8[SO_4^{2-}]^2 + ß_9[CH_3COO^-] + ß_{10}[CH_3COO^-]^2 + ß_{11}[CH_3COO^-]^3 + ß_{12}[Cl^-] + ß_{13}[Cl^-]^2 + ß_{14}[Cl^-]^3)$$

E. II-11

or $[Fe^{3+}]_{max} = K_s [H^+]^3$ selon R. II-1, d'où la concentration totale de Fe à saturation est obtenue selon:

$$[Fe_{tot}]_{max} = K_s (1 + ß_1[H^+]^2 + ß_2[H^+] + ß_3 + ß_4/[H^+] + ß_5[H^+]^4 K_s + ß_6[H^+]^5 K_s^2 + ß_5[SO_4^{2-}][H^+]^3 + ß_6[SO_4^{2-}]^2[H^+]^3 + ß_7[CH_3COO^-][H^+]^3 + ß_8[CH_3COO^-]^2[H^+]^3 + ß_9[CH_3COO^-]^3[H^+]^3 + ß_{10}[Cl^-][H^+]^3 + ß_{11}[Cl^-]^2[H^+]^3 + ß_{12}[Cl^-]^3[H^+]^3)$$

E. II-12

J'ai effectué ce calcul pour le fer et pour les autres éléments dissous pouvant former des phases précipitantes dans la cellule de dissolution dans le cas des diverses conditions opératoires utilisées dans le travail. Les résultats de ces calculs sont donnés dans le tableau II-13.

Conditions Expérimentales (mol.L^{-1})	*pH*	3	4	4.7	5	5.7	4.7	4.7	4.7
	$[SO_4^{2-}]$	$5,10^{-4}$	$5,10^{-5}$	$9,9\ 10^{-6}$	$5,10^{-4}$	$9,9\ 10^{-7}$	0	0	0
	$[Cl^-]$	0	0	0	0	0	$2\ 10^{-5}$	0	0
	$[NO_3^-]$	0	0	0	0	0	0	$2\ 10^{-5}$	0
	$[CH_3COO^-]$	0	0	0	0	0	0	0	0,05
	$[NH_3]$	0	0	0	0	0	0	0	0,05
$[Al^{III}_{tot}]_{max}$ (ppb)	*Gibbsite (am)*	$3,63\ 10^{9}$	$1,89\ 10^{6}$	$1,85\ 10^{4}$	$3,70\ 10^{3}$	$4,89\ 10^{2}$	$1,83\ 10^{4}$	$1,83\ 10^{4}$	$1,88\ 10^{5}$
	Alunite	$1,32\ 10^{11}$	$9,33\ 10^{10}$	$1,17\ 10^{11}$	$1,86\ 10^{11}$	$3,09\ 10^{12}$	-	-	-
$[Ba^{II}_{tot}]_{max}$ (ppb)	*Barite*	36,79	301,61	$1,48\ 10^{3}$	$2,95\ 10^{3}$	$1,48\ 10^{4}$	-	-	-
$[Ca^{II}_{tot}]_{max}$ (ppb)	*Portlandite*	$2,78\ 10^{24}$	$2,55\ 10^{22}$	$1,01\ 10^{21}$	$2,53\ 10^{20}$	$1,01\ 10^{19}$	$1,01\ 10^{21}$	$1,01\ 10^{21}$	$1,80\ 10^{21}$
	Gypse	$2,11\ 10^{6}$	$2,11\ 10^{7}$	$1,06\ 10^{8}$	$2,11\ 10^{8}$	$1,06\ 10^{9}$	-	-	-
	Anhydrite	$3,50\ 10^{6}$	$3,50\ 10^{7}$	$1,75\ 10^{8}$	$3,50\ 10^{8}$	$1,75\ 10^{9}$	-	-	-
$[Fe^{III}_{tot}]_{max}$ (ppb)	*Goethite*	$4,87\ 10^{-2}$	$2,90\ 10^{-4}$	$4,03\ 10^{-5}$	$1,95\ 10^{-5}$	$1,39\ 10^{-1}$	$4,02\ 10^{-5}$	$4,02\ 10^{-5}$	$2,66\ 10^{-2}$
	Ferrihydrite	$4,87\ 10^{3}$	29,00	4,02	1,95	0,44	4,02	4,02	4,03
	Mélantérite	$6,02\ 10^{9}$	$3,59\ 10^{11}$	$3,14\ 10^{13}$	$2,41\ 10^{14}$	$3,42\ 10^{16}$	-	-	-
$[Mg^{II}_{tot}]_{max}$ (ppb)	*Brucite*	$1,88\ 10^{18}$	$1,70\ 10^{16}$	$6,71\ 10^{14}$	$1,68\ 10^{14}$	$6,70\ 10^{12}$	$6,70\ 10^{14}$	$6,70\ 10^{14}$	$1,34\ 10^{15}$
$[Mn^{II}_{tot}]_{max}$ (ppb)	*Pyrochroite*	$9,48\ 10^{16}$	$8,78\ 10^{14}$	$3,47\ 10^{13}$	$8,72\ 10^{12}$	$3,47\ 10^{11}$	$3,47\ 10^{13}$	$3,47\ 10^{13}$	$9,83\ 10^{13}$
$[Sr^{II}_{tot}]_{max}$ (ppb)	*Celestite*	$4,94\ 10^{5}$	$4,19\ 10^{6}$	$2,07\ 10^{7}$	$4,12\ 10^{7}$	$2.06\ 10^{8}$	-	-	-

Tableau II-13: Concentrations totales d'élément dissous à l'équilibre avec les phases minérales données pour différentes conditions d'expériences.

Quand on compare les concentrations à saturation avec les concentrations mesurées dans les diverses expériences de dissolution (Annexe 3), il apparaît clairement que, parmi tous les éléments pouvant former une phase précipitante, seul le fer atteint des concentrations en solution qui sont supérieures aux concentrations calculées pour la saturation avec la goethite et

la ferrihydrite. Ainsi, seules ces deux phases pourraient constituer une phase précipitante susceptible de limiter la concentration en fer dissous dans la chambre de dissolution pour nos conditions expérimentales.

La cinétique de formation de la goethite est très lente à température ambiante (de l'ordre de plusieurs jours) (Flynn, 1984; Faust & Hoigné, 1990; Von Gunten & Schneider, 1991). Par la suite, nous avons donc considéré qu'il n'y avait pas de formation de goethite.

Pour la ferrihydrite, la figure II-13 montre que huit concentrations mesurées en fer dissous dans toutes les expériences sont supérieures ou égales à la concentration à saturation avec cette phase. Les concentrations supérieures correspondent au premier prélèvement de l'expérience n°4 et aux deux premiers prélèvement de l'expérience n°8. Les 5 concentrations qui se trouvent sur la ligne de saturation sont le premier prélèvement de l'expérience n° 9, le troisième et le quatrième échantillon des expériences n° 4 et 8. Dans la suite de ce travail, je ferai donc particulièrement attention à ces 8 échantillons dans l'interprétation de mes résultats.

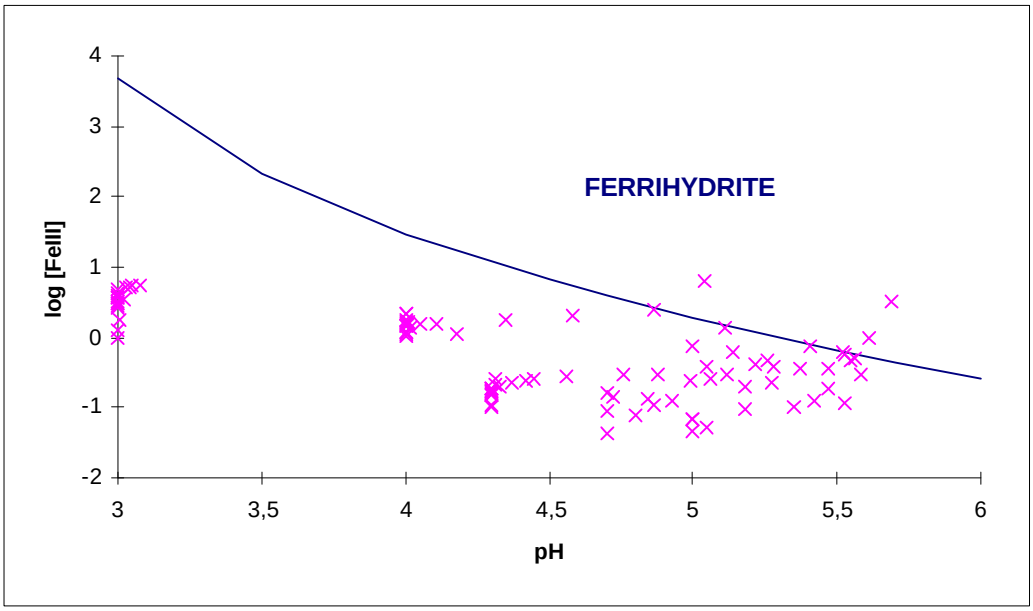


Figure II-13: log des concentrations en fer total trouvées dans nos diverses expériences en fonction du pH. La ligne pleine correspond à la saturation en fer pour la ferrihydrite.

En conséquence, nous pouvons considérer que les concentrations dissoutes en sortie de réacteur correspondent toujours à un processus de dissolution pure des éléments à partir de la phase solide, excepté pour le fer dans quelque cas isolés.

II.5 Reproductibilité des expériences

Nous avons testé l'ensemble du protocole expérimental par une étude de la reproductibilité des manipulations. Pour ce faire, trois expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions de manipulation (expérience n°2, 3 et 4) et les concentrations en espèces dissoutes mesurées en sortie de réacteur ont été comparées. Pour cela, nous avons calculé pour chaque temps de prélèvement l'écart type relatif sur les 3 valeurs (Tableau II-14).

Temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
5,5	7,7	10,5	11,7	5,7	12,7	10,8	0,7	5,6	4,0	14,2
11	10,7	11,1	1,7	6,4	4,8	5,2	2,9	7,2	5,0	10,8
15	4,9	14,6	2,1	9,0	2,3	1,2	4,1	4,1	6,9	1,0
20	12,5	12,1	2,2	8,9	5,2	0,6	2,2	8,2	5,4	3,1
25	7,6	13,5	3,0	11,6	2,9	8,9	2,2	9,9	6,0	4,5
35	8,3	2,3	2,8	12,0	2,5	3,1	1,0	9,3	7,8	1,9
45	7,8	1,2	3,4	9,4	6,8	4,7	2,7	10,0	5,4	2,4
60	14,5	3,2	5,3	11,7	3,5	9,2	4,4	13,6	9,7	9,0
90	7,9	3,7	8,7	12,3	12,9	12,9	5,5	15,6	8,6	7,6
120	8,0	13,5	13,4	12,9	8,1	9,9	7,4	14,4	13,0	13,6
moyenne	**9,0**	**8,6**	**5,4**	**10,0**	**6,2**	**6,7**	**3,3**	**9,8**	**7,2**	**6,8**

Tableau II-14: Ecart relatif en % entre les valeurs de concentrations de différents éléments sur trois expériences menées dans les mêmes conditions.

Les résultats obtenus montrent que les écarts relatifs varient entre 0,64% et 15,58% et qu'en moyenne les écarts relatifs sont tous inférieurs à 10%. On peut donc considérer que les expériences sont reproductibles. Toutefois, il existe une grande variabilité sur la reproductibilité des expériences en fonction du temps d'expérience et de l'élément considéré. Nous avons cherché à savoir quelles pouvaient être les causes d'une telle variabilité.

II.5.1 Erreur analytique

Nous avons vu dans le § II.2.2.5 que l'analyse par ICP-AES était d'autant moins reproductible que les concentrations mesurées diminuaient. Il se peut donc ici que l'erreur analytique sur la concentration mesurée ait un effet sur la reproductibilité générale des expériences de dissolution. Pour vérifier cette hypothèse, j'ai comparé la moyenne des concentrations mesurées sur les trois expériences en fonction de l'écart type sur ces mesures (Figure II-14). Il apparaît qu'il y a une anticorrélation entre les concentrations et l'écart relatif sur leur mesure

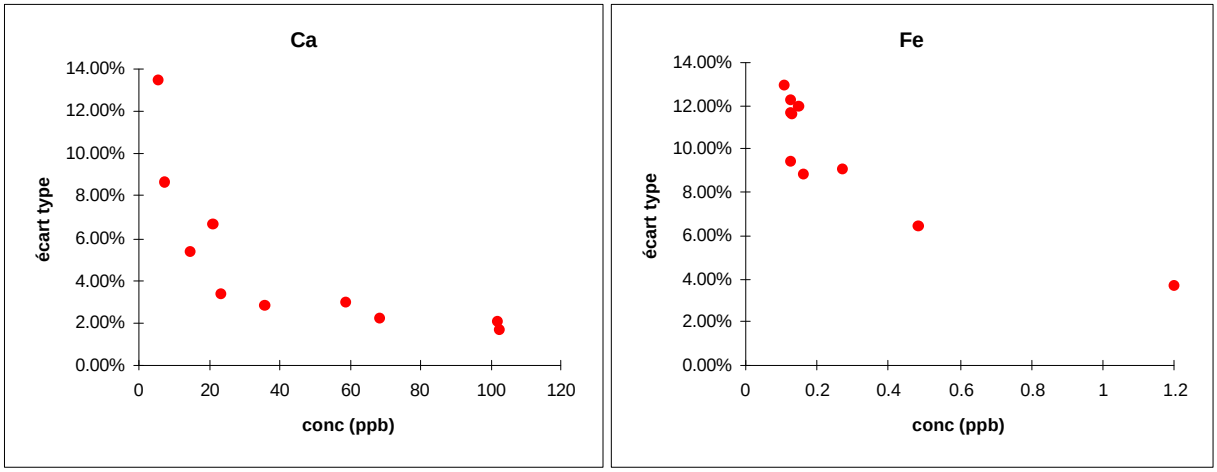


Figure II-14: Concentration moyenne de Ca et Fe sur trois expériences réalisées dans les mêmes conditions en fonction de l'écart relatif obtenu sur les trois concentrations mesurées.

Ainsi, nous observons le même type de comportement entre la reproductibilité des analyses et celle des expériences. En conséquence, on peut donc considérer que l'erreur analytique soit une donnée importante pouvant expliquer la reproductibilité des expériences et donc la variabilité de celle-ci en fonction du temps et de l'élément.

II.5.2 Capture par le filtre

Pendant les expériences de dissolution, on constate qu'une partie de la phase solide vient se coller sur le filtre en sortie de chambre. Il se peut que les particules en suspension ne se dissolvent pas de la même façon que les particules collées sur le filtre. La capture par le filtre de la phase solide peut donc avoir un effet sur la reproductibilité des mesures.

Pour vérifier l'influence de cette capture sur les concentrations mesurées en sortie de réacteur, nous avons mené des expériences de dissolution identiques dans leur préparation que nous avons stoppées à différents temps (7, 15 et 30 min) et nous avons déterminé pour chacune d'elle la quantité de phase solide qui est venue se coller sur le filtre en sortie de la chambre de dissolution. Chaque manipulation a été répétée 4 fois.

Nous avons utilisé pour ces expériences des filtres qui sont restés pendant 3 jours dans une étuve à 80°C, puis qui reviennent à température ambiante dans un dessiccateur dans lequel est fait le vide avant d'être pesés. A la fin des expériences, les filtres ont été récupérés sans retourner, ni vider la cellule, à l'inverse du protocole expérimental normal (cf §.II.1.3), afin que les particules encore en suspension ne viennent pas se coller sur le filtre. Ces filtres ont été séchés et pesés dans les mêmes conditions que les filtres avant manipulation.

La pesée des filtres (Tableau II-15) montre que 13 à 35 % de la phase solide est capturée sur le filtre au cours du lessivage de cette phase. La quantité de matière insoluble collectée sur le filtre est très variable d'une expérience à une autre dans des proportions bien supérieures à la variabilité observée pour nos expériences de reproductibilité. Il semblerait donc que la quantité de matière insoluble capturée par le filtre n'influence pas le déroulement de la dissolution.

	7 min.		**15 min.**		**30 min.**	
Expérience 1	3,5 mg	(17.5%)	3,6 mg	(18%)	5,6 mg	(28%)
Expérience 2	7 mg	(35%)	7 mg	(35%)	6,9 mg	(34,5%)
Expérience 3	2,7 mg	(13.5%)	3,1 mg	(15,5%)	4,2 mg	(21%)
Expérience 4	6,1 mg	(30%)	6,1 mg	(30%)	3,1 mg	(15,5%)

Tableau II-15: Quantité de phase solide capturée sur le filtre à différents temps de manipulation pour une masse initiale de phase solide de 20 mg.

Malgré le colmatage du filtre, la pesée des échantillons prélevées en sortie de réacteur (cf. §.II.1.3) met en évidence que le débit d'eau en sortie de réacteur ne varie quasiment pas et n'influence donc pas la reproductibilité des résultats.

Ainsi, la capture par le filtre de la phase solide, que ce soit par une dissolution différente des particules en suspension par rapport à celles collées ou par une modification du débit de la solution altérante, ne joue pas de rôle prépondérant dans nos expériences de dissolution.

II.5.3 Influence de la température

Les trois manipulations de test de la reproductibilité ont été effectuées à température ambiante. Cette température a été mesurée pour chaque expérience et oscillait entre 20 et 22°C. Nous avons donc vérifié que ces variations n’avaient pas d’influence sur les concentrations en espèces dissoutes et donc sur la reproductibilité des résultats.

Le loess, qui a été utilisé pour ces expériences, est constitué de particules crustales de composition minéralogique très variée (cf. §.II.3.1). Pour la plupart des minéraux silicatés et des oxydes, la dépendance à la température des vitesses de dissolution répond à la loi d'Arrhénius (Lasaga, 1984):

$$v = A.e^{-\Delta E/RT}$$

E. II-13

où ΔE est l'énergie d'activation, T la température en K, et R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}.
Ainsi, si on considère deux températures T_1 et T_2, on obtient,

$$\ln(\frac{v_1}{v_2}) = -\frac{\Delta E}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$$

E. II-14

Les calculs effectués pour T_1= 293 K et T_2 = 295 K dans le cas de différents types de silicates recoupant les principaux minéraux usuellement rencontrés dans les aérosols minéraux et dont les valeurs thermodynamiques sont disponibles dans la littérature sont présentées dans le tableau II-16.

	ΔE kJ/mol	$\frac{v_1}{v_2}$	Références
Albite	38	1,11	(Helgeson, et al., 1984)
Al oxyde	56	1,16	(Wieland, et al., 1988)
Anorthite	35	1,10	(Schott & Petit, 1987)
Diopside	38	1,11	(Schott, et al., 1981)
Feldspaths	38	1,11	(Helgeson, et al., 1984)
Kaolinite	64	1,19	(Wieland, et al., 1988)
Quartz	77	1,23	(Rimstidt & Barnes, 1980)
SiO_2 amorphe	63	1,19	(Rimstidt & Barnes, 1980)

Tableau II-16: Rapport des vitesses entre 20 et 22°C pour différents types de minéraux.

Entre les deux températures extrêmes où ont été faites les expériences, les résultats montrent que la différence de vitesse de dissolution de ces minéraux serait au maximum de l'ordre de 20%. On peut s'attendre à ce que les écarts sur les concentrations en éléments dissous soient du même ordre de grandeur que les écarts sur les vitesses de dissolution (cf. E. II-10). Ainsi, on peut conclure que les résultats seraient influencés par la température au maximum dans une limite de 20%.

Cette valeur est supérieure à ce que nous observons en pratique sur la reproductibilité des résultats. Il est donc fort probable que le calcul effectué ici ne rende pas bien compte de l'influence réelle de la température, ceci du fait que les minéraux pris en compte ne sont peut être pas représentatifs de ceux qui se trouvent dans le loess du Cap Vert. Toutefois, il apparaît clairement que la température peut jouer sur les résultats et sur la reproductibilité des expériences, et il faudra donc garder en mémoire cet effet dans la suite de ce travail.
Par ailleurs, nous avons vérifié la température de la salle où se faisait la dissolution pour toutes les expériences réalisées lors de ce travail de thèse. Il s'avère que la température ambiante a toujours été mesurée dans la gamme 20-22°C (Annexe 3).

II.6 Conclusion

Les différentes études menées sur le réacteur de dissolution, les outils d'analyse et les conditions expérimentales choisies montrent que le protocole expérimental permet d'obtenir des résultats reproductibles et non influencés par une éventuelle contamination malgré les faibles concentrations manipulées. Il a également été mis en évidence que nos conditions opératoires permettent de maintenir les éléments dissous en solution sous le seuil de saturation par rapport aux phases précipitantes les plus probables. Les concentrations mesurées en sortie de réacteur permettent donc de déterminer les vitesses de dissolution pure selon l'équation de vitesse du réacteur E. II-4.
Le dispositif expérimental et les conditions opératoires choisis permettent donc de suivre exclusivement la dissolution de particules d'aérosols sous un flux d'eau aqueuse proche de l'eau de condensation d'une goutte nuageuse et d'analyser les produits de dissolution à l'état de trace.

Chapitre III.

Facteurs d'Influence dans la Dissolution de Particules en Phase Aqueuse

D'après l'ensemble des connaissances recensées dans le premier chapitre, j'ai fait le choix de faire une étude systématique des différents facteurs d'influence pouvant jouer sur la dissolution afin d'aboutir aux cinétiques et aux mécanismes de dissolution. J'ai décidé de m'intéresser plus particulièrement à l'effet du pH et de la nature des aérosols sur leur solubilisation. Je vais également m'intéresser à d'autres facteurs liés au pH de la goutte d'eau, à savoir la force ionique et la nature des acides. Enfin, j'ai réalisé des simulations de cycles d'évapocondensation sur des particules afin de voir l'importance de ces facteurs au niveau atmosphérique. Je présenterai dans ce chapitre l'essentiel des résultats expérimentaux qui ont été obtenus dans ce travail. Ce n'est que dans le chapitre IV que j'exploiterai quantitativement ces résultats en proposant un modèle cinétique.

III.1 Caractérisation des phases solides

Afin de voir quel peut être l'effet de la nature de la particule par rapport à l'effet du pH sur la dissolution des aérosols, il a été nécessaire dans un premier temps de caractériser les différentes phases solides que nous avions à notre disposition. Nous avons ainsi cherché à connaître les propriétés des phases particulaires aussi bien d'un point de vue chimique, que minéralogique ou encore morphologique.

III.1.1 Composition élémentaire

La composition élémentaire des particules dont nous disposons était déjà en partie connue grâce aux données disponibles dans la littérature (Ausset, et al., 1992; Chopinet, 1992; Ausset, 1996; Ausset, et al., 1999) ou fournies (NIST, Powder Technology)(Tableau III-1). Toutefois, ces données sont assez limitées par rapport au nombre d'éléments dissous susceptibles d'être analysés par ICP-AES. Dans l'idée de pouvoir travailler sur un maximum d'éléments, j'ai cherché à compléter les compositions élémentaires déjà disponibles.

A cette fin, j'ai soumis les diverses phases particulaires à une attaque acide puis effectué l'analyse des solutions obtenues en ICP-AES. Cette attaque acide a consisté à faire réagir 100 mg de poudre avec 5 ml d'un mélange d'acides nitrique et chlorhydrique (2/3 HNO_3 et 1/3 HCl) dans une bombe ultrapropre en Téflon™, fermée pendant une semaine à température ambiante et agitée une fois par jour. Au bout d'une semaine, les solutions obtenues ont été diluées dans 100 ml d'eau Milli-Q™ dans des flacons ultrapropres en Téflon™, puis laissées à décanter. Le surnageant est ensuite récupéré et dosé en ICP-AES. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III-1.

Il faut noter que toute la phase solide n'a pas disparu au bout d'une semaine de traitement. Il se peut en conséquence que les résultats obtenus ne reflètent pas exactement les proportions d'éléments dans les particules. Pour vérifier la justesse des résultats obtenus, nous avons donc comparé les valeurs mesurées par ICP-AES après digestion acide avec celles déjà disponibles (Tableau III-1).

	Loess du Cap Vert		**Arizona dust**		**Particules urbaines**		**Fly-ash Vitry**		**Fly-ash Porcheville**	
Al	2,2 ± 0,08	***8,4***	1,67 ± 0,06	***7,84***	3,34 ± 0,15	***3,42***	15,14 ± 0,70	***15,83***	1,4 ± 0,06	
Ba	0,23 ± 0,01		$0,01 \pm 5\ 10^{-4}$		0,066 ± 0,004	***0,074***	0,05 ± 0,003		0,03 ± 0,001	
Ca	3,2 ± 0,08	***3,8***	2,5 ± 0,06	***1,6***		***5,434***	1,36 ± 0,03	***1,85***	1,44 ± 0,03	***1,26***
Cd	$0,005 \pm 5\ 10^{-4}$				0,008 ± 0,005	***0,007***			0,17 ± 0,01	
Cr	$0,007 \pm 8\ 10^{-4}$				0,040 ± 0,002				0,027 ± 0,001	***0,03***
Cu	$0,006 \pm 3\ 10^{-4}$	***0,007***			0,063 ± 0,003	***0,061***	$0,007 \pm 4\ 10^{-4}$		0,02 ± 0,001	
Fe	6,35 ± 0,11	***7,6***	1,24 ± 0,04	***2,44***	3,72 ± 0,14	***3,91***	8,14 ± 0,32	***8,8***	3,6 ± 0,14	***3,5***
K	$1,1 \pm 5\ 10^{-3}$	***1,3***	2,1 ± 0,05	***2,9***	0,93 ± 0,03	***1,05***	3,29 ± 0,09	***3,58***	0,17 ± 0,005	
Mg	2,42 ± 0,05	***2,8***	0,61 ± 0,01	***0,9***	0,83 ± 0,02	***0,8***	2,20 ± 0,04	***1,47***	0,29 ± 0,006	
Mn	$0,12 \pm 4\ 10^{-3}$	***0,13***	0,018 ± 0,001		0,076 ± 0,005	***0,086***	0,21 ±	***0,22***	0,4 ± 0,02	
Na	1,1 ± 0,02		2,05 ± 0,04	***2,24***	0,436 ± 0,01	***0,425***	0,59 ± 0,01	***0,88***	3,5 ± 0,08	
Ni	$0,004 \pm 2\ 10^{-4}$				$0,008 \pm 7\ 10^{-4}$			***0,22***	1,28 ± 0,07	
Pb					0,551 ± 0,05	***0,655***	0,09 ± 0,009		0,05 ± 0,005	
Si	5,76 ± 0,19	***22,7***	1,61 ± 0,05	***33,66***	11,62 ± 0,41	***12,53***	19,78 ± 0,52	***21,65***	3,7 ± 0,12	
Sr	$0,032 \pm 3\ 10^{-4}$		$0,008 \pm 1\ 10^{-4}$		$0,016 \pm 2\ 10^{-4}$		$0,023 \pm 3\ 10^{-4}$		$0,008 \pm 10^{-4}$	
V	$0,012 \pm 7\ 10^{-4}$		$0,003 \pm 2\ 10^{-4}$		$0,012 \pm 6\ 10^{-4}$	***0,014***	$0,013 \pm 6\ 10^{-4}$		4,66 ± 0,23	
Zn	$0,013 \pm 5\ 10^{-4}$		$0,002 \pm 8\ 10^{-5}$		0,496 ± 0,02	***0,476***	$0,021 \pm 8\ 10^{-4}$		0,08 ± 0,003	

Tableau III-1: Pour chaque type d'aérosols étudiés, valeurs obtenues par digestion acide (colonne de gauche) et celles disponibles dans la littérature (colonne de droite). Les valeurs sont exprimées en % massique d'élément.

Pour Al, Fe, Mg, K et Si, la lecture du tableau III-1 montre que l'on peut distinguer deux groupes de particules:

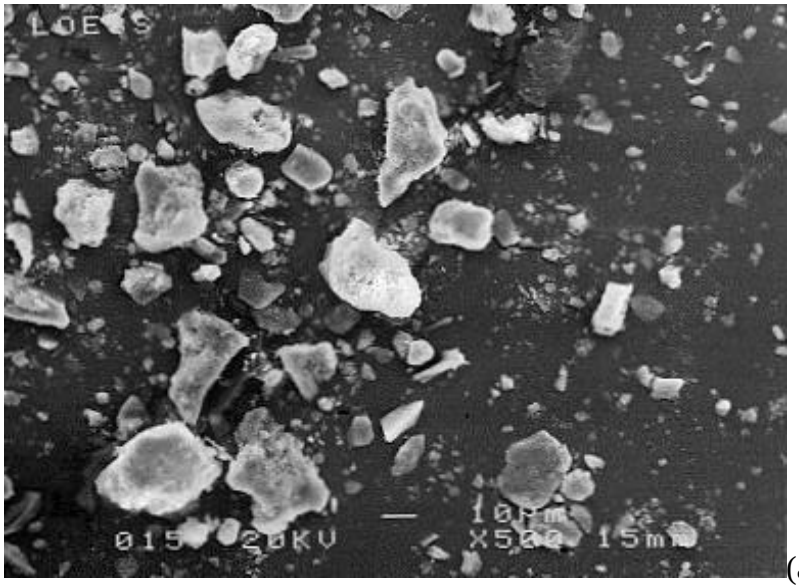
- Le premier groupe, composé des loess et des Arizona dust (AD), pour lequel il apparaît une mauvaise concordance entre les résultats obtenus par digestion acide et les valeurs certifiées pour les AD ou obtenus par fluorescence X pour les loess (Chopinet, 1992). Ceci signifie que ces éléments ne sont pas très bien analysés par notre méthode, ce qui n'est pas étonnant quand on sait que les particules minérales sont en général peu solubles en phase aqueuse, même très acide.
- Le second groupe composé des particules anthropiques montre un bon accord entre les valeurs mesurées et celles de la littérature.

Les autres éléments obtenus par digestion acide et dont les valeurs sont disponibles dans la littérature montrent un meilleur accord quelque soit le type d'aérosol considéré.

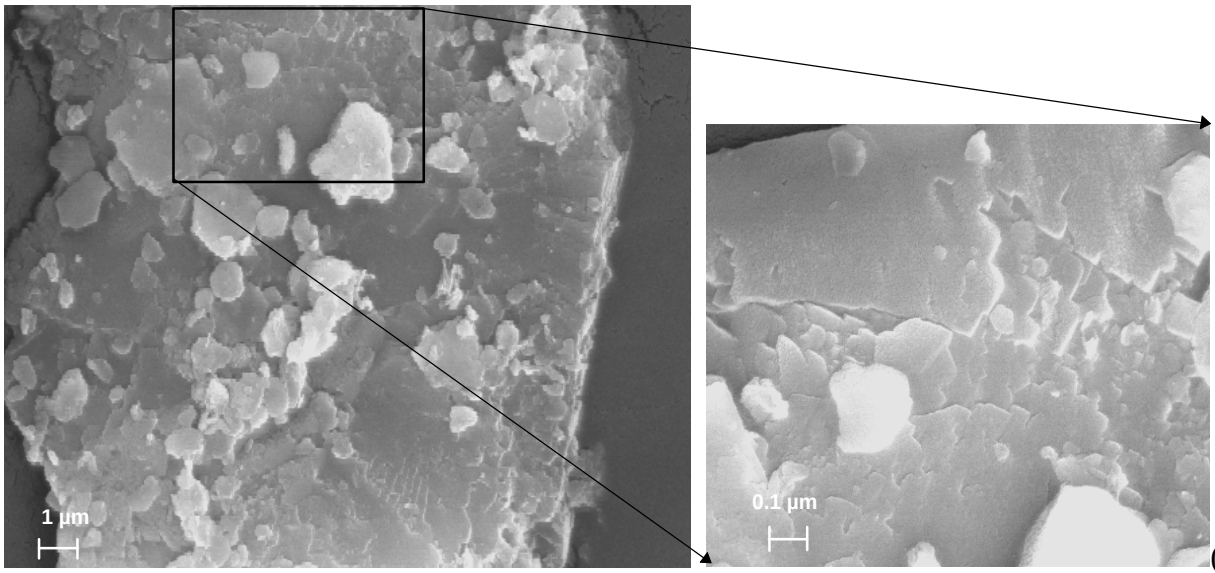
Finalement, dans le suite de ce travail, j'utiliserai les valeurs publiées quand elles le sont, et je prendrai les % massiques que j'ai mesurés pour les éléments dont je ne possède pas les valeurs de concentrations dans la particule. Ces valeurs seront à prendre avec toute confiance pour le deuxième groupe d'éléments (UP, FAV et FAP) mais avec moins de certitude en ce qui concerne le premier groupe (loess, AD).

III.1.2 Morphologie des particules

Mon objectif étant de pouvoir prendre en compte l'état d'altération des particules, il m'a semblé intéressant d'avoir une idée de l'évolution de leur morphologie avec la solubilisation. En effet, nous avons vu dans le premier chapitre que les observations de surface avaient pu mettre en évidence des figures de dissolution qui constituaient une preuve de l'existence d'une couche de surface résiduelle. J'ai utilisé à cette fin le MEB qui permet d'obtenir une image électronique des particules. Les figures III-1, III-2, III-3 et III-4 représentent les observations caractéristiques des aérosols étudiés.



(a)



(b)

Figure III-1: Observations au MEB à faible grandissement des loess du Cap Vert (a), et à forts grandissements d'une particule du loess original (b).

Sur la figure III-1, il apparaît que les loess du Cap Vert constituent un ensemble très hétérogène en taille (qq µm à 20 µm) et en forme de particules. On voit également que les grosses particules (10-20 µm) à leur état d'origine ont des surfaces très abîmées et sont recouvertes par de plus fines particules (Figure III-1(b)).

Les observations faites sur les Arizona dust (Figure III-2) montrent que ces particules sont composés majoritairement par des grains blanchâtres (quartz) de taille assez homogène (< 10µm). Ces grains sont assez anguleux et leur surface paraît lisse. On trouve aussi des grains rougeâtres beaucoup moins abondants sous forme d'agrégats.

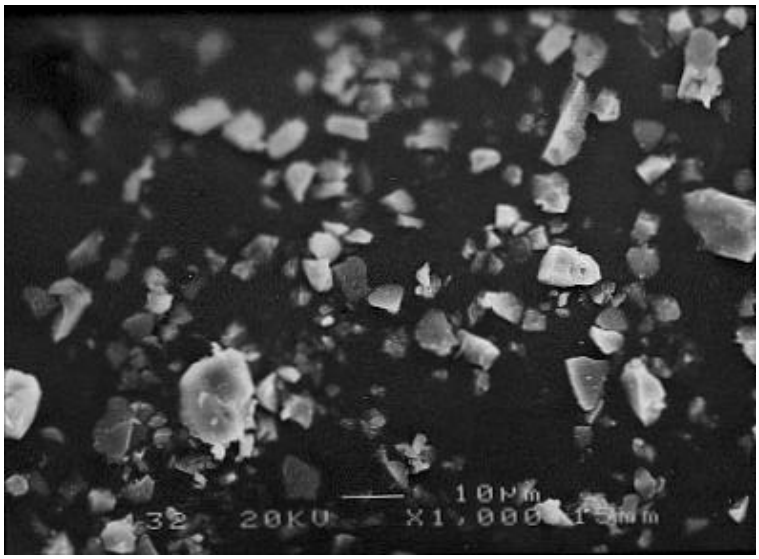
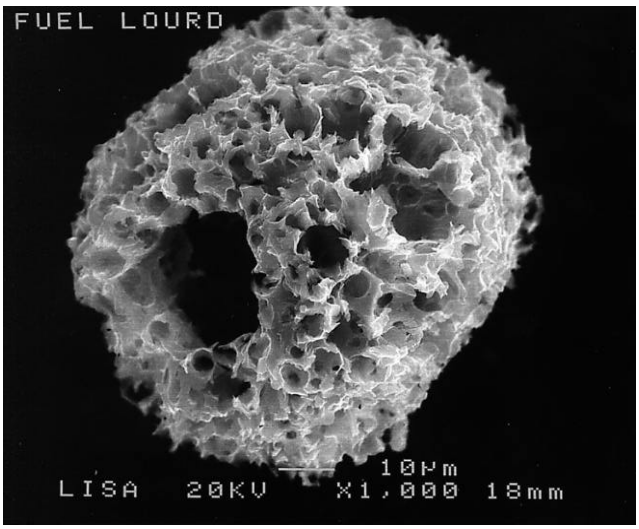
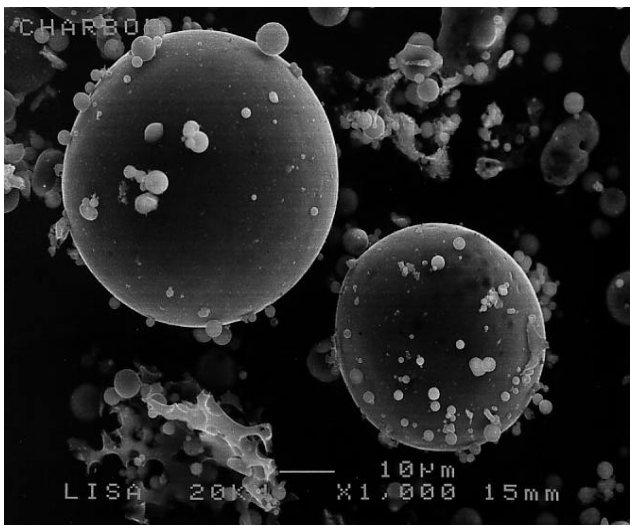


Figure III-2: Observations par MEB des Arizona dusts



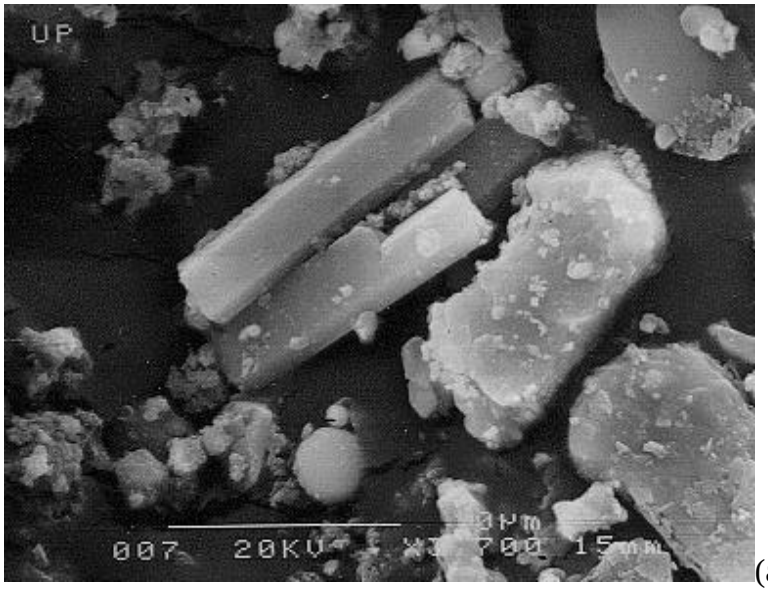
(a)



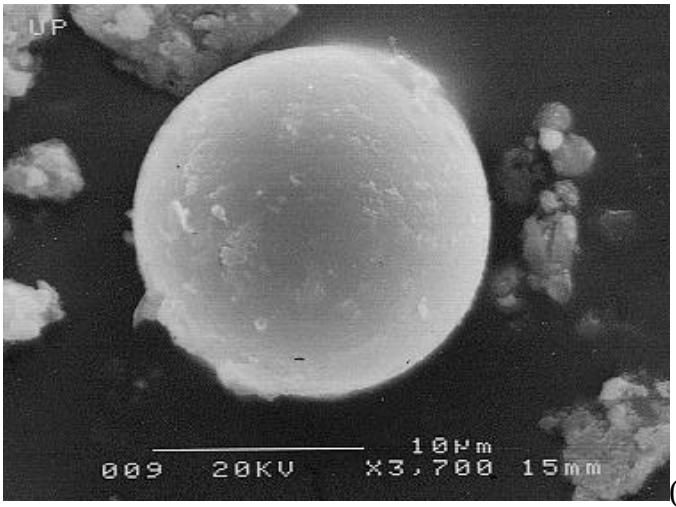
(b)

(c)

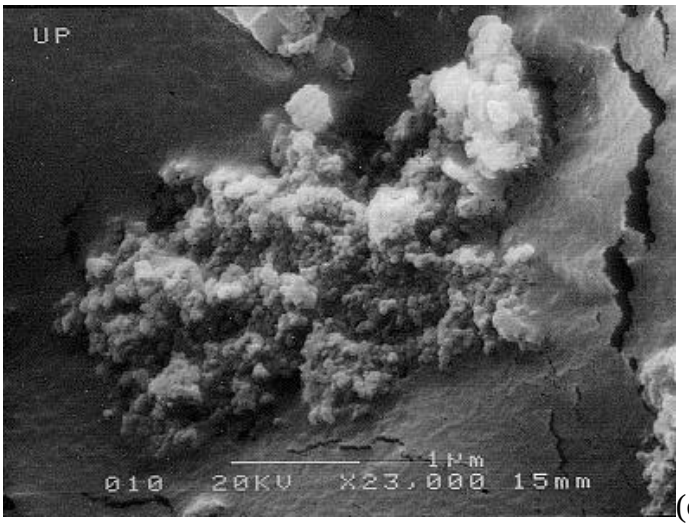
Figure III-3: Observations des cendres volantes de Porcheville et de Vitry par MEB, avec des particules dites spongieuses (a), des sphérules lisses (b) et rugueuses (c) (Ausset, 1996).



(a)



(b)



(c)

Figure III-4: Image au MEB des particules urbaines, l'image (a) est une observation de particules terrigènes (gypse) entourées de cendres volantes et de suies (agrégats de petites sphères) qui sont agrandis en figure (b) et (c).

Les cendres volantes de Porcheville (FAP) sont constituées en majorité de particules sphériques dites spongieuses (Figure III-3a) et en proportion beaucoup moins importante de particules sphériques de surface lisse (Figure III-3b) et rugueuse (Figure III-3c) dont les tailles varient de quelques µm à 100 µm (Ausset, 1996). A l'inverse, les cendres volantes de Vitry sont constituées en grande partie de particules lisses ou rugueuses en proportion équivalente et en minorité de sphérules spongieuses.

On voit sur les observations des particules urbaines (Figure III-4) qu'elles représentent un mélange de cendre volantes (essentiellement lisses), de suies et de particules terrigènes en particulier du gypse dont la morphologie est facilement identifiable. Nous avons recensé en moyenne, sur 3 échantillons observés, 25 à 40% de particules de combustion et 60 à 65% d'aérosols minéraux.

Ainsi, il apparaît que les différentes phases solides que nous avons à notre disposition sont très différentes les unes des autres d'un point de vue morphologique. On peut aussi noter qu'elles représentent toutes un mélange assez hétérogène en taille comme en type de grains.

III.1.3 La composition minéralogique des particules

J'ai déterminé la composition minéralogique des loess du Cap Vert et des Arizona dust par la méthode de diffraction aux rayons X. Cette analyse n'a pas été faite pour les fly-ash puisque leur composition était déjà disponible (Ausset, 1996; Ausset, et al., 1999), ni pour les particules urbaines du fait de la faible quantité de matière dont nous disposions. La composition minéralogique des particules utilisées est donnée dans le tableau III-2.

Loess Cap Vert	**Arizona dust**	**Fly-ash Vitry**	**Fly-ash Porcheville**
Quartz SiO_2	Quartz SiO_2	Quartz SiO_2	Graphite C
Muscovite $KAl_2(Si,Al)_3O_{10}(OH,F)_2$	Albite $NaAlSi_3O_8$	Cristobalite SiO_2	(Quartz SiO_2
Kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Microcline $KAlSi_3O_8$	Mullite $3Al_2O_3$, $2SiO_2$	Cristobalite SiO_2
Albite $NaAlSi_3O_8$	Calcite $CaCO_3$	Hematite αFe_2O_3	Mullite $3Al_2O_3$, $2SiO_2$
Anorthoclase $K(Si_3Al)O_8$		(Graphite C)	Hematite αFe_2O_3)
Augite $(Ca, Mg, Fe)_2(Si,Al)O_6$			
Acmite $NaFeSi_2O_6$			

Tableau III-2: Composition minéralogique des divers aérosols étudiés obtenus pas diffraction aux rayons X (Loess, Arizona dust)(Communication personnelle, Caquineau) ou tirée de la littérature (fly-ash) (Ausset, 1996; Ausset, et al., 1999).

Les résultats obtenus quant à la composition minéralogique des particules mettent en évidence une assez large variété de minéraux qui est très différentes d'un type de particules à un autre.

On note que les loess du Cap Vert sont constitués de plusieurs minéraux, comme nous pouvions nous y attendre d'après ce que nous savions de ces particules (cf. §.II.3.1.1.). Nous trouvons un assemblage de quartz, de feldspaths (albite et anorthoclase) et d'argiles (kaolinite et muscovite) qui est caractéristique de la minéralogie des aérosols Sahariens (Paquet, et al., 1984). On trouve également des pyroxènes (augite et acmite) qui sont des minéraux d'origine basaltique correspondant aux sols de l'île de Sal (Cap Vert), ce qui s'accorde avec les observations de Rognon (Rognon, 1996) qui met en évidence que les poussières Sahariennes déposées à l'holocène ont subi une contamination locale. Outre la contamination par la croûte basaltique, on a tout lieu de croire, du fait de la situation du Cap Vert, que les embruns marins ont également contaminé ces particules au cours du temps de sorte que les loess contiennent

aussi de la halite, minéral résultant de l'évaporation d'embruns marins. Toutefois, nous n'avons pas observer la halite par diffraction aux rayons X, et nous ne pouvons donc confirmer directement cette hypothèse. Enfin, il est possible que les loess du Cap Vert aient également subi une altération météorologique qui a pu entraîner la présence de minéraux désorganisés en surface des particules, mais ceux-ci ne peuvent pas être détectés par diffraction aux rayons X.

Pour ce qui est des cendres volantes, on peut observer des compositions minéralogiques voisines entre les fly-ash de Vitry (FAV) et celles de Porcheville (FAP). Les FAP, comme nous l'avons vu par observation au MEB (figure III-3), sont constituées essentiellement de sphérules spongieuses qui correspondent à du carbone graphite (Ausset, et al., 1999). Ce carbone graphite peut être en partie contaminé par divers éléments qui sont adsorbés en surface (Ausset, communication personnelle). On trouve aussi dans ces échantillons solides des minéraux qui ont été détectés dans les particules lisses (quartz, cristobalite, mullite) ou rugueuses (hématite) de cendres volantes. Or, nous avons vu que les FAP ne contenaient qu'en faible proportion ces deux derniers types de particules.
Ainsi, malgré le fait que la diffraction X ne permette pas d'avoir des données quantitatives, on peut supposer que ces minéraux ne sont présents qu'en très faible proportion dans les cendres de Porcheville. Les FAV sont constituées au contraire en majorité de sphérules rugueuses et de particules lisses. En conséquence, elles contiennent en majorité des minéraux et en plus faible proportion du carbone graphite.

Bien que la composition minéralogique des particules urbaines n'ait pu être étudiée par la méthode de diffraction, on peut penser, d'après les observations faites au MEB (Figure III-4), que ces particules contiennent probablement ces trois derniers minéraux, ainsi que du gypse dont la morphologie est clairement identifiable par MEB.

Ainsi, il apparaît systématiquement dans toutes les phases solides des minéraux silicatés qui sont connus comme peu solubles. Mais il est aussi possible de trouver des phases amorphes, évaporite ou encore calcaire, qui sont soit directement observées (calcite pour les AD et C graphite pour les cendres volantes), soit fortement présumées (cas des loess). Celles-ci sont, contrairement aux précédentes, classées comme très solubles. En conséquence, les éléments dissous peuvent provenir de phases minérales diverses et donc avoir des solubilités différentes. Il y a donc tout lieu de croire que leur vitesse de dissolution sera très différente d'un type de particule à un autre mais aussi pour un même type de particule.

III.2 Influence du pH sur la dissolution

III.2.1 Conditions opératoires

Pour étudier l'effet du pH, sept expériences de dissolution sur les loess du Cap Vert ont été conduites avec des solutions altérantes de pH différents (Annexe 3, expériences n° 4 à 10). Les valeurs de pH 3,0; 3,8; 4,0; 4,3; 4,7; 5,0 et 5,3 ont été utilisées pour le cuivre, le fer et le manganèse et 3,0; 4,0; 4,7 et 5,0 pour les autres éléments. Cette gamme correspond aux valeurs moyennes mesurées dans les gouttelettes nuageuses (Römer, et al., 1985; Li & Aneja, 1992).

III.2.2 Résultats cinétiques

Il apparaît dans nos résultats que 10 éléments sont détectables dans nos échantillons par ICP-AES: Al, Ba, Ca, Fe, K, Mn, Mg, Na, Si et Sr. L'ensemble des courbes présentant les vitesses de dissolution des éléments mesurables en fonction du temps est présenté en Annexe 4 pour les différents pH testés.

L'analyse de l'ensemble des résultats (Annexe 4) montre, en ce qui concerne son rôle sur les cinétiques de dissolution, que le pH intervient à deux niveaux, d'une part sur l'allure des courbes de dissolution et d'autre part sur les vitesses de dissolution.

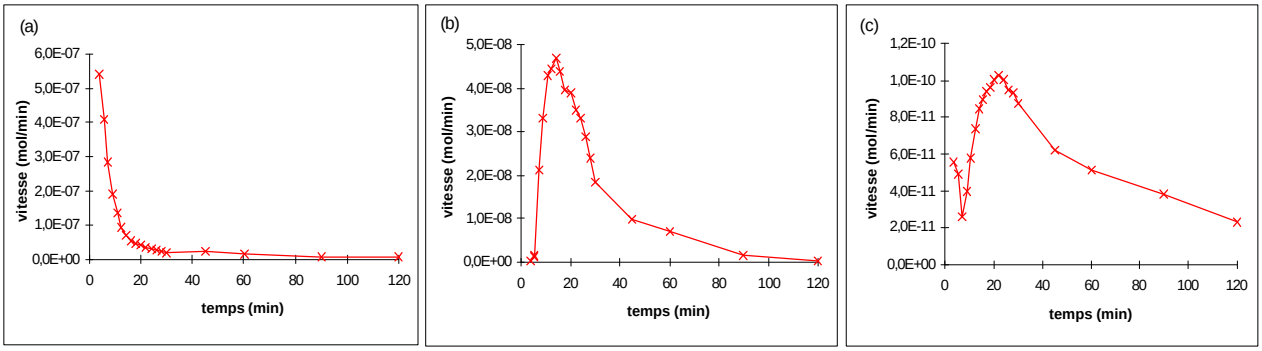


Figure III-5: Vitesses de dissolution de Na (a), Ca (b) et Mn (c) en fonction du temps. Le premier prélèvement est effectué après 3 min 45 de contact entre les particules du loess et la solution altérante à pH 4.7.

On distingue, dans nos résultats, 3 types de cinétique:

- Des courbes où la vitesse décroît de façon monotone tout au long de la manipulation. Je les nommerai courbes de vitesse de dissolution "monotone" (Figure III-5 (a))
- Des courbes où la vitesse de dissolution augmente dans un premier temps, puis atteint un maximum avant de décroître plus ou moins rapidement. J'ai appelé cette forme: courbes de vitesse de dissolution "en cloche" (Figure III-5(b)).
- Des courbes se rapprochant fortement des courbes en cloche, mais avec cependant une décroissance de la vitesse entre les deux premiers prélèvements. Je nommerai cette dernière forme: courbes de vitesse de dissolution en "pseudo-cloche" (Figure III-5(c)). Notons que la décroissance initiale entre le premier et le second prélèvement est un phénomène réel et reproductible.

La répartition des allures des courbes en fonction des éléments et des pH d'étude est donnée dans le tableau III-3. On voit ainsi que certains éléments présentent toujours des courbes monotones (par exemple Fe ou Si) alors que d'autres peuvent avoir des dissolution aussi bien monotone, qu'en cloche ou en pseudo-cloche selon le pH d'étude (par exemple Ba ou Mn).

On voit nettement que ces allures des courbes ne semblent pas correspondre à une cinétique simple de dissolution par rapport au temps, ce qui implique que la dissolution est bien un processus complexe comme nous pouvions nous y attendre au vu de la littérature. Une étude plus poussée des facteurs d'influence sur la dissolution est donc nécessaire pour mieux comprendre les différents processus mis en jeu.

pH	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
3	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘
3,8				↘	↘			↘			
4	↘	∩	↘	↘	↘	↘	↘	∩	↘	↘	↘
4,3				↘	↘			∩			
4,7	↘	∩	∩	↘	↘	∩	↘	∩	↘	↘	∩
5	↘	∩	∩	↘	↘	∩	↘	∩	↘	↘	∩
5,3				↘	↘			∩			

Tableau III-3: Allure des courbes de dissolution du loess du Cap Vert en fonction de l'élément et du pH étudié. Les icônes ↘, ∩ et ∩ correspondent respectivement aux allures de courbes monotone, en cloche et en pseudo-cloche

On constate dans le tableau III-3 que l'allure des courbes de dissolution pour un élément donné est dépendante du pH d'étude. Il apparaît une tendance générale des cinétiques de dissolution a être en cloche ou pseudo-cloche aux plus forts pH d'étude (pH = 5,0 et 5,3) puis à passer à des allures de dissolution monotone quand le pH diminue. Ceci est illustré plus précisément par le calcium sur la figure III-6.

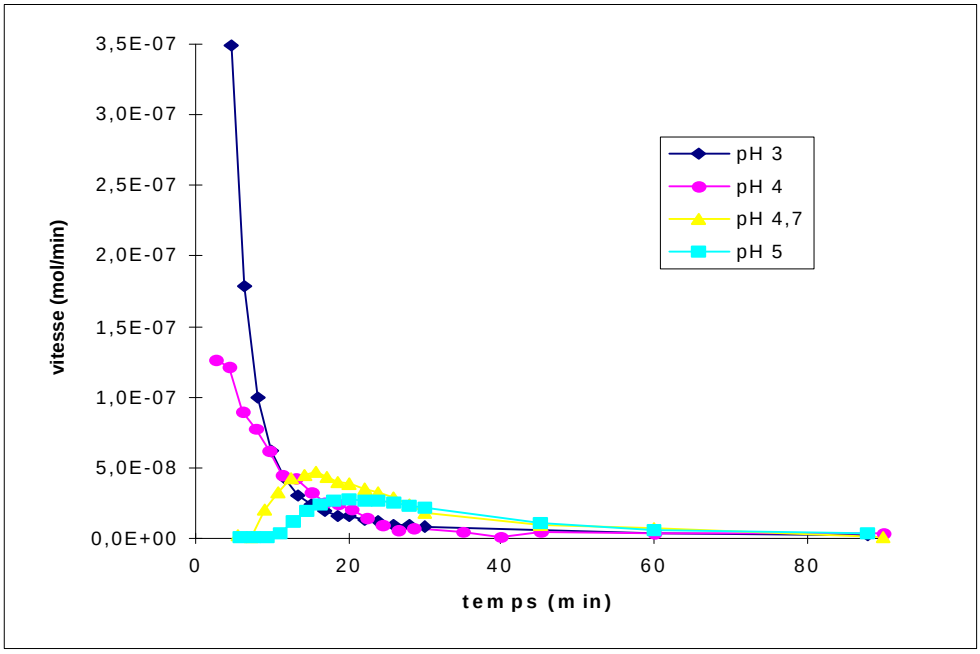


Figure III-6: Vitesses de dissolution de Ca en fonction du temps et du pH de la solution altérante.

Le tableau III-4 représente, pour les courbes en cloche ou en pseudo-cloche, le temps nécessaire pour atteindre le maximum de vitesse. Il apparaît que la vitesse maximale n'est pas atteinte au même moment en fonction de l'élément mais aussi en fonction du pH pour un élément donné. On voit ainsi que plus le pH augmente, plus les maxima de vitesses sont atteints tardivement.

	Ba	Ca	K	Mg	Mn	Sr
pH = 3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
pH = 4	24,5	<2,75	<2,75	<2,75	8	<2,75
pH = 4.7	60	15.75	9	12,5	22	20
pH = 5	90	20	11	16,25	28	26

Tableau III-4: Temps (min) où les maxima de vitesses de dissolution sont atteints en fonction du pH de la solution altérante. Les premiers prélèvements ont été effectués à 3; 2,75; 3,75 et 4 min respectivement pour les expériences à pH = 3; 4; 4,7 et 5.

Au vu de ces observations, on peut alors penser que l'allure des courbes de dissolution n'est pas si différente, et que les courbes monotones sont peut être en fait des courbes de dissolution avec des maxima de vitesses qui sont atteints avant le premier prélèvement voire même que les courbes en cloche sont des courbes en pseudo-cloche dont la diminution initiale de vitesses est obtenue avant le premier prélèvement.

De la même façon que le temps nécessaire à l'obtention des maxima de vitesse, la valeur des vitesses maximales de dissolution évolue en fonction du pH (Tableau III-5 et figure III-6). On note que pour la plupart des éléments, la vitesse de dissolution maximale augmente avec la diminution du pH (Ba, Ca, K, Mn, Mg, Na, Si, Sr). A l'inverse, les vitesses de dissolution de l'aluminium diminuent quand le pH diminue. Pour le fer et le cuivre, les modifications des vitesses maximales en fonction du pH ne sont pas aussi claires que pour les autres éléments. On ne voit pas en effet une tendance générale de l'évolution des vitesses de dissolution avec le pH.

pH	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
3	$5{,}66\ 10^{-10}$	$7{,}69\ 10^{-10}$	$9{,}65\ 10^{-7}$	$7{,}58\ 10^{-11}$	$7{,}29\ 10^{-10}$	$3{,}92\ 10^{-7}$	$1{,}93\ 10^{-7}$	$1{,}21\ 10^{-9}$	$1{,}10\ 10^{-6}$	$1{,}29\ 10^{-7}$	$5{,}27\ 10^{-9}$
3,8				$2{,}26\ 10^{-11}$	$1{,}52\ 10^{-10}$			$8{,}28\ 10^{-10}$			
4	$7{,}56\ 10^{-10}$	$4{,}98\ 10^{-11}$	$1{,}29\ 10^{-7}$	$1{,}17\ 10^{-11}$	$2{,}55\ 10^{-10}$	$1{,}15\ 10^{-7}$	$6{,}70\ 10^{-8}$	$3{,}51\ 10^{-10}$	$9{,}65\ 10^{-7}$	$9{,}58\ 10^{-8}$	$9{,}78\ 10^{-10}$
4,3				$6{,}04\ 10^{-12}$	$7{,}23\ 10^{-10}$			$1{,}34\ 10^{-10}$			
4,7	$1{,}95\ 10^{-9}$	$1{,}44\ 10^{-10}$	$4{,}70\ 10^{-8}$	$1{,}37\ 10^{-11}$	$4{,}47\ 10^{-10}$	$8{,}49\ 10^{-8}$	$3{,}15\ 10^{-8}$	$1{,}02\ 10^{-10}$	$5{,}42\ 10^{-7}$	$2{,}93\ 10^{-8}$	$3{,}27\ 10^{-10}$
5	$5{,}67\ 10^{-9}$	$1{,}00\ 10^{-11}$	$2{,}82\ 10^{-8}$	$1{,}11\ 10^{-12}$	$5{,}4\ 10^{-10}$	$5{,}60\ 10^{-8}$	$2{,}29\ 10^{-8}$	$9{,}98\ 10^{-11}$	$4{,}42\ 10^{-7}$	$2{,}83\ 10^{-8}$	$2{,}43\ 10^{-10}$
5,3				$1{,}10\ 10^{-12}$	$2{,}10\ 10^{-10}$			$3{,}83\ 10^{-11}$			

Tableau III-5: Vitesses maximales (mol.min^{-1} pour 20mg) pour chaque élément en fonction du pH d'étude. Dans le cas des éléments présentant des courbes monotones, les vitesses ont été prises à un même temps.

A partir du tableau III-5, on peut également constater que certains éléments sont plus prompts à passer en solution que d'autres, ainsi par exemple le sodium a des vitesses de dissolution très rapides en comparaison de celles du cuivre. Toutefois, on ne peut établir un classement général de vitesses de dissolution des éléments, puisque d'un pH à l'autre ce classement évolue.

En résumé, les résultats cinétiques obtenus sur les expériences de dissolution des loess montrent de façon claire et conformément à ce que la littérature nous faisait attendre (cf. §.I.2.1) que le pH joue un rôle important sur la cinétique de dissolution. Nos résultats suggèrent que les cinétiques présentent un maximum de vitesse qui est atteint de plus en plus tôt avec la diminution du pH. Pour la majorité des éléments étudiés, la diminution du pH induit aussi une augmentation des vitesses de dissolution. Cependant, la relation entre le pH et la cinétique n'est pas toujours aussi claire, en particulier pour la dissolution de Fe et de Cu. Pour essayer de mieux cerner la relation entre la cinétique et le pH, nous nous sommes donc

demandés si les processus qui se déroulent dans la phase solide pouvaient influencer le processus de dissolution.

III.2.3 Variations du pH en cours d'expérience

Nous avons vu précédemment (cf. §.I.2.1.) que la valeur de pH d'une goutte nuageuse est contrôlée par les espèces acidifiantes et neutralisantes venant s'y dissoudre, que ce soit à partir de la phase gazeuse ou de la phase particulaire. Dans le cas des expériences de dissolution, la libération d'espèces acides ou basiques par la phase solide lors de la dissolution pourrait entraîner des variations de pH importantes pendant les expériences, ainsi que l'ont montré Statham & Chester (1988). Ces variations de pH résulteraient alors d'une interaction supplémentaire liée à la nature de l'aérosol qui pourrait fausser l'interprétation des résultats. J'ai donc décidé de suivre le pH en sortie de réacteur.

Les mesures de pH n'ont pas été effectuées dans les prélèvements de phase aqueuse destinés à être analysés en ICP-AES, puisque ces flacons sont acidifiés (cf. §.II.1.3). Par ailleurs, le laps de temps entre chaque prélèvement est trop court pour pouvoir effectuer des prélèvements supplémentaires destinés à la mesure du pH lors d'une expérience. Comme nous avons montré précédemment (cf. §.II.2.1 et §.II.5) que les manipulations ainsi que des mesures de pH étaient reproductibles, les expériences de dissolution ont été doublées, une expérience étant destinée à la détermination des concentrations par ICP-AES et l'autre à la mesure du pH. Dans ce dernier cas, l'eau prélevée en sortie de réacteur est récupérée dans des flacons ultra propres non acidifiés et le pH de ces échantillons est ensuite mesuré directement par pH-métrie.

III.2.3.1 Observations

Bien que le pH de la solution altérante injectée dans la chambre de dissolution soit constant au cours d'une expérience, il apparaît que le pH en sortie de réacteur évolue au cours du temps (Figure III-7).

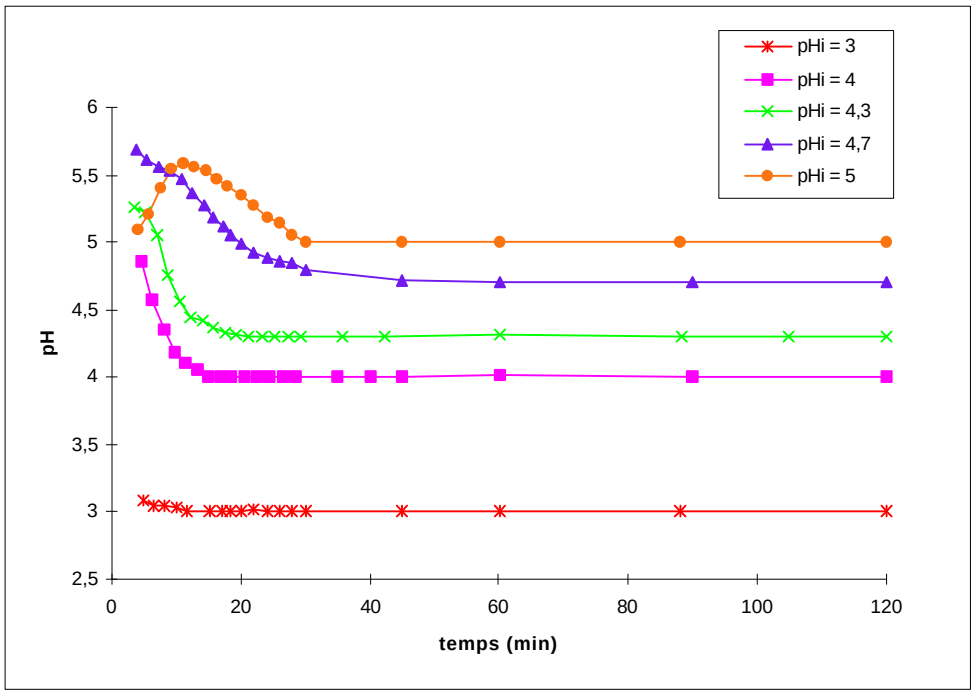


Figure III-7: pH en sortie de réacteur en cours d'expérience de dissolution pour différentes valeurs de pH de la solution altérante.

On constate d'abord que le pH du premier prélèvement est plus élevé que celui de la solution altérante. Le pH de la solution en sortie de réacteur diminue ensuite avec l'avancement de la réaction de dissolution. On voit toutefois apparaître pour l'expérience à pH 5, un maximum de pH obtenu au bout de 10 min.

L'augmentation initiale de la valeur du pH est de 0,1 unité pour l'expérience à pH 3; de 0,8 unité pour celle à pH 4 et de 1 unité pour la manipulation à pH 4,7 et de 0,2 unité à pH 5. Pour cette dernière, l'augmentation atteint 0,6 unité au maximum au bout de 10 minutes.

D'après ce que nous savons sur la dissolution des aérosols crustaux, ces variations de pH au cours de la dissolution sont probablement dues à la solubilisation d'espèces alcalines présentes dans les loess du Cap Vert. Toutefois, aucune espèce minérale parmi celles détectées ne semble pouvoir libérer de composés basiques. On peut alors présumer que les minéraux libérant les agents ne sont pas détectables par diffraction X. La calcite ($CaCO_3$) est considérée dans la littérature (Khemani, et al., 1987; Losno, etal., 1991) comme la principale espèce minérale qui va jouer sur le pH puisqu'elle libère en se dissolvant des carbonates. On peut donc penser queles loess contiennent de la calcite sous forme amorphe qui ne peut donc être détectée en diffraction aux rayons X.

Le tableau III-6 donne le temps nécessaire pour que le pH en sortie de réacteur retrouve la valeur de la solution altérante (à 0.02 unités près). On constate dans ce tableau que plus le pH de la solution altérante est élevé, plus ce temps est long. Ceci signifie que toutes les espèces alcalines présentes dans le loess sont plus rapidement libérées et donc neutralisées quand le pH de la solution altérante diminue.

pHi	3	4	4,3	4,7	5
temps (min)	6	12	15	24	28

Tableau III-6: Temps nécessaire au retour à la valeur du pH de la solution altérante en fonction du pH de la solution altérante.

De plus, on voit que toutes les espèces alcalines sont libérées en moins de 30 minutes de dissolution, ce qui signifie que le minéral ou les minéraux dont elles proviennent sont très facilement solubles dans les conditions fixées.

Si on considère que les vitesses de dissolution augmentent avec la diminution du pH, on peut alors suspecter que l'allure des courbes de dissolution en cloche est causée par la variation du pH qui est observée en sortie de réacteur: L'augmentation initiale du pH diminuerait la vitesse de dissolution par rapport à ce qu'elle serait si le pH n'avait pas varié, puis elle reprendrait progressivement sa valeur lorsque l'alcalinité initialement relarguée par les particules serait neutralisée, pour ensuite décroître avec le temps.

Il apparaît en conséquence que les variations de pH observées en cours d'expériences pourraient expliquer en partie l'allure des cinétiques de dissolution. Si c'est le cas, pour comprendre le processus de dissolution, il est alors essentiel de considérer ces variations de pH dans l'interprétation des résultats cinétiques.

III.2.3.2 Etude sur plusieurs types d'aérosols

Tous les aérosols que nous avons à notre disposition ne présentent probablement pas la même capacité à modifier le pH, car leur composition minéralogique est très différente (Tableau III-2). J'ai donc comparé les cinétiques de dissolution observées selon l'origine des aérosols et je présente ici l'ensemble des résultats obtenus sur la dissolution des différents types d'aérosols disponibles (Annexe 3, expériences n° 4, 14, et 16 à 18).

a. Variations de pH

Les résultats obtenus pour les différents aérosols soumis à une solution altérante de pH 4,7, sont présentés en figure III-8. Il apparaît, que quelque soit l'aérosol étudié, le pH en sortie de réacteur est modifié par rapport au pH de la solution altérante. Le pH évolue ensuite progressivement avec la dissolution pour retrouver la valeur de la solution altérante, toujours en moins de 30 minutes.

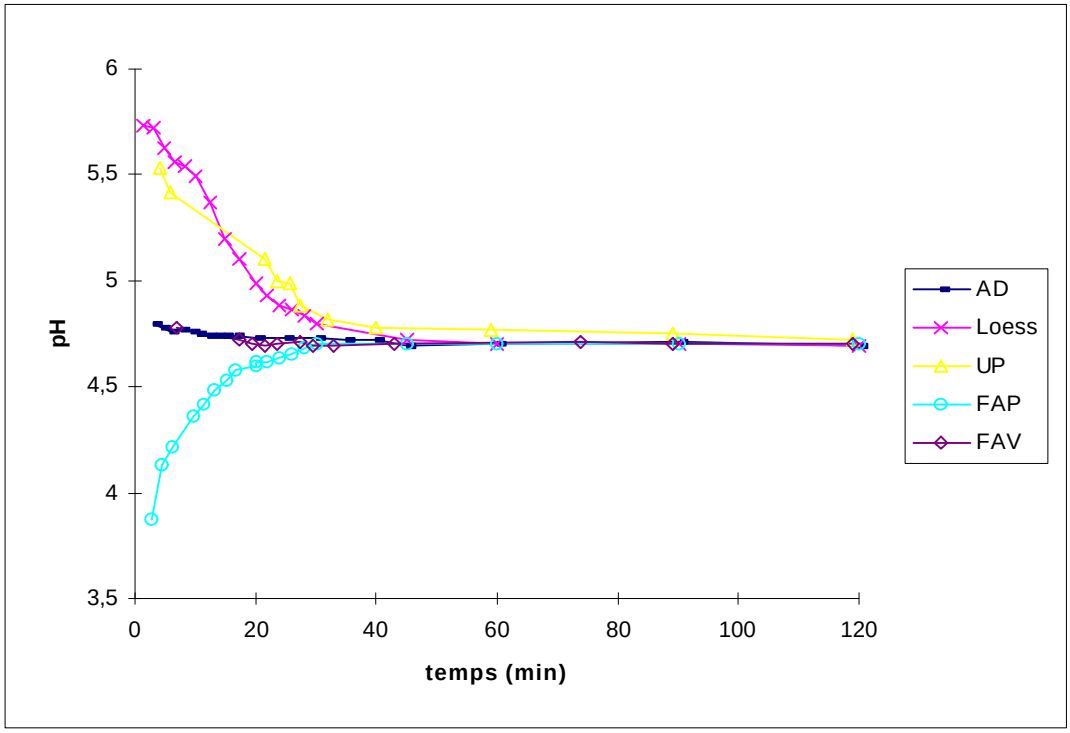


Figure III-8: pH de la solution altérante en sortie de réacteur au cours d'une expérience de dissolution sur les différents types d'aérosols étudiés par une solution altérante à pH 4,7.

La dissolution des loess entraîne une augmentation d'environ une unité pH au premier prélèvement, comme nous l'avons déjà mentionné précédemment. On observe également une augmentation de pH du premier prélèvement dans le cas des expériences conduites sur:

- les particules urbaines (UP), pour lesquelles ΔpH est de 0,83
- les poussières d'Arizona (AD), dont ΔpH est de 0,1
- les cendres volantes de Vitry (FAV) avec ΔpH de 0,08

A l'inverse, la dissolution des cendres volantes de Porcheville (FAP) provoque une diminution du pH de l'ordre de 0,8 unité. Ainsi, parmi les aérosols testés, seules ces particules ont une capacité à diminuer le pH.

La figure III-8 montre également que l'évolution du pH en sortie de réacteur au cours de l'expérience est très proche d'une part pour les particules urbaines et les loess et d'autre part pour les Arizona dust et les cendres volantes de Vitry, ce qui signifie que ces particules ont a peu près la même capacité à modifier le pH.

b. Résultats cinétiques

La quantité de chaque élément présent dans les particules varie d'un type d'aérosol à un autre (Tableau III-1). Ainsi, l'unité mol.min^{-1} utilisée jusqu'à ce point pour les vitesses de dissolution ne permet pas de comparer les cinétiques de dissolution des différents types de particules. Nous avons alors exprimé les vitesses en % d'éléments dissous par minute (%.min^{-1}) pour pouvoir comparer les vitesses de dissolution de chacun des aérosols.

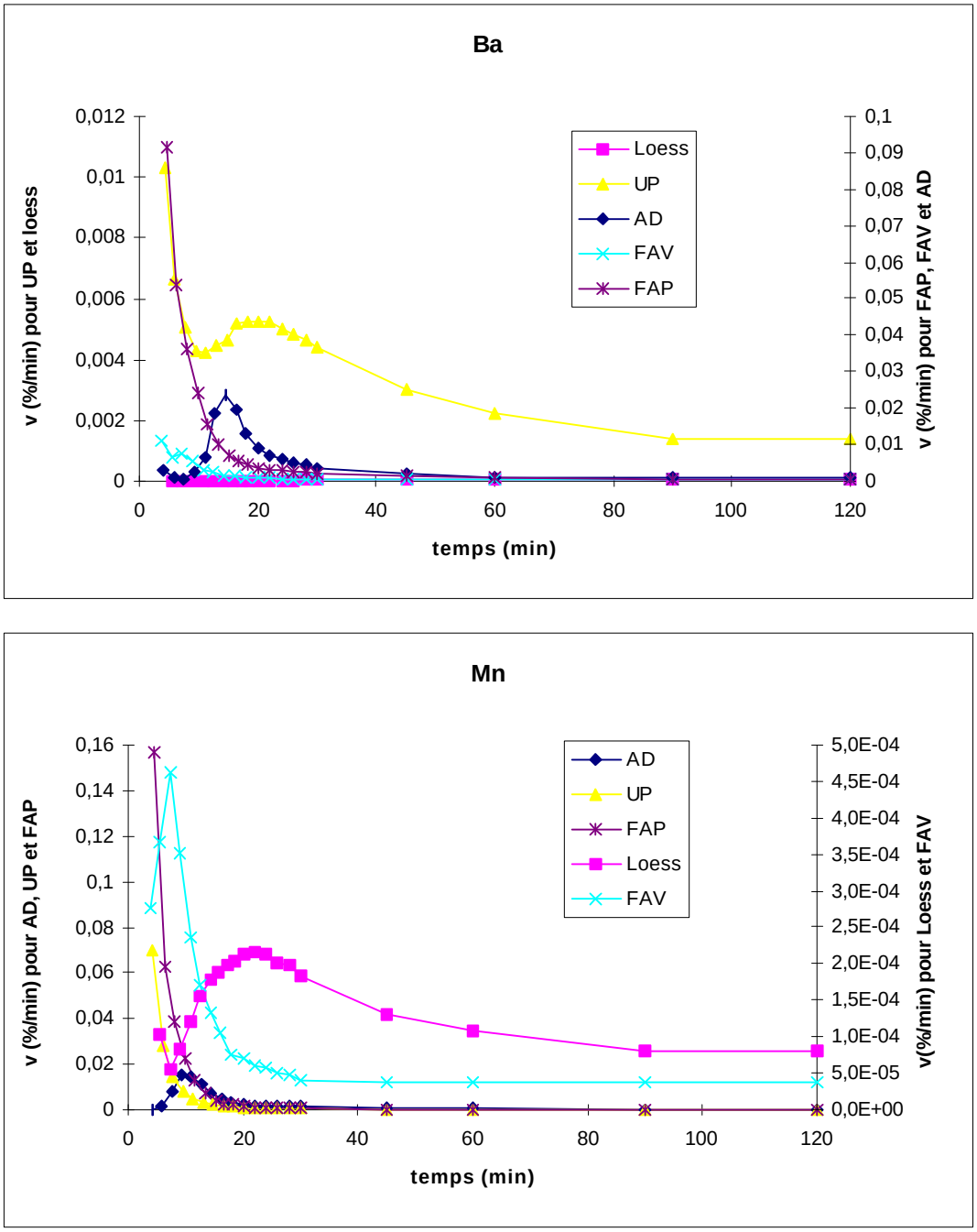


Figure III-9: Vitesses de dissolution en %.min^{-1} en fonction du temps dans le cas de Ba et Mn.

Par souci de clarté, je ne présente pas ici l'ensemble des résultats obtenus qui sont donnés en annexe 5, mais uniquement ceux obtenus pour le baryum et le manganèse (Figure III-9). Cette figure met en évidence que les vitesses de dissolution ainsi que l'allure des courbes sont très différentes d'un type d'aérosol à l'autre, ce qui est également observable pour les autres éléments. L'objectif de ces expériences étant de relier l'allure des courbe de dissolution des aérosols à leur capacité à modifier le pH, je me limiterai à regarder pour chaque aérosol étudié l'allure des cinétiques de dissolution.

J'ai donc représenté, dans le tableau III-7, l'allure des courbes de dissolution par élément en fonction du type d'aérosols soumis à une dissolution par une solution altérante de pH 4.7.

Type d'aérosol	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
AD										
FAV										
Loess										
UP										
FAP										

Tableau III-7: Allure des courbes de dissolution des éléments en fonction du type d'aérosol étudié. Les icônes , et correspondent respectivement aux allures de courbes monotone, en cloche et en pseudo-cloche

Pour les loess du Cap Vert, on voit que Ba, Ca, K, Mg, Mn et Sr présentent des courbes en cloche ou en pseudo-cloche, comme nous l'avons déjà vu. Les Arizona dust donnent aussi un certain nombre d'éléments présentant ces allures de dissolution à savoir Al, Ba, Fe, Mn, Si et Sr. Les FAV et les UP entraînent pour la majorité des éléments des dissolutions monotones, toutefois, le manganèse et le baryum chez les FAV et le baryum chez les UP donnent des dissolution en cloche ou en pseudo-cloche (Figure III-9). Par contre, la dissolution des éléments à partir des FAP se fait toujours selon une allure monotone.

Finalement, le tableau III-7 met en évidence que les allures de courbes de dissolution en cloche ou en pseudo-cloche sont obtenues pour au moins un élément dans le cas des expériences conduites sur les loess, les Arizona dusts, les UP et les FAV. Or on a vu dans le paragraphe précédent que ces aérosols sont ceux qui possèdent une capacité à neutraliser la solution altérante lors de leur dissolution. Au contraire, les FAP qui ont la capacité à acidifier le milieu aqueux ne donnent que des allures monotones où la vitesse décroît régulièrement. Par conséquent, il semble bien y avoir un rapport entre l'évolution du pH en cours d'expérience et l'allure des cinétiques de dissolution.

Toutefois, le tableau III-7 montre aussi que l'allure des courbes de dissolution varie pour un même élément en fonction du type d'aérosol considéré, même si ceux-ci ont des capacités à modifier le pH qui sont similaires. Par exemple le calcium, qui a une dissolution en cloche pour les loess, présente une dissolution monotone pour les particules urbaines. Pourtant ces deux types de particules entraînent les mêmes variations de pH en sortie de réacteur au cours de l'expérience de dissolution. Ainsi, outre la capacité des aérosols à modifier le pH, l'allure des courbes de dissolution dépend également d'autres facteurs qui pourraient être le type de liaison par lesquels sont retenus les éléments dans la matrice minérale (cf. §.I.2.2.2). Nous avons en effet montré que la composition minéralogique des différentes phases solides est très différente

et implique donc que les éléments peuvent être issus de minéraux silicatés, évaporites ou encore calcaires dans lesquels ils ne sont pas retenu par les mêmes liaisons chimiques. On peut également penser que la différence de surface spécifique (cf. §.I.2.2.4, et données sur la morphologie et la taille des particules §.II.3.1.1 et §.III.1.2) induit une différence dans la disponibilité des éléments par rapport à la dissolution.

III.2.3.3 Expérience en milieu tamponné

Ces résultats ont mis en évidence le rôle des variations de pH sur l'allure des courbes de dissolution mais également l'implication d'autres facteurs d'influence. Ils nécessitent donc au moins de vérifier que les variations de pH en cours d'expériences constituent un facteur prédominant pour expliquer l'allure des courbes de dissolution. Nous avons donc conduit deux expériences à pH constant sur les loess et les poussières d'Arizona (Annexe 3, expériences n°12 et n°15) dans laquelle la solution altérante est une solution tampon à pH 4,7 d'acide acétique et d'ammoniaque qui sont des espèces couramment rencontrées dans l'atmosphère (Galloway & Gaudry, 1984; Khemani et al., 1987). L'ensemble des résultats obtenus est reporté en Annexe 6. Seul le cas du Mn, typique des autres éléments présentant des dissolutions en cloche, est présenté ici (Figure III-10).

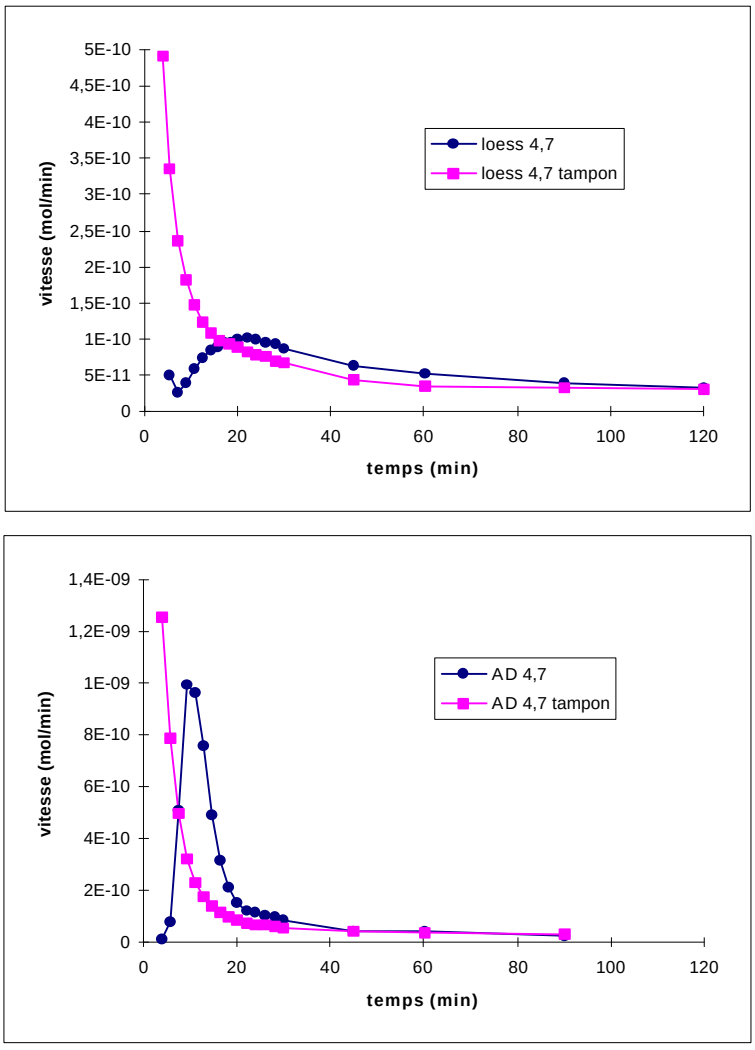


Figure III-10: Cinétiques de dissolution du Mn pour des loess et les Arizona dust (AD) par une solution altérante de pH 4,7 tamponnée ou non.

Les résultats mettent clairement en évidence la disparition des cinétiques en cloche lorsque la solution altérante est tamponnée au profit d'une dissolution monotone, ce qui confirme totalement l'hypothèse faite précédemment.

Dans le cas des éléments ne présentant pas de cinétiques en cloche, soient Al, Cu, Fe, Na, et Si pour les loess et K, Mg, Na, Sr pour les AD, l'allure des cinétiques de dissolution n'est pas modifiée si on travaille en milieu tampon. Par contre les vitesses de dissolution initiales sont augmentées, comme le montre la figure III-11 pour l'aluminium.

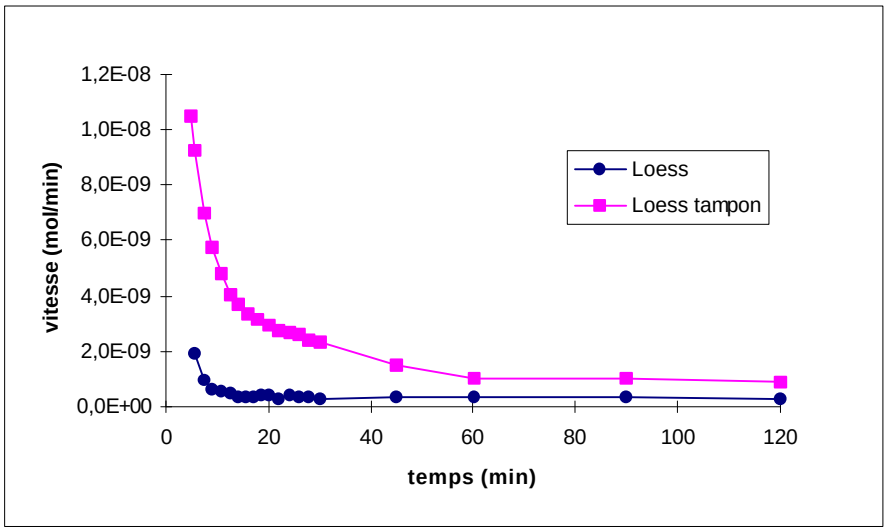


Figure III-11: vitesse de dissolution de l'aluminium en fonction du temps dans le cas d'expériences de dissolution menées sur les loess du Cap Vert avec une solution altérante à pH 4.7 tamponnée ou non.

Ces résultats confirment d'abord l'idée que l'allure des cinétique de dissolution est fortement dépendante des variations de pH en cours d'expérience et donc de la capacité des aérosols à modifier le pH. Mais il apparaît aussi ici que le fait de travailler à pH constant augmente les vitesses de dissolution sur le totalité du temps d'expérience et non pas seulement sur la période de temps où le pH variait. On peut donc penser que l'effet du pH sur les vitesses de dissolution met un certain temps avant d'agir, ceci expliquerait alors pourquoi le temps d'obtention des maxima de vitesse est différent selon l'élément étudié (Tableau III-4).

Il faut noter toutefois que les expériences en milieu tamponné ou non ne sont pas strictement comparables, car d'une part les valeurs de concentrations employées dans le tampon (0,05M) entraînent une grosse différence de force ionique par rapport aux solutions altérantes habituelles à ce pH (30µM), et d'autre part l'acide utilisé (CH_3COOH) est différent de l'acide habituellement utilisé (H_2SO_4).

III.2.3.4 Test de variation du pH

Pour aller plus loin dans ces investigations, j'ai suivi l'évolution des vitesses de dissolution lors de variations contrôlées du pH de la solution altérante.

a. Protocole expérimental

Trois types d'expériences ont été menées (Annexe 3, expérience n° 9 à 11):

- Une expérience de dissolution débutant avec une solution à pH 3 remplacée au bout d'1h30 de manipulation par une solution à pH 5 pendant à nouveau 1h30.
- La même expérience mais avec une solution initiale à pH 5 remplacée par une solution à pH 3 après 1h30 d'expérience.
- Une expérience constituée d'une alternance du pH à 3 puis à 5 et à nouveau à 3 toutes les 1h30.

b. Résultats cinétiques

L'ensemble des résultats d'expériences est donné en Annexe 7. La figure III-12 présentent les résultats typiques obtenus sur le manganèse.

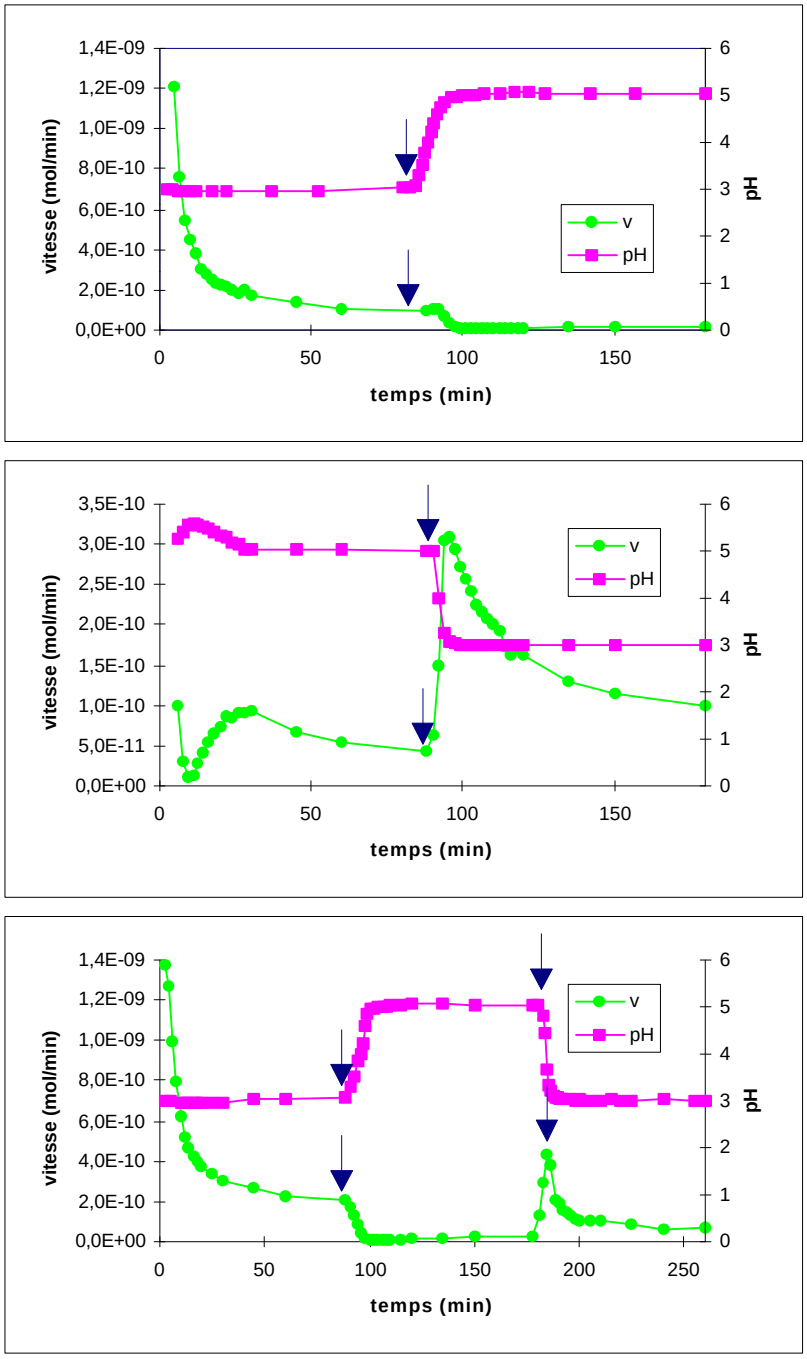


Figure III-12: Vitesses de dissolution de Mn confrontées aux changements de pH en cours d'expérience (flèches).

Il apparaît de façon nette que quelque soit le sens de la variation du pH, les vitesses de dissolution sont affectées et que cette modification des vitesses se fait de façon quasi instantanée par rapport aux modifications de pH.

Si on passe de pH 3 à pH 5, on observe un ralentissement des vitesses de dissolution selon une cinétique monotone. A l'inverse quand le pH 5 est remplacé par un pH 3, les vitesses de dissolution sont clairement augmentées et suivent une allure en cloche, où la phase de croissance des vitesses correspond à la diminution du pH, puis la phase de décroissance à la stabilisation de pH. Enfin dans l'expérience où le pH passe de 3 à 5 puis à nouveau à 3, il apparaît que la vitesse de dissolution répond au passage de 5 à 3 de la même façon que lors d'une expérience de changement de pH 5 à pH 3 par une allure de dissolution en cloche, ce qui montre que le temps d'expérience et donc le niveau d'altération atteint par la particule n'a pas d'effet sur l'allure des cinétiques de dissolution.

Ces résultats sont identiques pour tous les autres éléments étudiés (Annexe 7) et montrent clairement que l'allure de la cinétique de dissolution est totalement dépendante des variations de pH en cours d'expérience.

III.2.3.5 Calcul de la capacité des aérosols à modifier le pH

Dans l'idée de comprendre la capacité des aérosols à modifier le pH, il est nécessaire de déterminer un paramètre numérique rendant compte de cette capacité. En chimie des solutions, on distingue la capacité à neutraliser des acides en solution dite ANC^+ et la capacité à neutraliser des bases: ANC^-.

Si on pose que $-\Delta n_{H+}$ est la quantité d'ions H^+ consommés par la libération d'espèces basiques à partir des loess, on peut alors définir la capacité utilisée des loess à neutraliser les acides comme:

$$-\Delta n_{H^+} = ANC^+_{utilisée}$$

E. III-1

Comme nous travaillons en circuit ouvert, le calcul des protons consommés dépend de l'équation de la cellule (E. II-4). Il est facile de déterminer la vitesse de consommation des H^+ en considérant les valeurs de pH mesurés en sortie de réacteur:

$$v = \frac{dn}{dt} = DC + V\frac{\Delta C}{\Delta t}$$

$$v_{H^+cons} = D([H^+]_i - [H^+]_{mes}) + V\frac{\Delta[H^+]}{\Delta t}$$

E. III-2

avec $[H^+]_i$ et $[H^+]_{mes}$ concentrations en H^+ respectivement introduits en entrée de réacteur et mesurés en sortie.

Ensuite en reliant cette vitesse de consommation des H^+ à chaque intervalle de temps, on peut évaluer la quantité totale de protons consommés au bout d'un temps t d'expérience à partir de l'avancement de la réaction (cf. E. II-3) en H^+:

$$-\Delta n_{H^+} = \int_{tin}^{t} v dt = \sum_{tin}^{t} v \Delta t$$

E. III-3

A partir de cette valeur, on peut finalement calculer la valeur de l'$ANC^+_{utilisée}$ de la phase solide selon l'équation E. III-1 (Figure III-13).

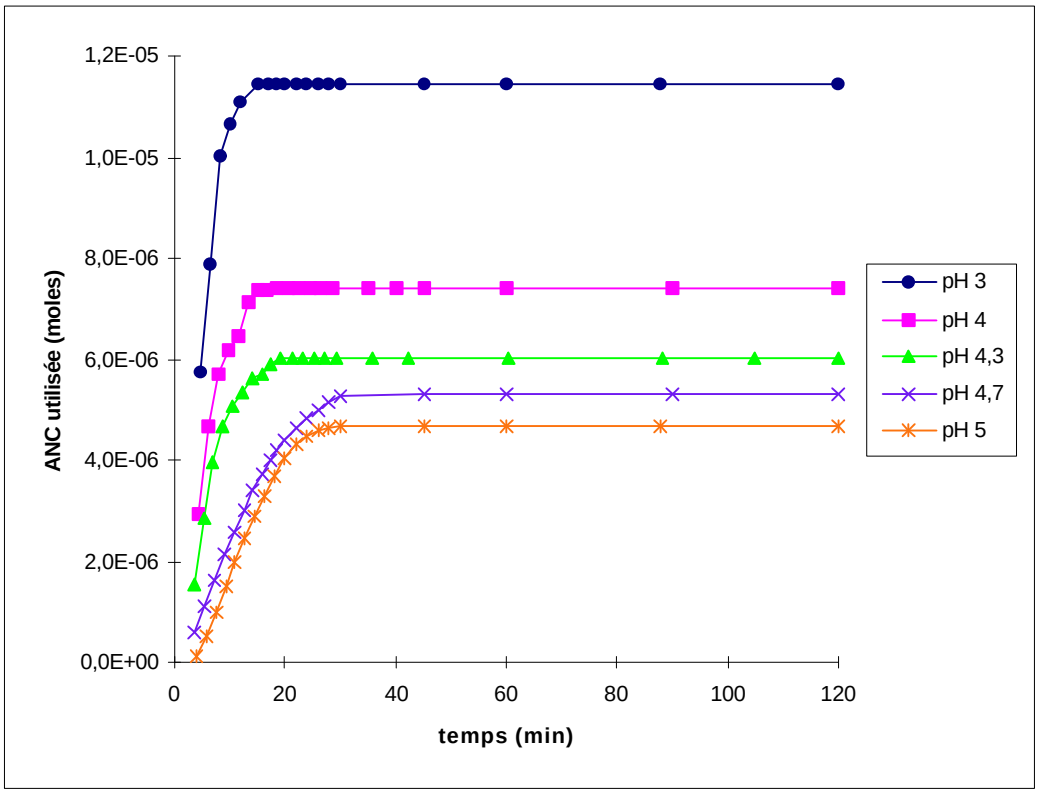


Figure III-13: Nombre de moles d'espèces neutralisantes (ANC^+ totale) libérés dans la solution altérante en sortie de réacteur en fonction du temps et pour différents pH initiaux de solution altérante.

Par cette méthode de calcul, nous aboutissons aux valeurs suivantes d'ANC^+ en 120 min. pour les loess du Cap Vert et pour les différents pH étudiés (Tableau III-8).

	pH = 3	**pH = 4**	**pH = 4,3**	**pH = 4,7**	**pH = 5**
ANC^+ pour 20 mg	$1{,}14\ 10^{-5}$	$7{,}41\ 10^{-6}$	$6{,}02\ 10^{-6}$	$5{,}32\ 10^{-6}$	$4{,}66\ 10^{-6}$

Tableau III-8: Valeurs d'$ANC^+_{utilisée}$ (mol) des loess du Cap Vert pour les expériences de dissolution menées pour différents pH.

Il apparaît que la valeur d'$ANC^+_{utilisée}$ dépend du pH de la phase aqueuse. Plus le pH est faible, plus la valeur d'ANC^+ est forte, ce qui est en accord avec la remarque faite dans le § III.2.3.1 comme quoi les espèces alcalines sont libérés d'autant plus rapidement que le pH de la solution altérante est faible.

A partir de là, on peut essayer de trouver une relation reliant le pH de la solution à la capacité neutralisante. Afin de trouver une relation linéaire simple on peut supposer que:

$$log(ANC^{+}) = logx - ypH$$

E. III-4

Pour vérifier cette hypothèse, j'ai tracé les valeurs des ANC^{+} utilisées obtenues exprimées en log en fonction du pH (Figure III-14).

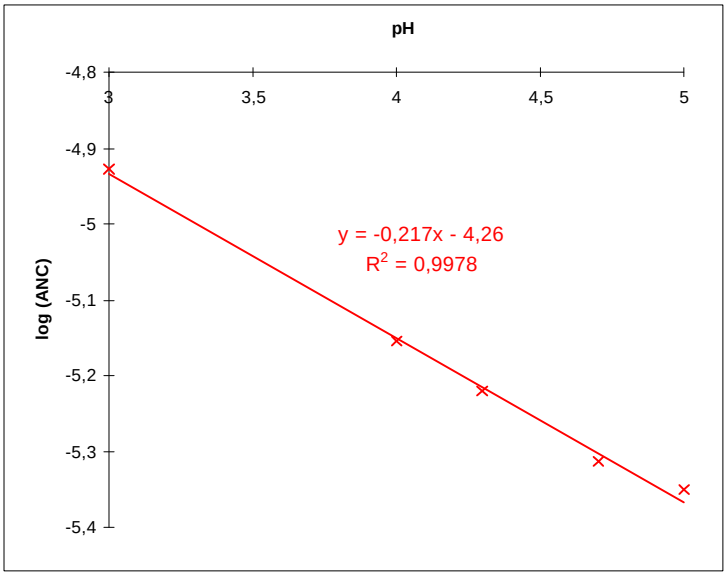


Figure III-14: log ($ANC^{+}_{utilisée}$) en fonction du pH pour 20 mg de loess du Cap Vert.

Il apparaît clairement sur la figure III-14 que l'on peut admettre que la relation entre $log(ANC^{+})$ et le pH est linéaire, ce qui valide l'expression E. III-4. On peut alors poser que:

$$ANC^{+} = x[H^{+}]^{y}$$

E. III-5

où selon la figure III-14, x= 5,49 10^{-5} et y= 0,217
On voit que l'$ANC^{+}_{utilisée}$ augmente avec la diminution du pH, mais le paramètre "y" étant inférieur à 1, l'ANC^{+} va croître moins vite que les ions H^{+}. Ceci s'accordent avec les résultats de suivi du pH qui montrent que malgré l'augmentation de l'$ANC^{+}_{utilisée}$, la capacité des loess à modifier le pH est plus rapidement neutralisée à pH faible.

Pour poursuivre ensuite dans mon investigation sur la capacité neutralisante des loess, je me suis demander quel est le pH qui permet de complètement neutraliser l'ANC^{+} des loess. Pour ce faire, j'ai effectué une titration indirecte des espèces neutralisantes libérées par le loess. J'ai mélangé 1g de loess avec de l'acide chlorhydrique à différentes concentrations (0,1; 0,2 et 0,3M) et j'ai attendu que le pH du mélange se stabilise. Les valeurs de pH après stabilisation sont données dans le tableau III-9.

pH initial	1,00	0,70	0,50
pH après stabilisation	1,97	1,46	0,53

Tableau III-9: pH de stabilisation après 20 minutes de mise en contact d'1g de loess du Cap Vert avec une solution altérante en fonction du pH de la solution altérante en système clos.

J'ai ensuite dosé par de la soude (à 0,1M) en pHmétrie les espèces acides restantes en solution (Figure III-15).

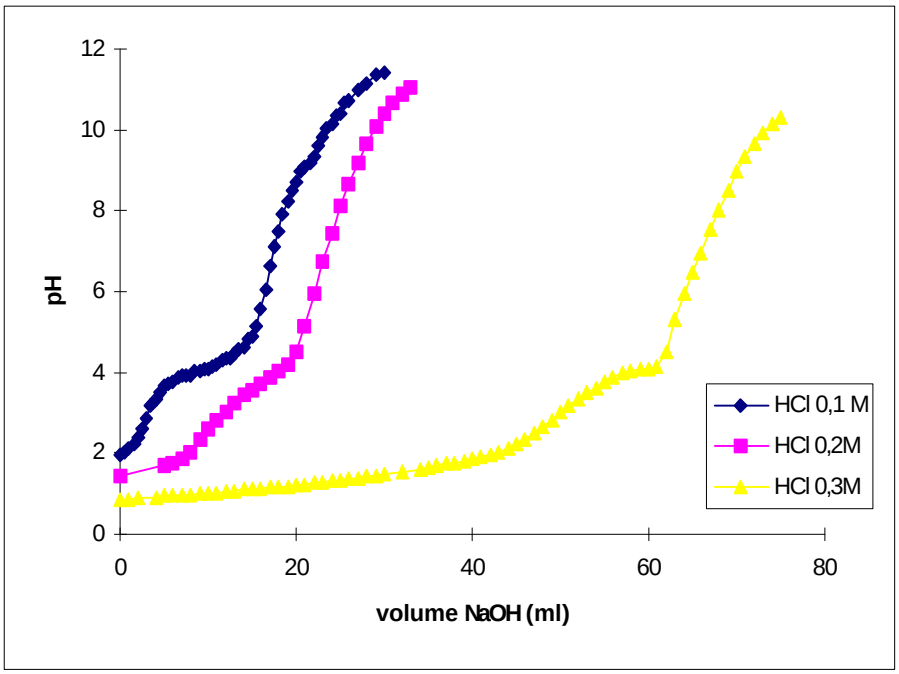


Figure III-15: Courbes de dosage des espèces acides en solution après neutralisation de 25 ml de HCl à différentes concentrations par 1 g de loess du Cap Vert.

Les résultats de ces titrages indirects peuvent être mieux exprimés en comparant le rapport dpH/dV_{NaOH} en fonction de dV_{NaOH} afin de mettre en évidence les différents volumes de soude nécessaires pour compenser les acides en solution. Ces résultats sont présentées en figure III-16.

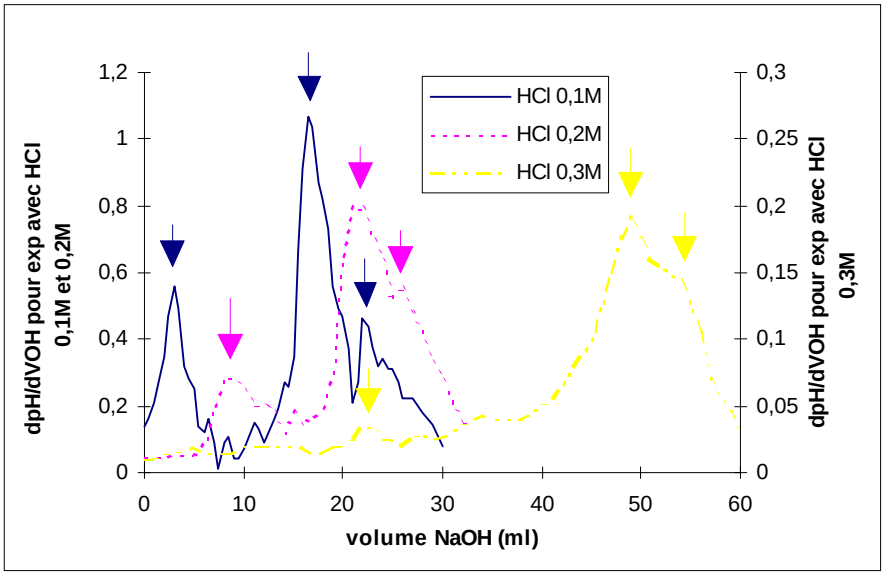


Figure III-16: Rapport dpH/dV_{NaOH} en fonction du volume de soude versé (V_{NaOH}) dans le cas des trois expériences de titration du loess placé en milieu HCl 0.1, 0.2 et 0.3M.

Il apparaît à la vue de ces dosages que l'ajout de soude entraîne trois sauts de pH lors du dosage, c'est à dire qu'il y a trois sortes de composés acides en solution qui sont titrés par la soude. Le premier titrage est dû au dosage des H^+ restant en solution, c'est à dire à l'acidité forte résiduelle, donc aux H^+ qui n'ont pas été consommés par les espèces alcalines libérées. Les deux autres sauts de pH correspondent vraisemblablement à des espèces acides formées par réaction entre les protons et les espèces neutralisantes.
Nous avions précédemment supposé que les variations de pH induites par la dissolution des loess pouvaient provenir de la solubilisation de la calcite libérant des carbonates. Le pH de la solution aux demi équivalences intermédiaires ne correspondent pas au pKa de l'acide carbonique. Le pH initial du dosage étant toujours inférieur à 2, les carbonates libérées ont pu être évacuée vers l'atmosphère sous forme de CO_2 et ne sont donc pas dosés par la soude.

Toutefois, à partir du premier dosage des H^+ restant en solution, il est possible de calculer la capacité neutralisante libérée des loess selon:

$$ANC_{totale} = -\Delta n_{H^+} = n_{H^+_{initial}} - n_{H^+_{restant}}$$

E. III-6

où $n_{H^+_{restant}} = [OH^-] \times V_{OH^-}$

Ainsi, je peux calculer l'ANC^+ des loess du Cap Vert utilisée pour les différents dosages effectués (Tableau III-10)

pH initial	1.00	0;70	0;50
ANC pour 1 g	$2{,}1\ 10^{-3}$	$3{,}6\ 10^{-3}$	$5{,}0\ 10^{-3}$

Tableau III-10: Valeurs d'ANC^+ utilisée obtenues pour différent pH en milieu clos.

Comme dans le cas de nos expériences en réaction à circuit ouvert et pour des pH beaucoup plus faible, il apparaît que plus la solution est acide, plus la capacité neutralisante des loess augmente. Il peut ainsi être intéressant de comparer les valeurs obtenues ici rapportées à 20 mg de loess avec celles extrapolées à partir de l'expression E. III-12 déterminées précédemment (Tableau III-11).

pH initial	1,00	0,70	0,50
ANC^+ mesurée et rapportée à 20 mg	$4{,}2\ 10^{-5}$	$7{,}2\ 10^{-5}$	$1{,}0\ 10^{-4}$
ANC^+ calculée par E. III-18	$3{,}3\ 10^{-5}$	$3{,}9\ 10^{-5}$	$4{,}3\ 10^{-5}$

Tableau III-11: ANC^+ mesurées en milieu clos pour 1 g de loess et rapportées à 20 mg et calculées par l'expression E. III-18 obtenu empiriquement à partir des mesures expérimentales en circuit ouvert.

Il apparaît que l'expression E.III-12 calculées pour la gamme de pH de 3 à 5 et pour 20 mg de loess permettent d'obtenir des valeurs d'ANC^+ qui peuvent être considérées comme assez concordantes avec les valeurs mesurées en système clos et pour 1 g de loess. On peut ainsi noter que la méthode de détermination de la capacité neutralisante en circuit ouvert est validée par des mesures directes d'ANC^+.

Le premier pic de dosage correspond également au volume de soude nécessaire pour compléter la capacité neutralisante des 1g de loess dans 25 ml d'acide. Les volumes de soude nécessaires à la neutralisation des H^+ restants et par là même des carbonates ou d'autres espèces alcalines libérés sont, respectivement pour les expériences menées avec HCl 0,1M; 0,2M et 0,3M, de 4ml, 12ml et 23 ml. Ainsi, on voit que l'ajout de 1g de loess neutralise 21ml d'HCl 0,1M; 13ml d'HCl 0,2M et 2 ml d'HCl 0,3M. A partir de là, on peut considérer que pour toute concentration en H^+ supérieure à 0.3M, les espèces acides libérés par 1g de loess dans 25 ml d'acide sont totalement neutralisées et n'entraîneront donc pas de variations de pH en solution. Cette observation est d'ailleurs confirmée par la faible variation du pH obtenue après stabilisation lors de la mise en contact de 1 g de loess avec la solution d'acide chlorhydrique à 0,3M.

On comprend ainsi pourquoi, les variations de pH en cours d'expériences de dissolution sont d'autant plus importantes à fort pH qu'à plus faible pH pour lesquels même si l'ANC est supérieure, le nombre supérieur de H^+ en solution permet de compenser plus rapidement les carbonates libérés.

III.2.3.6 Conclusions sur l'effet sur la dissolution des variations de pH en cours d'expérience

Finalement, les expériences que je viens de présenter mettent clairement en évidence que les variations de pH induites par la dissolution des loess est la cause principale de l'allure des courbes de dissolution en cloche que nous obtenons. Ceci montre donc que la capacité des aérosols à modifier le pH de la phase aqueuse a une influence importante sur la cinétique de dissolution et doit donc être considérée. Nous avons montré que la prise en compte de cette capacité neutralisante peut se faire via le calcul de l'ANC^+ des particules, cette ANC^+ étant directement reliée au pH du milieu.

Nous avons vu lors de l'étude de l'effet du pH que les maxima de vitesses ne sont pas obtenus à un même temps pour tous les éléments (Annexe 4 et tableau III-4), ce qui implique que la phase initiale de croissance des vitesses est plus ou moins longue. Nous venons de montrer que cette phase de croissance est principalement due aux variations de pH. On peut alors penser que la relation entre la cinétique de dissolution et le pH est très différente d'un élément à l'autre. Les éléments présentant des cinétiques en cloche seraient très sensibles au pH, à la différence des éléments avec des dissolutions monotones. De plus, d'après les temps d'atteinte des maxima de vitesse sur les courbes en cloche (Tableau III-4), il semble que Ba soit l'élément le plus sensible au pH, suivi par Mn et Sr, alors que Ca, Mg et K le sont beaucoup moins. Nous quantifierons cet aspect au chapitre IV.

Compte tenu des connaissances acquises dans le premier chapitre, la différence de comportement des éléments vis à vis du pH pourrait s'expliquer par l'effet de la nature de l'aérosol sur la dissolution et plus particulièrement par le type de liaison liant les éléments à la matrice minérale, la surface spécifique des particules...

III.2.4 Effet de la nature des particules sur la dissolution

Du fait de la morphologie et de la minéralogie très différentes des particules, je n'ai pu effectuer une étude directe de l'effet de la nature des aérosols sur la dissolution. Par contre, j'ai pensé que la solubilité des aérosols, comme elle a été définie dans le premier chapitre, peut

constituer une donnée quantitative de la modification de la phase solide au cours de la dissolution et donc permettre d'avoir un idée du rôle de cette phase solide sur la dissolution.

III.2.4.1 Définition de la solubilité

Il est ressorti du premier chapitre que la plupart des études menées sur le comportement des aérosols en phase aqueuse correspondait à des études de solubilité. Cette notion a un sens très éloigné de la notion thermodynamique usuelle, et correspond comme nous l'avons vu au rapport entre la quantité d'espèce dissoute à un temps t par rapport à la quantité présente initialement en phase solide. Ainsi, pour qu'il n'y ait pas par la suite d'ambiguïté sur le terme, je donnerai le nom de solubilité cinétique ou encore le degré de solubilisation à ce concept. Ainsi, dans le cadre de ce travail, on peut exprimer la solubilité cinétique comme le pourcentage d'éléments dissous selon:

$$S_X = \frac{\xi M_X}{mX}$$

E. III-7

où M_X est la masse molaire de X ($g.mol^{-1}$), m est la quantité d'aérosol introduite dans la cellule, soit ici 0,020 g, X est la proportion massique de l'élément X présent dans les particules étudiées, et ξ est l'avancement définit par l'expression E. II-6 (cf. §.II.1.2.)

Le calcul de la solubilité cinétique, outre le fait de présenter un point de comparaison avec les valeurs disponibles dans la littérature, présente aussi l'intérêt de représenter une donnée cumulative et permet ainsi de confronter les éléments au même degré d'avancement de la réaction de dissolution et, par là même, dans un même état d'altération.

III.2.4.2 Observations sur les expériences de pH

Nous avons donc calculé les solubilités cinétiques pour chaque élément en fonction du temps d'expérience. Les valeurs obtenues ainsi que les courbes de solubilité cinétique en fonction du temps pour les différents pH d'étude sont données en Annexe 4. Le cas du calcium est présenté en exemple en figure III-17.

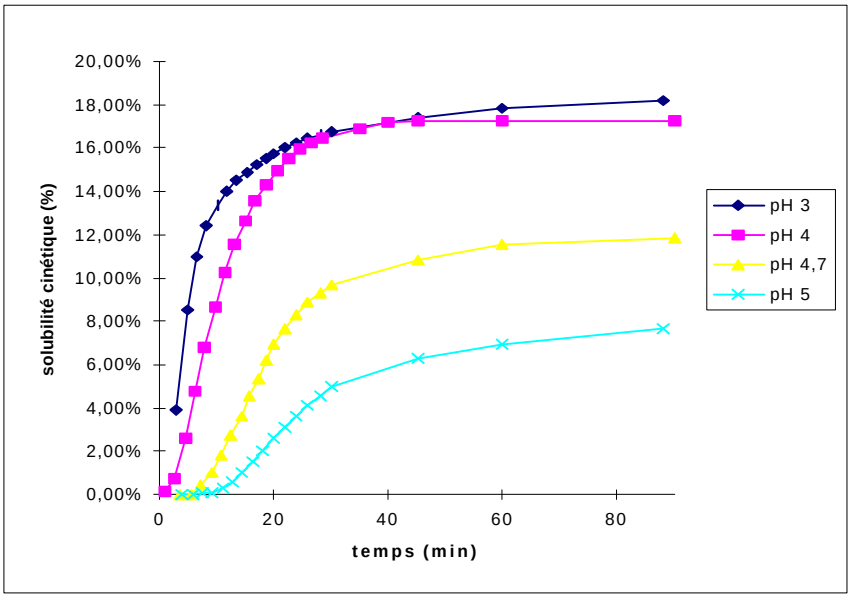


Figure III-17: Solubilité cinétique de Ca en fonction du temps pour les différents pH d'étude

Il apparaît que l'allure des courbes de solubilité est étroitement reliée à l'allure des courbes de dissolution (Figures III-6 et III-17):

- Les courbes de solubilité cinétique obtenues lorsque les cinétiques sont monotones présentent une zone où le degré de solubilisation augmente rapidement, puis une zone où il évolue très lentement.
- Les courbes de solubilité cinétique obtenues pour des dissolution en cloche ou pseudo-cloche présentent une phase initiale où la solubilité augmente très lentement puis rapidement avant d'évoluer à nouveau très lentement.

On constate dans le tableau III-12 que les solubilités cinétiques augmentent avec la diminution du pH de la solution altérante pour les éléments dont les vitesses maximales augmentent aussi quand le pH diminue (cf. Tableau III-5). Dans le cas de l'aluminium, comme pour les vitesse, sa solubilité diminue au même titre que sa vitesse quand le pH de la solution altérante diminue. Pour le fer et le cuivre, on peut à nouveau noter que il n'y a pas de corrélation entre l'augmentation du pH et l'évolution des cinétiques de dissolution.

pH	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
3	0,063%	13,21%	18,22%	0,205%	58,45%	38,63%	5,81%	100%	2,76%	81,91%
3.8				0,077%			5,03%			
4	0,094%	1,39%	17,23%	0,050%	57,13%	25,34%	4,81%	97,10%	2,22%	49,04%
4.3				0,054%			2,01%			
4.7	0,112%	0,51%	12,04%	0,044%	46,13%	21,28%	1,93%	88,52%	1,28%	29,93%
5	0,112%	0,22%	7,66%	0,066%	29,90%	14,24%	1,51%	70,39%	0,66%	20,08%
5.3				0,058%			0,76%			

Tableau III-12: Valeurs des solubilités cinétiques pour chaque élément au bout de 120 min de dissolution des loess du Cap Vert à différents valeurs de pH de la solution altérante.

On peut établir, à partir des données recensées dans le tableau III-12, un classement du pourcentage de solubilisation en fonction des éléments qui reste le même à tout moment des expériences et pour tous les pH d'étude:

$$Si = Fe < Al < Ba < Mn < Mg < Ca < Sr < K < Na$$

Les solubilités obtenues ne peuvent être directement comparées avec celles de la littérature, trop disparates (cf. §.I.2), mais, l'ordre de solubilité observé correspond à celui trouvé chez Hoffmann (Hoffmann, et al., 1997). De la même façon, plusieurs travaux ont mis en évidence une faible solubilité de Fe, Si et Al (Colin, et al., 1990; Spokes, et al., 1994; Millet, et al., 1995), et la forte solubilité des alcalins (Na, K) et des alcalino-terreux (Ca, Mg) (Williams, et al., 1988; Colin, et al., 1990; Millet, et al., 1995).

On voit que, dans les loess du Cap Vert, le sodium est un élément très soluble. Nous avons vu précédemment (cf. §.III.1.2.2) que les loess pouvaient contenir de la halite (NaCl) qui est une forme minérale évaporite et qui donc peut se dissoudre très rapidement (cf. §.I.2.5.1). On peut donc penser que le sodium provient de cette forme minérale et, du fait de la forte solubilité du sodium, qu'il y a un épuisement de ce minéral au cours de la durée de l'expérience.

De la même façon, on voit que le calcium, le magnésium, le potassium et le strontium ont des solubilités assez importantes, qui pouvaient aller, là encore, jusqu'à un épuisement en cours d'expérience avec des répercussions possibles sur les cinétiques de dissolution.
Ces éléments ont pour source essentielle la dissolution de matrices aluminosilicatées où ils sont présents comme éléments interstitiels, excepté peut-être le calcium sous sa forme carbonates (Annexe 2). On peut voir que Al, Fe et Si qui sont les éléments constitutifs de ces réseaux minéraux sont très peu solubles. Il y aura donc un départ préférentiel des éléments interstitiels qui pourra induire la formation d'une couche dite résiduelle dépourvue de ces éléments, comme nous avons vu dans le chapitre I. Ainsi pour se dissoudre, ces éléments devront traverser la couche résiduelle avant d'atteindre la phase aqueuse. Leur vitesse de diffusion à travers cette couche pourra être alors le facteur limitant de leur vitesse de diffusion.

En conséquence, il est nécessaire de vérifier l'influence de l'état d'altération de la particule sur sa dissolution.

III.2.4.3 Etude de la phase minérale

Dans un premier temps, nous avons cherché à voir si des modifications des loess du Cap Vert étaient observables après les expériences de dissolution. Pour ceci, nous avons déterminé par diffraction aux rayons X la composition minéralogique des particules en partie dissoutes et nous les avons observées au MEB.

L'analyse par diffraction aux rayons X donne une composition minéralogique identique pour les loess originaux (Tableau III-2) et pour les loess qui ont subi les expériences de dissolution. Cette analyse ne nous permet donc pas de mettre en évidence des modifications minéralogiques consécutives à la dissolution des particules, ce qui laisse ouvertes les différentes hypothèses posées précédemment à savoir le rôle de l'épuisement de certains minéraux ou de la formation d'une couche résiduelle pour expliquer l'évolution des solubilités en cours d'expérience.

En ce qui concerne les résultats obtenus par la microscopie à balayage, la figure III-18 donne un exemple d'observation.

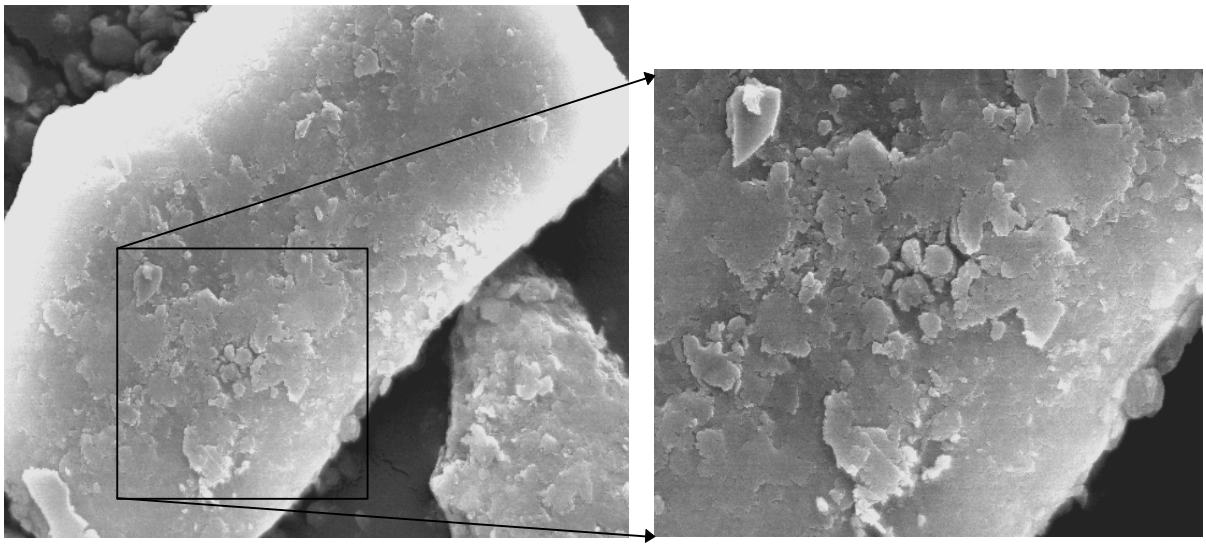


Figure III-18: Observation à grandissement moyen et à fort grandissement d'une particule de loess du Cap Vert qui a subi une expérience de dissolution à pH 4.7.

La figure III-18 montre que les particules de loess après dissolution présentent des surfaces très abîmées sur lesquelles des particules plus fines sont déposées. Ces observations sont identiques pour la plupart des grosses particules présentes dans les échantillons de loess ayant subi une expérience de dissolution quelque soit le pH de la solution altérante (Figure III-1). De ces observations, il apparaît que les particules de loess ne semblent pas avoir subi d'importantes modifications de leur surface avec la dissolution.

Ces observations ne permettent donc pas de mettre en évidence ni la formation d'une couche résiduelle, ni une éventuelle cratérisation de la surface qui pourrait être due à l'épuisement en certains minéraux.

III.2.4.4 Expérience de double dissolution

Cette étude consiste à suivre la cinétique de dissolution de particules dépourvues de leur surface initiale suite à un lessivage préalable, ce qui revient à faire en fait une double dissolution d'aérosol. Cette étude a pour objectif de comparer la dissolution de particules sous leur forme originale à celle de particules dans un état d'altération plus avancé.

a. Protocole expérimental

L'expérience de dissolution (Annexe 3, expérience n° 13) a été menée à pH 4,7 sur des loess du Cap Vert lessivés. Ce lessivage a consisté à prendre 500 mg de loess qui ont été soumis à une première dissolution en circuit ouvert, pendant 2h, avec de l'eau MilliQ acidifiée à pH 4 par HCl. Le choix d'utiliser 500mg de loess a permis d'avoir assez de matière pour réaliser plusieurs expériences à partir d'un même lot de loess lessivés. Cette forte quantité de phase solide dans le réacteur pouvant cependant induire une saturation en éléments dissous dans la cellule. Les conditions de lessivage ont donc été choisies afin d'éviter la précipitation de formes amorphes en surface de l'aérosol, c'est à dire à un pH faible.

Pour ces expériences, le pH n'a pu être suivi car nous ne disposions pas d'assez de matière première pour cela. Toutefois, nous avons vu que 20 mg de loess ont perdu toute activité neutralisante notable après un lessivage d'1/2 heure à pH 4,7. Nous considérons donc qu'il en est de même pour 500 mg de loess lessivés pendant 2h à pH 4. On en déduit que le pH de la solution altérante restera constant à 4,7 pendant toute la durée des expériences de dissolution menées sur les loess lessivés.

b. Résultats

Les résultats obtenus sont reportés en figure III-19 dans le cas du calcium, du silicium et du manganèse. Les autres éléments sont présentés en annexe 8, excepté Al et Fe dont les vitesses de dissolution n'ont pu être calculées car les concentrations obtenues sont sous les limites de détection de la méthode analytique.
La figure III-19 regroupe les résultats obtenus pour les loess lessivés à pH constant et ceux obtenus sur des loess originaux en milieu tamponné ou non tamponné. Si on considère que la force ionique n'intervient pas, la principale différence entre l'expérience en milieu tampon et celle menée ici est l'état d'altération des particules de loess. La comparaison entre cette expérience et celle menée sur les loess originaux en milieu non tamponné diffère par les variations de pH en cours d'expérience et l'état de solubilisation des particules.

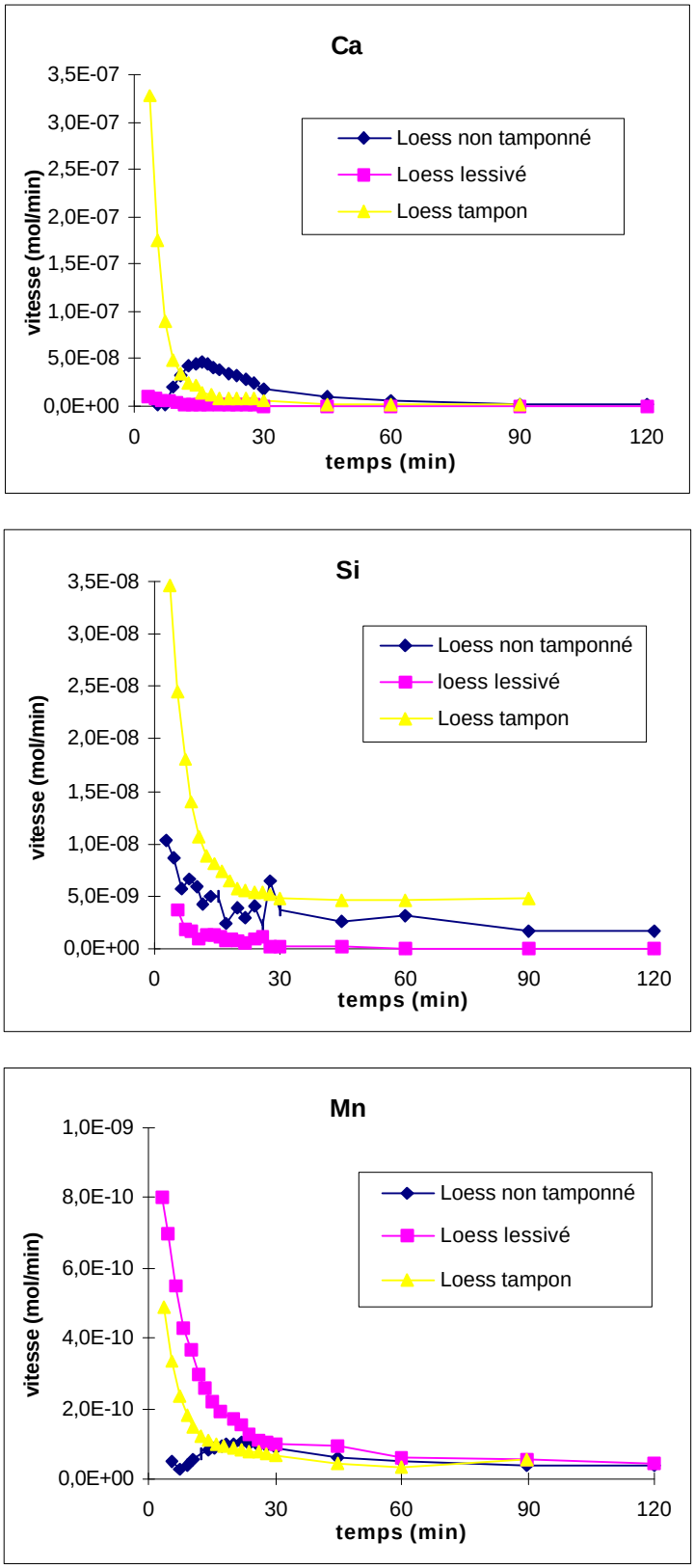


Figure III-19: Vitesses de dissolution pour des loess du Cap Vert en milieu non tamponné, tamponné et ayant été préalablement lessivés dans les cas du calcium, du silicium et du manganèse.

Le calcium et le manganèse qui suivent en milieu non tamponné des cinétiques en cloche présentent après lessivage des dissolutions monotones. Plus généralement, il en est de même pour tous les éléments qui suivent en milieu non tamponné des cinétiques en cloche ou en pseudo-cloche (Tableau III-3 et Annexe 4). Nous avions constaté la disparition des allures de dissolution en cloche dans l'expérience en milieu tampon et nous retrouvons la même chose ici. Nous avons montré précédemment que cette allure de courbe en cloche était due aux variations de pH en cours d'expérience, il n'est donc pas étonnant de n'obtenir ici que des courbes monotones. D'ailleurs, le silicium qui est un élément dont la dissolution est monotone en milieu non tamponné, conserve la même allure de courbe sur les loess lessivés. Ces résultats se retrouvent pour tous les éléments (Na par exemple) qui ne présentent pas de dissolution en cloche (Tableau III-3 et Annexe 4).

On voit également que le calcium et le silicium ont des vitesses de dissolution pour le loess lessivé très inférieures à celles du loess original, ce qui est également le cas pour le baryum, le strontium, le potassium, le sodium, ainsi que pour le fer et l'aluminium dont les concentrations sont sous les limites de détection. Par contre le manganèse voit ses vitesses de dissolution augmenter après lessivage et être très proches de celles obtenues en milieu tampon, ce qui s'observe aussi pour le magnésium.

Finalement, il apparaît deux types de comportement après lessivage: soit les vitesses de dissolution sont plus faibles, soit elles sont équivalentes à celles trouvées en milieu tampon.

Pour les éléments dont les vitesses décroisent après le lessivage (Al, Ba, Ca, Fe, Na, Si et Sr), on peut penser au vu des hypothèses que nous avons faites précédemment (cf. §.III.2.4.1) que cette diminution est en rapport avec un épuisement de la matière à dissoudre. Lorsque le loess est lessivé, toute la phase soluble est épuisée de sorte que seule la phase cristalline reste et impose une vitesse de dissolution faible des loess lessivés. Ceci implique que les éléments peu solubles (Al, Si, et Fe) sont en partie présents dans des structures désorganisées ou amorphes solubles, ce qui peut être appuyé par le fait que le loess a subi une altération météorologique sur l'île de Sal (cf. §.II.3.1.1.). On peut également penser à la formation d'une couche résiduelle lors du lessivage qui induit une diminution de vitesses de dissolution, puisque les éléments doivent alors diffuser au travers de cette couche.

Pour ce qui est des éléments (Mn et Mg) qui se dissolvent de la même façon en milieu tamponné et après lessivage, il apparaît clairement que la dissolution de ces éléments n'a pas été perturbée par l'avancement de l'altération des particules. Pour expliquer cela, on peut penser que les minéraux dont sont issus ces éléments ne sont pas soumis à un effet d'épuisement avec le lessivage.

Nous voyons donc que la solubilité cinétique comme la vitesse de dissolution des éléments est modifiée par le lessivage. Il semble donc que cette altération ait des conséquences sur la dissolution au même titre que le pH, et que ces effets dépendent de l'élément considéré. En conséquence pour aboutir aux cinétiques de dissolution, il est nécessaire de prendre aussi bien en compte le pH et ses variations en cours de dissolution que le degré de solubilisation des éléments. Nous verrons au chapitre IV comment cette remarque peut s'inscrire dans une modélisation du processus de dissolution.

III.3 Influence d'autres paramètres liés au pH de la phase aqueuse

Nous avons vu dans le premier chapitre que l'intervention de ligands pouvaient également jouer un rôle dans les réactions de surface impliquées dans la dissolution des minéraux. Toutes les expériences précédentes ont été effectuées avec H_2SO_4. Pensant que les concentrations en sulfates, ou encore que la force ionique du milieu pourraient intervenir sur la cinétiques de dissolution, nous avons donc testé ces deux points. Notons qu'à l'heure actuelle aucune étude sur l'effet de la force ionique sur la dissolution des particules n'a été réalisée dans des conditions atmosphériques, et que nous n'avons recensé qu'une seule étude (Lim & Jickells, 1990) sur l'effet du type d'acide dans la dissolution des particules.

III.3.1 Influence de la force ionique

La force ionique de l'eau des gouttes nuageuses varie sur une large gamme de valeurs (Sequeira & Lung, 1995). Le but de cette expérience est donc de regarder comment la force ionique agit sur les vitesses de dissolution des aérosols au sein des gouttes d'eau.

III.3.1.1 Conditions opératoires

Les valeurs de force ionique trouvées dans la littérature s'étalent de 0,02 mM à 3 mM (Sequeira & Lung, 1995). J'ai choisi 3 valeurs typiques de force ionique recouvrant à peu près cette gamme. L'ajout de chlorure de sodium dans la solution altérante a permis d'atteindre ces valeurs. Les expériences ont aussi été menées à un pH de 4,7 (Annexe 3, expériences 19 à 21).

III.3.1.2 Résultats cinétiques

L'ensemble des autres résultats cinétiques et de solubilité est donné en Annexe 9. La figure III-20 montre que les courbes de dissolution du manganèse et du magnésium ne semblent pas être affectées par les variations de force ionique quelque soit l'élément considéré. Il en est de même pour les autres éléments (Annexe 9).

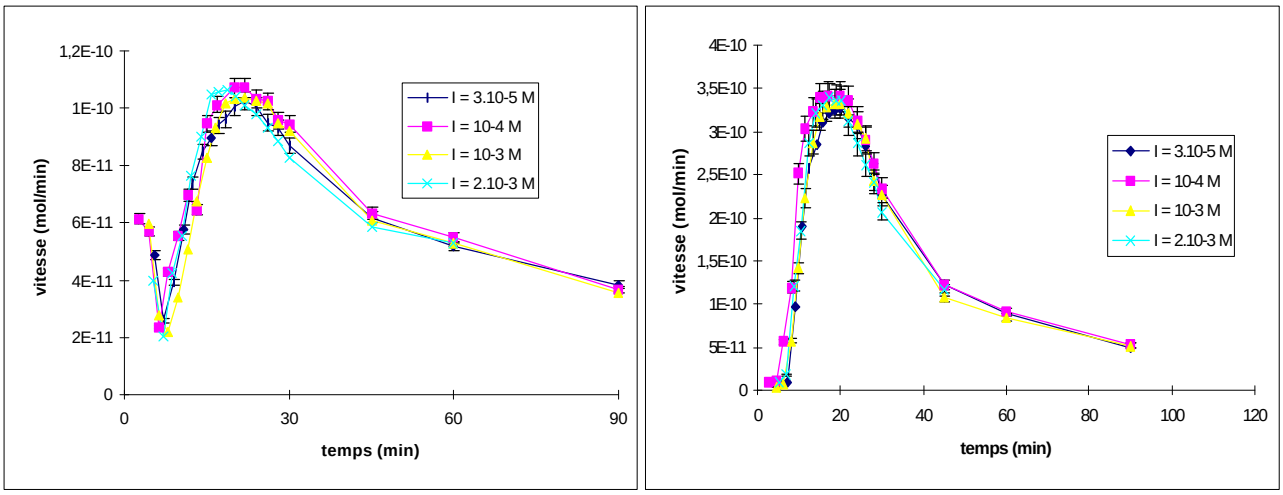


Figure III-20: Cinétiques de dissolution de Mn (à gauche) et de Sr (à droite) issu du loess à pH 4,7 pour différentes concentrations en NaCl ajouté dans l'eau de passage (en mol/L).

Pour voir dans quelle mesure les vitesses peuvent être considérées comme identiques d'une expérience à une autre, nous avons calculé les écarts relatifs sur les quatre vitesses moyennes à différents temps et nous les avons comparées aux écarts relatifs obtenus lors de la vérification

de la reproductibilité des expériences (cf. §.II.5) (Tableau III-13). Dans le cas des expériences sur la reproductibilité, les écarts relatifs ont été calculés à partir des concentrations, toutefois d'après l'équation de vitesse du réacteur (E. II-4), ces écarts peuvent être considérés comme identiques pour les vitesses de dissolution.

Temps (min)	Al		Ba		Ca		Fe	
5,5	***7,7***	6,5	***10,5***	9,7	***11,7***	10,2	***5,7***	2,4
15	***4,9***	5,2	***14,6***	8,7	***6,4***	6,3	***9,0***	5,3
20	***12,5***	9,8	***12,1***	7,0	***2,2***	1,5	***8,8***	2,4
35	***8,3***	8,6	***2,2***	4,6	***2,8***	2,0	***12,0***	8,3
45	***7,8***	4,6	***1,2***	3,0	***3,4***	4,2	***9,4***	10,6

Temps (min)	K		Mg		Mn		Si		Sr	
5,5	***12,7***	13,1	***10,8***	11,0	***0,6***	1,2	***4,0***	2,3	***14,2***	11,4
15	***2,3***	3,3	***1,2***	0,3	***4,0***	3,9	***6,9***	5,6	***1,0***	3,9
20	***5,2***	4,3	***0,6***	1,1	***2,1***	1,0	***5,4***	5,9	***3,1***	3,9
35	***2,5***	1,9	***3,1***	2,8	***1,0***	1,4	***7,8***	6,3	***1,9***	2,1
45	***6,7***	4,6	***4,7***	4,6	***2,7***	2,4	***5,4***	4,3	***2,4***	2,7

Tableau III-13: % d'écart relatif sur les quatre vitesses calculées lors des expériences sur la force ionique en comparaison des % d'écart relatif obtenus lors des expériences de reproductibilité (valeurs en italique et en gras).

Le tableau III-13 montre que les écarts relatifs obtenus sur les expériences portant sur l'étude de la force ionique sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus lors du test de reproductibilité des manipulations. Ceci implique que la différence de vitesse de dissolution aux différentes forces ioniques n'est pas significative par rapport aux différences de cinétiques obtenus sur trois expériences conduites dans les mêmes conditions.

Ainsi, nous pouvons conclure que la force ionique du milieu, au moins aux concentrations rencontrées de façon générale dans l'atmosphère, ne joue pas de façon significative sur les vitesses et les allures de dissolution de l'aérosol en phase aqueuse en comparaison à l'influence du pH. La prise en compte de ce paramètre n'est par conséquent pas essentielle à l'élaboration d'un schéma mécanistique et cinétique de la solubilisation des aérosols en phase aqueuse atmosphérique.

III.3.2 Influence de l'anion

Nous avons vu que nous utilisions principalement l'acide sulfurique pour constituer les solutions altérantes. Or les principaux acides rencontrés dans la phase aqueuse atmosphérique sont l'acide sulfurique, l'acide nitrique, les acides organiques et l'acide chlorhydrique (Galloway & Gaudry, 1984). Ces acides proviennent de la dissolution d'espèces gazeuses comme HNO_3 ou de leur oxydation en phase aqueuse comme SO_2 (Fuzzi, 1994). Par conséquent, il est nécessaire d'envisager l'influence du contre-anion sur la dissolution des différents types d'acides présents dans la goutte d'eau.

III.3.2.1 Conditions opératoires

Lim & Jickells (1990) a déjà mis en évidence que la dissolution des aérosols était indépendante du type d'acide selon que l'on utilise de l'acide sulfurique ou de l'acide acétique. Nous avons donc travaillé sur les deux autres types d'acides couramment rencontrés dans l'atmosphère, HNO_3 et HCl (Annexe 3, expériences n°4, 22, 23).

III.3.2.2 Résultats cinétiques

Les résultats obtenus sur les cinétiques de dissolution ne semblent pas montrer de variation de l'allure générale des courbes, ni de variation des vitesses maximales quelque soit le pH étudié (Annexe 10). Pour les courbes en cloche, les temps où sont atteints les maxima des vitesses semblent également rester constants d'une expérience à une autre. Les cas de Mn et Sr sont reportés à titre d'exemple en figure III-21.

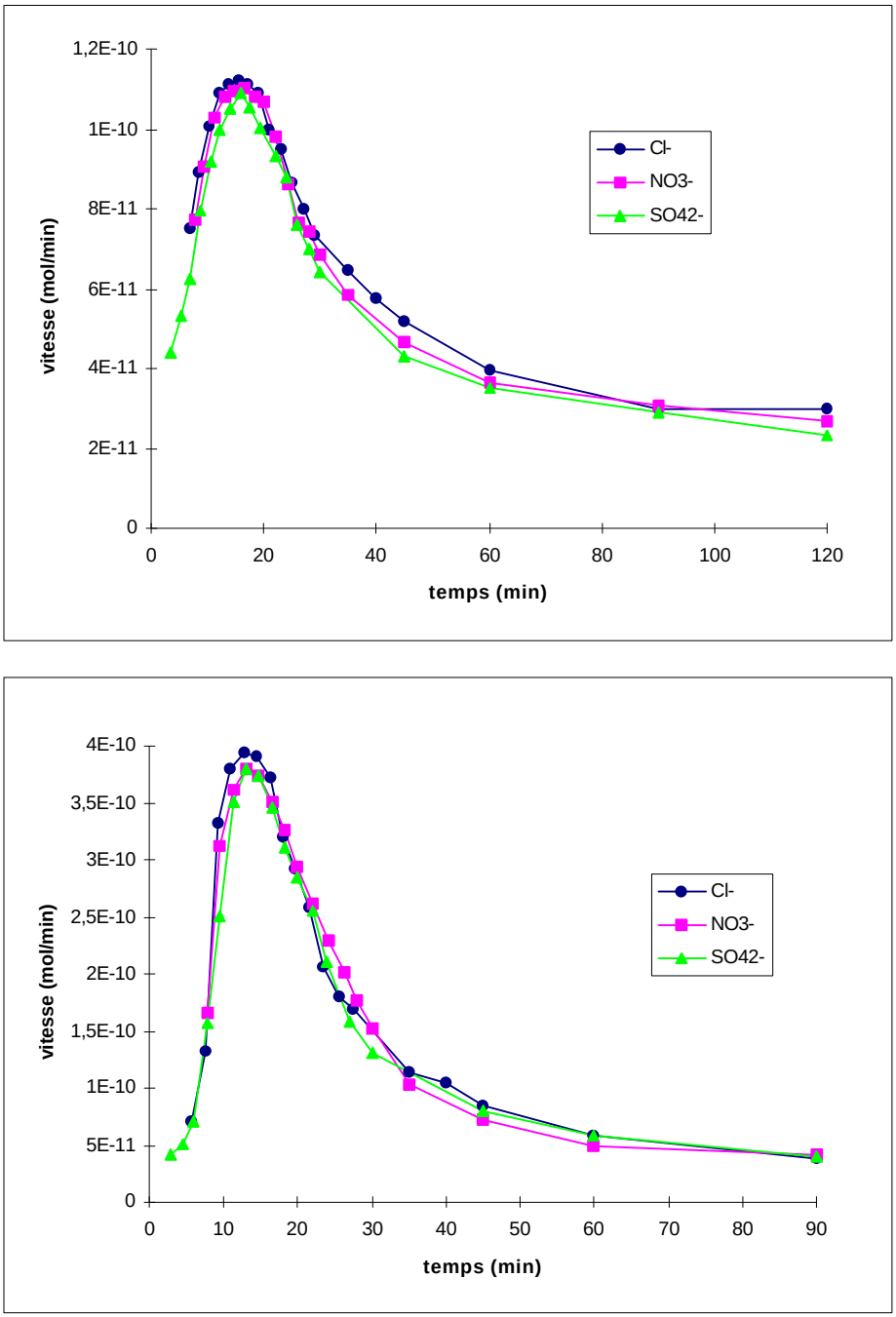


Figure III-21: Vitesses de dissolution de Mn (en haut) et de Sr (en bas) en fonction du temps pour les différents types d'anions libérés par la dissolution de l'acide en solution altérante à pH 4,7.

Comme dans le cas de la force ionique, nous avons comparé les écarts relatifs des vitesses de dissolution sur les trois expériences menées avec HCl, HNO_3 et H_2SO_4 avec ceux obtenus lors de l'étude de la reproductibilité des résultats (Tableau III-14).

Temps (min)	Al		Ba		Ca		Fe		K	
5,5	***7,7***	6,4	***10,5***	9,8	***11,7***	23,6	***5,7***	14,6	***12,7***	17,5
15	***4,9***	4,6	***14,6***	13,6	***6,5***	8,4	***9,0***	25,7	***2,3***	14,6
20	***12,5***	11,6	***12,1***	9,5	***2,2***	16,5	***8,8***	7,4	***5,2***	21,3
35	***8,3***	5,6	***2,2***	4,5	***2,8***	7,4	***12,0***	32,3	***2,5***	8,7
45	***7,8***	9,5	***1,2***	3,6	***3,4***	13,2	***9,4***	14,6	***6,7***	7,6
60	***7,8***	3,4	***3,7***	2,5	***8,7***	17,6	***12,3***	16,8	***12,8***	8,2
90	***8,0***	7,5	***13,5***	7,8	***13,4***	21,2	***12,9***	18,4	***8,1***	16,9

Temps (min)	Mg		Mn		Na		Si		Sr	
5,5	***10,8***	11,2	***0,6***	2,3	***5,6***	6,5	***3,9***	19,6	***14,2***	12,8
15	***1,2***	5,6	***4,0***	8,6	***4,1***	7,3	***6,9***	23,6	***1,0***	1,8
20	***0,6***	7,6	***2,1***	7,5	***8,2***	67,2	***5,4***	15,3	***3,1***	2,3
35	***3,1***	4,8	***1,0***	9,2	***9,3***	8,6	***7,8***	12,3	***1,9***	5,4
45	***4,7***	7,4	***2,7***	10,2	***9,9***	4,9	***5,4***	18,3	***2,4***	3,0
60	***12,9***	9,2	***5,5***	7,8	***15,6***	8,6	***8,6***	31,6	***5,6***	4,9
90	***9,9***	16,4	***7,4***	9,2	***14,4***	12,1	***13,0***	27,5	***13,6***	10,8

Tableau III-14: % d'écart relatif sur les trois vitesses calculées lors des expériences sur l'effet du type d'acide en comparaison des % d'écart relatif obtenus lors des expériences de reproductibilité (valeurs en italique).

Le tableau III-14 montre que les valeurs d'écarts relatifs obtenues sont souvent supérieures à celles correspondant à la reproductibilité des expériences. Il semble donc que le type d'acide utilisé peut avoir un effet sur les vitesses de dissolution. Ceci signifie donc que la différence obtenue sur les cinétiques de dissolution pour les différents types d'acide est significative.

Pour voir quelle pouvait être l'effet de l'acide sur la vitesse de dissolution, j'ai émis l'hypothèse qu'en début de la réaction, et pour des courbes monotones (Al, Cu, Fe, Na et Si), la réaction était d'ordre 1 (nous développerons cette notion dans le chapitre IV). On peut alors définir pour chacun des acides une constante de vitesse de dissolution de X, k_a, tel que:

$$v = k_a[X]$$

E. III-8

d'où

$$v = v_0 e^{-k_a t}$$

E. III-9

Il apparaît sur la figure III-22 que lnv = f(pH) donne des résultats qui peuvent être considérés comme linéaires, ce qui confirme bien l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 en début d'expérience. On peut ainsi obtenir les valeurs de v_0 et k_a pour les premières minutes d'expérience pour les éléments avec des cinétiques monotones.

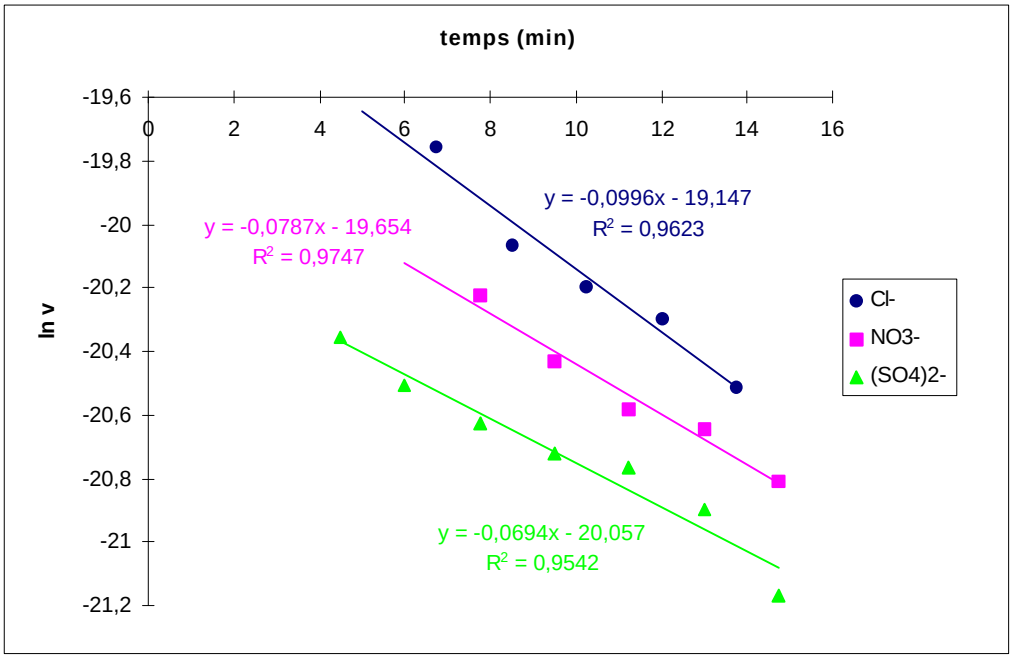


Figure III-22: Evolution de ln v en fonction du temps de dissolution dans le cas de Si

Les valeurs trouvées pour k_a sont reportées dans le tableau III-15.

	Al	**Cu**	**Fe**	**Na**	**Si**
HCl	0,022	0,0954	0,5001	0,1256	0,0996
HNO_3	0,029	0,0845	0,4222	0,1316	0,0787
H_2SO_4	0,034	0,0725	0,3365	0,1171	0,0694

Tableau III-15: Valeurs de k_a selon le type d'acide utilisé pour les différents éléments étudiés.

Au regard des constantes de vitesse obtenues, deux types de comportement vis à vis de l'influence de l'anion utilisé sont observables:

1. Les valeurs de k_a sont proches pour tous les acides. La cinétique de dissolution est indépendante au type d'acide utilisé (à 10% près). C'est le cas de Na.
2. Les valeurs de k_a décroissent de HCl à HNO_3 et à H_2SO_4, c'est le cas de Al, Cu, Fe et Si.

Lorsqu'il intervient, l'effet des ions est dépendant du type d'acide et s'avère toujours plus prononcé dans le cas de l'acide sulfurique. On peut imaginer que cette dépendance provient de la nature complexante des anions issus des acides, comme cela a été mis en évidence par les travaux portant sur l'altération des roches par les eaux de surface (cf. §.I.2.5.). En effet, les complexants présents en phase aqueuse peuvent avoir un effet inhibiteur sur la dissolution du fait que le complexe se formant entre l'anion et l'élément présent à l'interface entre le minéral et la solution est très long a se détacher (Biber, et al., 1994).
Les valeurs de constante de stabilité[3] β trouvées dans la littérature (Sillen & Martell, 1964) semblent confirmer cette supposition. En effet, pour Na dont la solubilité semble indifférente au type d'acide, les valeurs de logβ sont 0,78; 0,59 et 0,70 respectivement pour sa

[3] Pour une réaction de complexation équilibrée: $mM+nL \Leftrightarrow M_mL_n$, la constante de stabilité est alors $\beta_{nm}=[M_mL_n]/[M]^m.[L]^n$.

complexation par Cl^-, NO_3^- et SO_4^{2-}. En revanche, les logβ des complexes de ces anions avec Fe^{3+} augmentent respectivement de 0,48 à 1 puis 3,02, ce qui va dans le même sens que la diminution de la solubilité de cet élément. Ainsi, moins les complexes sont stables, plus il semble que la libération en solution de l'élément complexé soit augmentée. Cependant, toutes les valeurs de β n'étant pas disponibles en milieu aqueux acide, nous ne pouvons conclure sur cette hypothèse pour tous les éléments étudiés.

Ces résultats mettent en évidence un rôle sur la dissolution de l'anion du fait de sa nature complexante. Ceci peut expliquer pourquoi Lim & Jickells (1990) n'a pas mis en évidence l'influence du type d'acide sur la dissolution par l'acide sulfurique et l'acide acétique puisque les deux contre anions de ces acides ont des capacités complexantes assez fortes à la différences de NO_3^- et Cl^-. De plus, ces conclusions sur le rôle des propriétés complexantes du contre anion sont en accord avec les travaux menés sur l'altération des roches par les eaux de surface. Toutefois, il apparaît sur nos résultats que le pouvoir complexant des anions a un impact beaucoup moins marqué sur les cinétiques de dissolution que le pH ou le degré de solubilisation, dans les gammes rencontrées dans les nuages.

III.4 Cycles d'évapocondensation

Les cycles d'évapocondensation dans les nuages étant reconnus comme pouvant jouer un rôle majeur sur l'altération de l'aérosol dans l'atmosphère (Andreae, et al., 1986), j'ai tenté de simuler ce phénomène dans le but de voir l'importance de chacun des facteurs d'influence mis en évidence au niveau atmosphérique.

III.4.1 Protocole expérimental

III.4.1.1 Simulation des cycles d'évapocondensation nuageux

Les aérosols utilisés pour cette expérience, les loess et les cendres volantes de Porcheville (FAP), ont subi des cycles artificiels d'évapocondensation menés grâce à un réacteur d'évaporation. Ces simulations consistent dans un premier temps à reproduire la condensation de l'eau nuageuse sur les particules d'aérosols. La condensation est simulée en mélangeant les aérosols avec de l'eau MilliQ acidifiée afin de reproduire la dissolution concomitante des gaz acides dans l'atmosphère. Ce mélange est ensuite placé dans le réacteur d'évaporation présenté en figure III-23.

Le réacteur d'évaporation est une adaptation du réacteur de dissolution. L'échantillon qui se trouve dans la cellule d'évaporation est soumis à un débit constant d'azote. Le flux d'azote est réchauffé par le passage de la tuyauterie dans un bain-marie et filtré avec un filtre 0,2µm afin d'éviter une contamination des échantillons par d'éventuelles impuretés présentes dans le gaz. Le barbotage induit par le passage de N_2 dans le chambre d'évaporation permet de maintenir les particules en suspension et d'évaporer l'eau. Le débit d'azote est maintenu jusqu'à l'évaporation complète de la phase liquide. Les aérosols secs sont récupérés sur le support en Téflon qui sert de base à la chambre d'évaporation. Ils peuvent alors soit subir une expérience de dissolution, soit être utilisés pour un nouveau cycle d'évapocondensation.

Un compromis doit être fait entre la quantité de mélange à évaporer, qui est dépendante de la taille de la cellule, et la quantité de particules devant être disponibles pour les expériences de dissolution. J'ai choisi de traiter 1 g de particules en première évaporation avec une charge

particulaire de 43,6 g/L. Le temps d'évaporation nécessaire s'étend de 2 à 10 h selon la quantité de mélange particule/eau à évaporer.

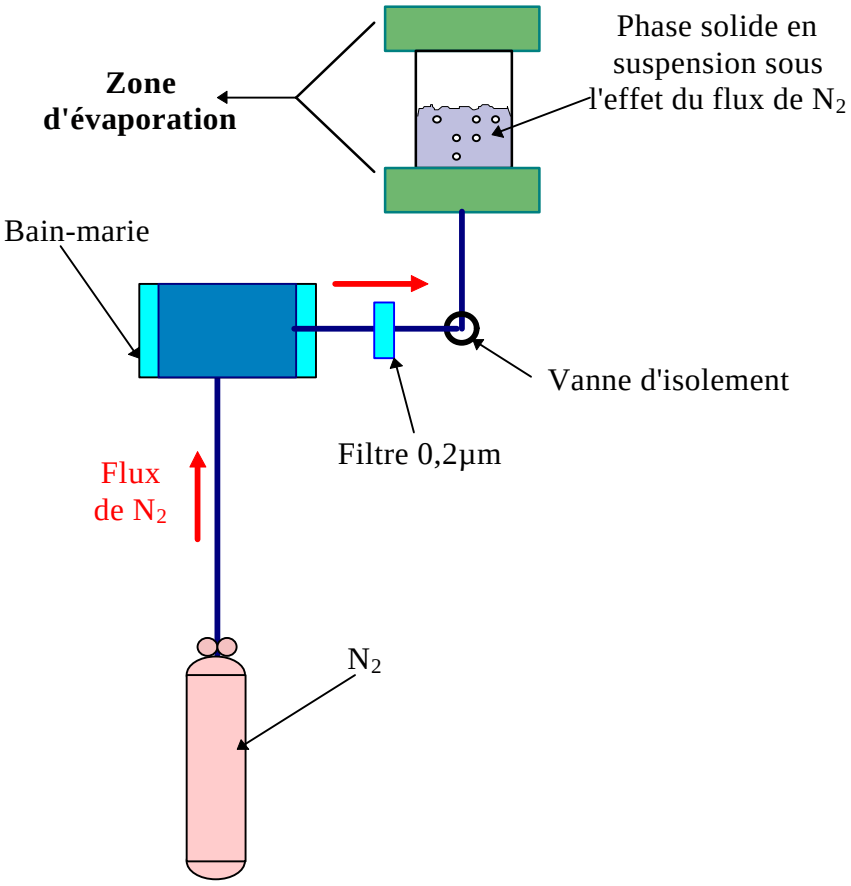


Figure III-23: Schéma du réacteur d'évaporation

Trois séries de simulations de cycles d'évapocondensation ont été menées:

- La première correspond à l'altération de loess du Cap Vert par trois cycles successifs avec de l'eau MilliQ acidifiée à pH 4,7 avec H_2SO_4 (Annexe 3, expériences n° 24 à 26).
- La seconde série consiste en une première condensation/évaporation pour du loess dans de l'eau MilliQ acidifiée avec 0,3 mol.L^{-1} de HCl (pH = 0,5). Ce faible pH a été choisi selon les résultats des dosages en retour (cf. §.III.2.3.5) afin de contrebalancer l'éventuelle libération d'agents minéraux neutralisant provenant de la dissolution du loess, de telle sorte que la capacité neutralisante du loess soit totalement compensée. Ce cycle acide est suivi par deux altérations à pH 4,7 selon le même protocole que pour la première série (Annexe 3, expériences n°27 à 29).
- La troisième série est une altération à pH 4,7 en acide sulfurique appliquée aux cendres volantes de Porcheville (Annexe 3, expérience n°30).

Le tableau III-16 résume l'ensemble des étapes du protocole opératoire pour chaque série de manipulations.

	Types d'aérosol		1ier cycle	2nd cycle	3ième cycle
Série 1	Loess	pH de la solution utilisée pour condenser	4,7	4,7	4,7
		quantité de particules	1.2 g	450 mg	200 mg
Série 2	Loess	pH de la solution utilisée pour condenser	0,5	4,7	4,7
		quantité de particules	1g	500 mg	200 mg
Série 3	FAP	pH de la solution utilisée pour condenser	4,7		
		quantité de particules	100 mg		

Tableau III-16: Récapitulatif des conditions expérimentales de la simulation de l'altération des aérosols durant les cycles d'évapocondensation.

Nous avons vu (cf. §.III.2.2) que les loess du Cap Vert possédaient une certaine capacité neutralisante. Il est donc fortement probable que la dissolution des loess dans de l'eau MilliQ acidifiée à pH 4,7 par H_2SO_4 entraîne une libération de bases qui va modifier le pH. Il s'ensuivra une étape de condensation à un pH différent du pH initial de la solution utilisée pour condenser. Le pH de cette étape de condensation n'a pu être mesuré directement puisque nous risquions de contaminer l'échantillon avec l'électrode de pH.

Pour suivre l'évolution du pH, nous avons cependant effectué la mesure du pH dans les conditions de la simulation de la phase de condensation, soit 1,2 g de loess dans de l'acide sulfurique à pH 4,7 sous flux d'azote. Dès les dix premières minutes de mise en contact, le pH n'évolue plus que très lentement sur 24 h et sa valeur reste autour de pH 7. On peut donc considérer que l'altération des loess menée sous simulation d'évapocondensation avec une solution initialement à pH 4,7 est en fait réalisée à pH 7, et représente donc une eau nuageuse dont le pH est contrôlé par la dissolution de l'aérosol. De plus, nous avons mené également des mesures de pH de la phase aqueuse de condensation avec des loess évapocondensés 1 et 2 fois. On constate dans les deux cas que le pH mesuré est de 7. Dans la suite de ce travail, nous parlerons donc de conditions non acides pour cette simulation.

Pour ce qui est de l'évapocondensation conduite à partir d'une solution à pH 0,5, nous n'avons pas choisi ce pH aléatoirement. Par rapport aux conditions non acides rencontrées dans les expériences précédentes, nous voulions nous placer dans des conditions où la dissolution du loess n'entraînait pas de modification du pH, c'est à dire dans des conditions où la capacité neutralisante du loess serait compensée par les protons présents en solution. Or, nous avons vu précédemment (cf. §.III.2.2) que 25ml d'acide à $[H^+]$= 0,3M permettait de compenser la capacité neutralisante de 1g de loess. Nous avons donc choisi de conduire l'évaporation du loess à cette concentration en acide, soit à pH 0,5. La valeur du pH a été mesurée secondairement sous flux d'azote lors de la mise en contact du loess original avec l'eau acidifiée à pH 0,5 et, comme prévu, nous avons constaté que le pH n'évoluait pas. A ce pH, toutes les espèces basiques libérés en solution sont neutralisés et les conditions de l'évapocondensation sont des conditions acides. Notons que pH 0,5 est un pH très acide par rapport au pH couramment mesurés dans les gouttes d'eau nuageuses. Toutefois, ce pH a déjà été observé en réalité dans des nuage en zone polluée (Daum, et al., 1984).

Les loess altérés à pH 0,5 ont donc perdu toutes les espèces alcalines qui pouvaient jouer sur le pH. Du fait du très bas pH d'évaporation, aucune autre forme basique n'a pu se former lors de l'évaporation, la capacité neutralisante des loess altéré à pH 0,5 est donc nulle et il n'est plus nécessaire de la compenser pour travailler en conditions acides. C'est pourquoi, la deuxième et la troisième simulation d'évapocondensation de ces loess altérés à pH 0,5 ont été faite à pH 4,7. La mesure secondaire du pH par mise en contact des loess altérés avec de l'eau à pH 4,7

sous flux d'azote a donné des valeurs de pH de 2,7. Ces résultats montrent que les loess lors du premier cycle d'évapocondensation, outre de perdre leur capacité neutralisante, se sont enrichis en un certain nombre d'agents acidifiants.

Ainsi, on simule dans ces conditions un système nuageux où le pH de la goutte est contrôlé par la solubilisation d'acides à partir de la phase gazeuse, et on parlera donc dans la suite d'évapocondensation en milieu acide.

De la même façon, l'étape de condensation des cendres volantes FAP a été effectuée avec une solution initialement à pH 4,7. Or nous avons vu précédemment que ces particules possédaient une certaine capacité à acidifier le pH de la phase aqueuse (cf. § III.2.2). Nous avons donc mesuré le pH de l'eau acidifiée à pH 4,7 en présence de 1g de FAP sous flux d'azote, parallèlement à la simulation d'évapocondensation. Nous avons trouvé pH=2 ce qui nous permet de conclure que la simulation de l'évapocondensation des cendres volantes se passe en pH acide, où le pH est contrôlé cette fois par la solubilisation de l'aérosol. On ne peut donc apparenter cette simulation à un système nuageux acide puisque ce n'est pas l'atmosphère alentour qui contrôle le pH mais la dissolution de l'aérosol lui-même.

Par conséquent, les simulations de cycles nuageux conduites sur les loess dans ce travail sont de deux ordres: la simulation du passage de l'aérosol dans un nuage de zone propre (simulation en condition non acide) et un nuage de zone fortement polluée ou encore d'un brouillard (simulation en condition acide). Pour ce qui est des FAP, nous pouvons considérer que nous nous trouvons dans un milieu propre qui va être contaminé par les particules elles-mêmes.
On peut ainsi distinguer:

- Les loess évapocondensés à pH 7, les loess secondairement et troisièmement évapocondensés à pH 2,7 et les FAP évapocondensés à pH 2 dont les conditions d'évapocondensation sont définies par leur capacité à modifier le pH.
- Les loess évapocondensés à pH 0,5 dont la simulation du cycle nuageux est régie par les conditions extérieures fixées.

III.4.1.2 Conditions expérimentales

Ces aérosols ainsi altérés sont utilisés pour mener des expériences de dissolution (Annexe 3, expérience n° 24 à 30). Le suivi du pH a également été mené via des expériences conduites en parallèle des expériences de dissolution permettant d'obtenir les cinétiques de dissolution.

L'ensemble du protocole de simulation d'évapocondensation et des expériences de dissolution est résumé dans la figure III-24.

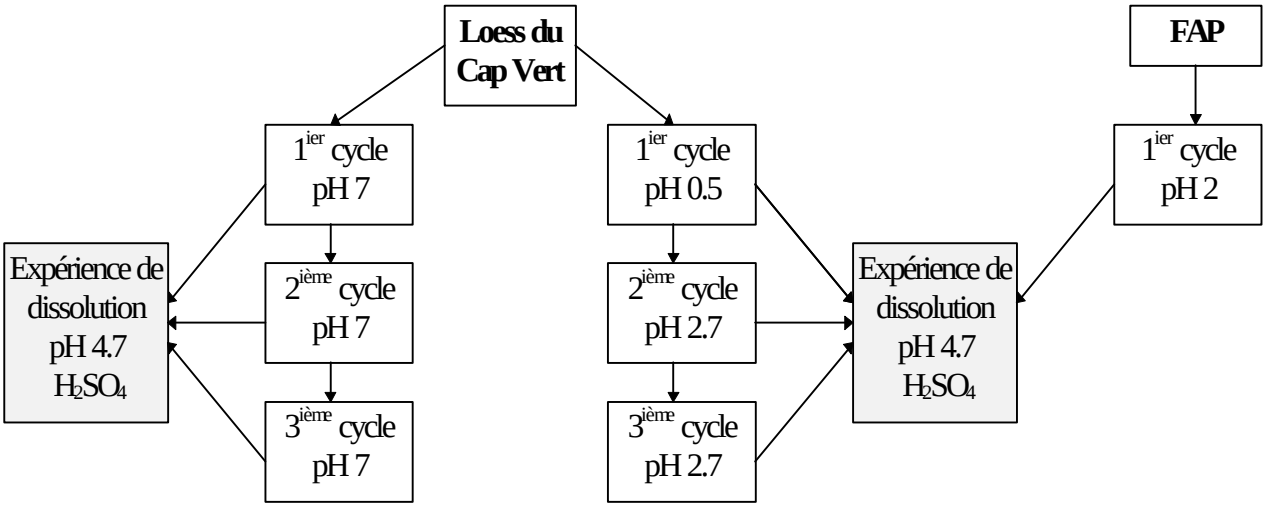


Figure III-24: Schéma récapitulatif du déroulement des simulations d'évapocondensation et des expériences de dissolution menées à partir des aérosols évapocondensés.

III.4.2 Résultats

III.4.2.1 Résultats cinétiques

Les figures III-25 et III-26 présentent les cinétiques de dissolution obtenues respectivement pour le sodium et le calcium dans le cas des loess du Cap Vert évapocondensés à pH 7 et pour le fer et le manganèse dans le cas des cendres volantes de Porcheville évapocondensées à pH 2. On voit sur ces figures, que ce soit pour le calcium qui a une dissolution en cloche ou pour le sodium, le fer et le manganèse qui ont des dissolutions monotones que l'allure des courbes de dissolution n'est pas affectée par les cycles d'évapocondensation. Ces résultats sont identiques pour tous le autres éléments étudiés que ce soit pour les loess ou pour les FAP (Annexes 11, 12 et 13).

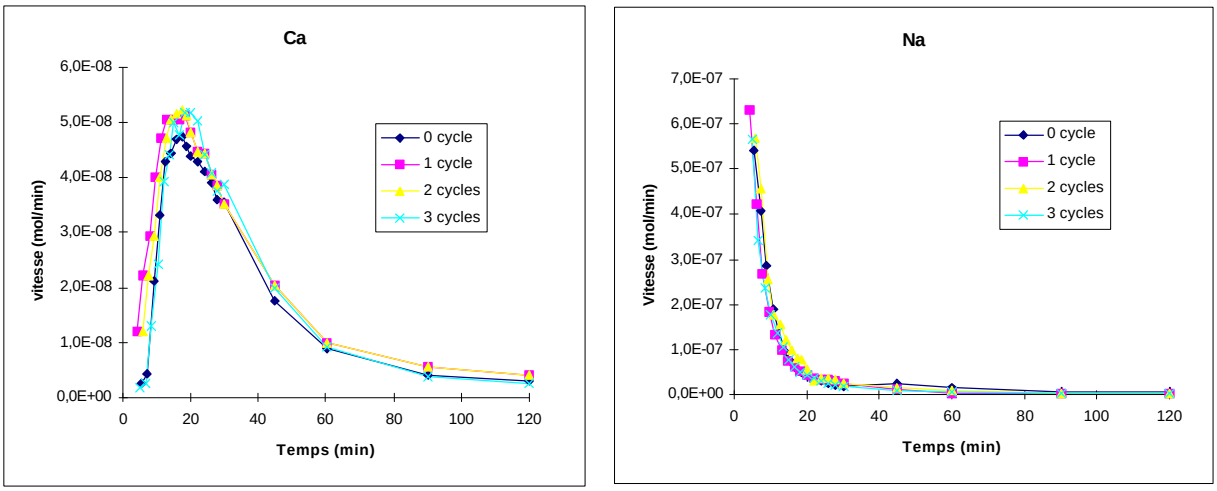


Figure III-25: Courbes de dissolution de Ca et de Na dans le cas des loess du Cap Vert ayant subit de 0 à 3 cycles d'évapocondensation à pH 7.

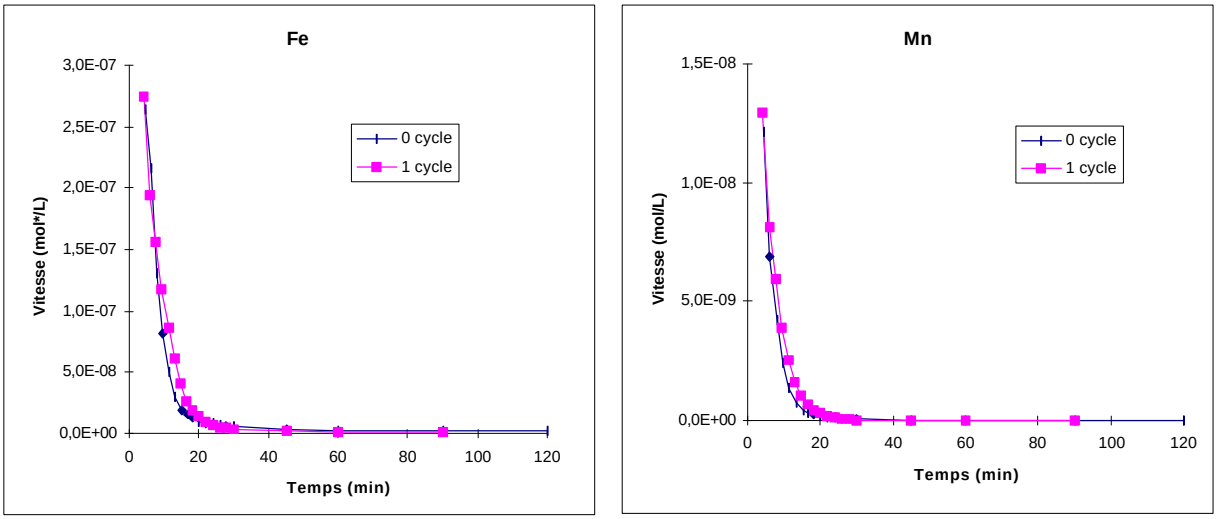


Figure III-26: Courbes de dissolution de Fe et Mn dans les cas des cendres volantes de Porcheville ayant subit ou non un cycle d'évapocondensation à pH 2.

On remarque, par contre, des modifications dans les cinétiques de dissolution de Ca puisque les vitesses maximales ne sont pas atteintes toujours au même temps dans le cas des courbes en cloche (Figure III-27), les maxima de vitesses apparaissant légèrement plus tôt pour des loess évapocondensés que pour des loess originaux. Il semble que ces maxima de vitesses soient légèrement supérieurs pour les loess évapocondensés, mais restent toujours du même ordre quelque soit le nombre de cycles subis par les aérosols. Ces observations sont aussi valables pour K, Mg, et Mn (Annexe 11 et figure III-27). Par contre Ba et Sr qui ont aussi une dissolution en cloche semblent présenter toujours les maxima de vitesse au même temps et sans apparente augmentation des maxima quelque soit le nombre de cycles d'évapocondensation (Annexe 11 et figure III-27).

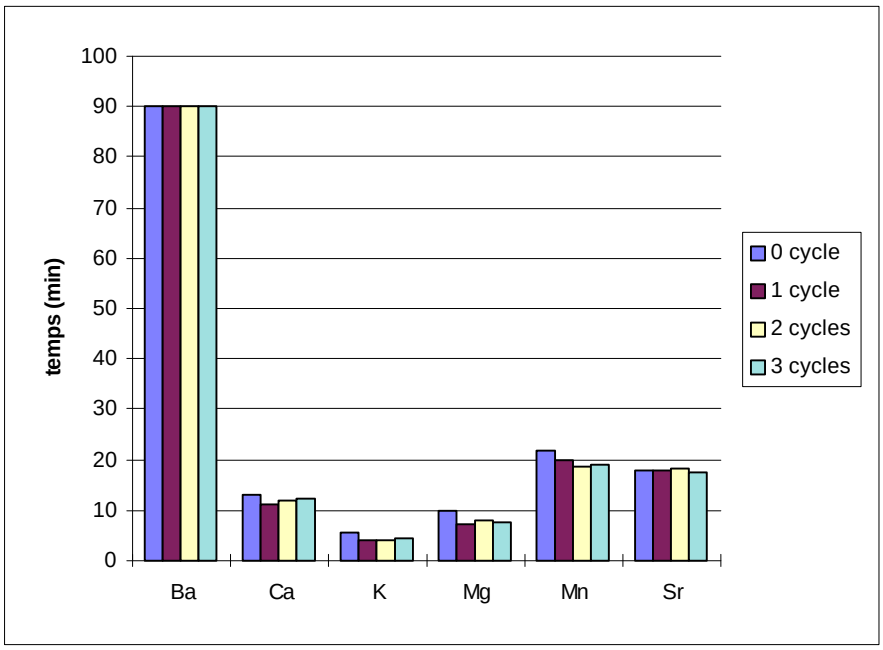


Figure III-27: Temps pour atteindre des vitesses maximum de dissolution pour les éléments issus des loess du Cap Vert présentant des dissolutions en cloche en fonction du nombre de cycles d'évapocondensation à pH 7.

Pour Na, on constate qu'il n'y a ni augmentation des vitesses, ni décalage dans le temps. Notons sur la figure III-26, que si la première vitesse de dissolution mesurée après un cycle d'évapocondensation semble plus importante, c'est simplement parce que le premier prélèvement a été fait plus tôt (4 min) que dans les autres expériences (5.5 min). Ces observations sont les mêmes pour d'autres éléments présentant des courbes monotones, soit Al et Fe (Annexe 11). Au contraire le silicium qui a aussi une cinétique de dissolution monotone a des vitesses qui semblent être légèrement augmentées avec un cycle d'évapocondensation, mais qui restent ensuite les mêmes pour le deuxième et le troisième cycle (Annexe 11).

Pour les cendres volantes (FAP), les valeurs de vitesse de Fe et Mn ne semblent pas affectées par les cycles d'évapocondensation, ce qui est aussi observé pour les autres éléments (Annexe 13).

La troisième série d'expériences, menée pour étudier l'influence des cycles d'évapocondensation en conditions acides sur les loess, donne des résultats très différents des précédents. A nouveau, seuls deux cas typiques illustrant les cinétiques en cloche et monotones (Na et Ca) sont reportés en figure III-28, les résultats étant comparables pour les autres éléments (Annexe 12).

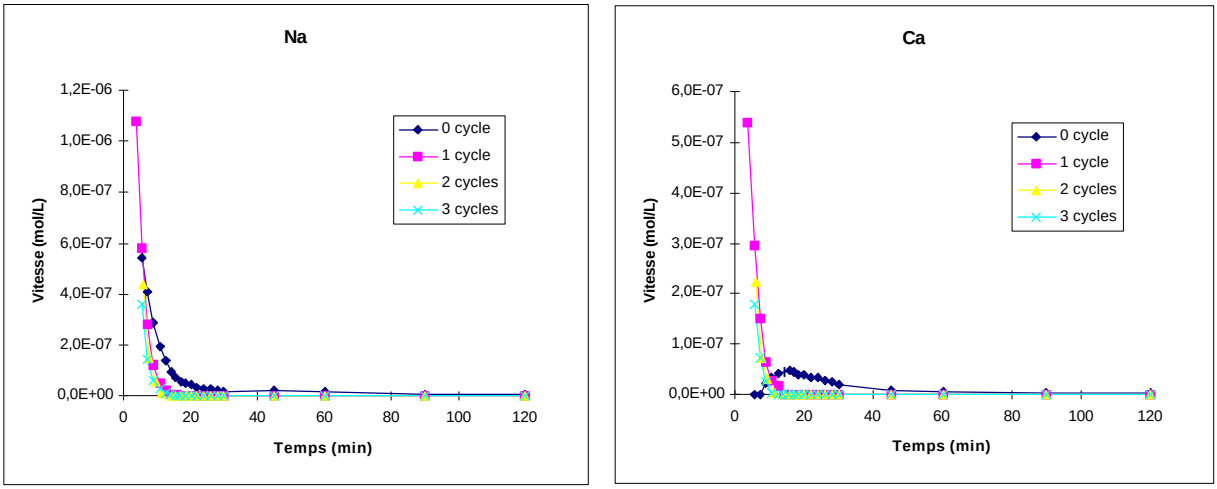


Figure III-28: Courbes de dissolution de Na et Ca issus du loess du Cap Vert après 0 cycle, 1 cycle à pH 0.5 et 2 et 3 cycles d'évapocondensation à pH 4,7.

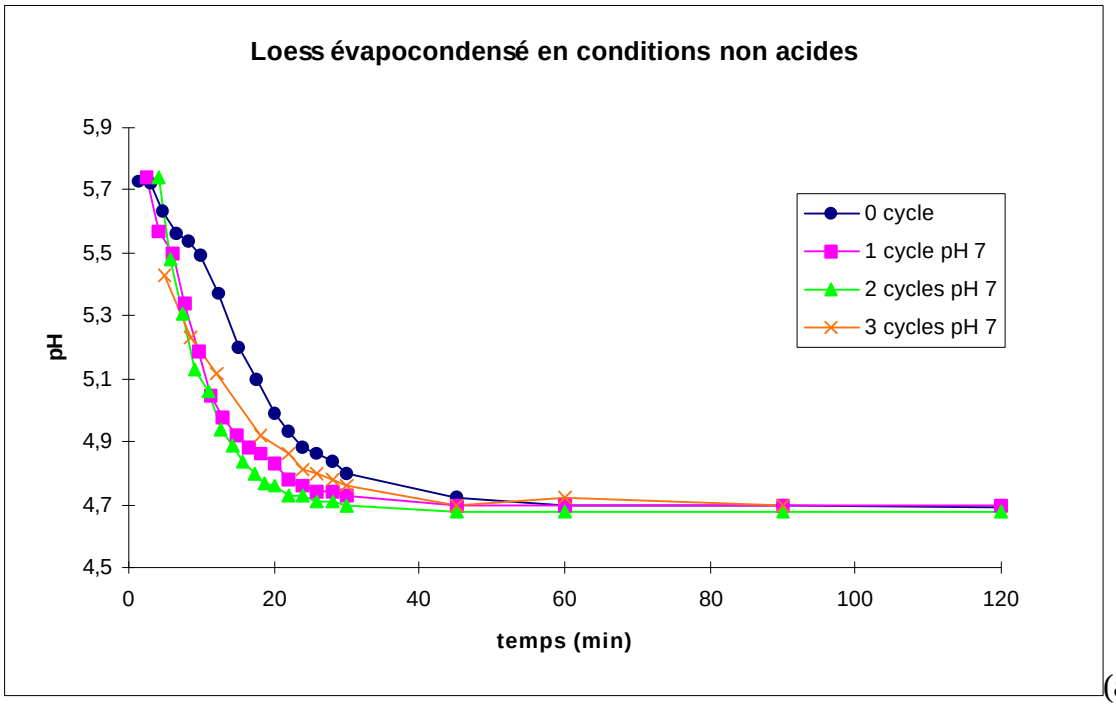
Pour les éléments avec des cinétiques en cloche (Ca), quand le loess subit un cycle à bas pH, les cinétiques de dissolution en cloche disparaissent et les vitesses augmentent significativement surtout pour le premier cycle quelque soit l'élément considéré.
Pour les dissolutions monotones (Na), les vitesses augmentent significativement pour tous les éléments après un cycle acide, mais reviennent à des valeurs plus proches des valeurs initiales pour le deuxième et troisième cycle à pH 4,7.

Finalement, il apparaît que l'effet des cycles d'évapocondensation sur la dissolution ne soit clairement visible que pour des loess évapocondensés en milieu acide. Nous avons vu précédemment que ces loess avaient perdu leur capacité neutralisante et avaient aussi acquis une capacité acidifiante. Il semble donc logique de penser que l'augmentation des vitesses de dissolution observée dépend des variations de pH au cours des expériences de dissolution. Toutefois, il semble qu'il y ait également une légère augmentation des vitesses de dissolution

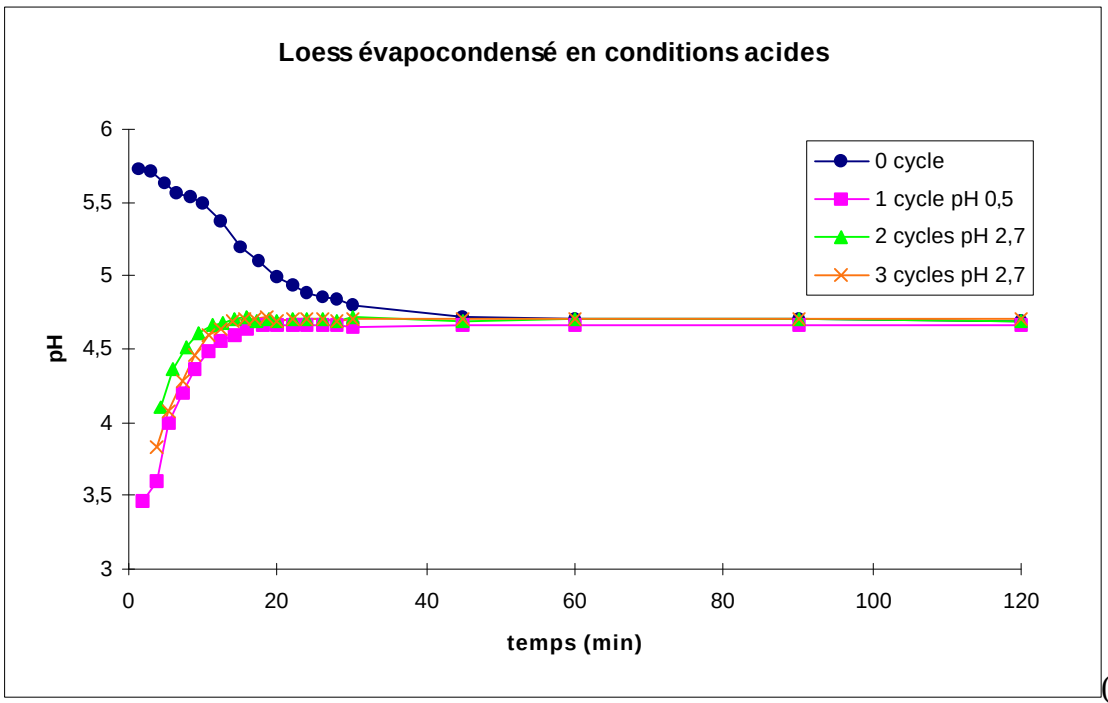
des loess évapocondensés en milieu non acide. Il est donc nécessaire de vérifier une éventuelle modification de la capacité de ces loess à modifier le pH.

III.4.2.2 Les variations de pH

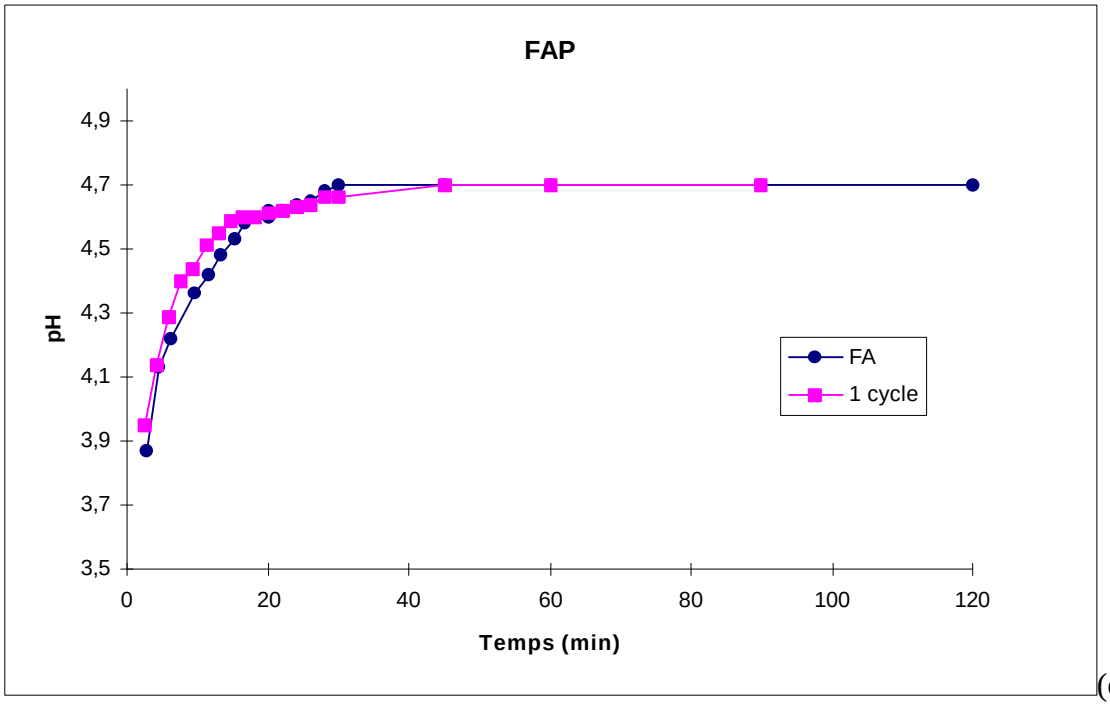
Nous avons suivi les variations de pH pour chacune des expériences de dissolution. Les résultats des mesures de pH pendant les expériences de dissolution sont présentés en figure III-29.



(a)



(b)



(c)

Figure III-29: pH de la solution altérante au cours des expériences de dissolution menées sur les loess ayant subi des cycles d'évapocondensation à pH 7 (a) et sur ceux ayant subi un cycle à pH 0,5 puis à deux cycles à pH 2,7(b), ainsi que sur les cendres volantes de Porcheville à pH 2 (c).

Comme nous nous y attendions, les variations de pH observées en cours d'expérience de dissolution sur les loess altérés à pH 7 sont comparables à celles obtenues lors des expériences de dissolution des loess originaux. Elles présentent une augmentation de pH initial de l'ordre d'une unité comme pour les loess originaux, mais par contre le pH revient plus vite à sa valeur en entrée de réacteur. D'après ce que nous avons observé sur la relation entre le pH et les vitesses de dissolution, ceci peut expliquer l'augmentation des vitesses de dissolution observées après les cycles acides ainsi que la diminution des temps d'atteinte des maxima de vitesses.

Les FAP évapocondensées provoquent des variations de pH en cours d'expérience qui sont comparables avec celles causées par des FAP originaux, mais légèrement plus rapide comme c'est le cas pour les loess évapocondensés à pH 7. Toutefois, les cinétiques de dissolution ne semblent pas être influencées par cette légère modification des variations de pH en cours de manipulation.

Au contraire, pour les loess évapocondensés en milieu acide, les variations de pH sont très différentes de celles causées par l'ANC^{+} des loess originaux, mais sont identiques quelque soit le nombre de cycles acides subis par les particules. Les loess altérés à pH 0,5 ou pH 2,7 entraînent une acidification de la solution altérante en sortie de réacteur d'environ 1 unité de pH au début de la réaction de dissolution. Cependant, les vitesses de dissolution obtenues sur les loess évapocondensés après 2 ou 3 cycles à pH 2,7 sont inférieures à celles des particules évapocondensées à pH 0,5 (Figure III-28). On peut alors imaginer que ce n'est pas le pH qui a contrôlé ici la dissolution, mais l'état d'altération de la particule.

III.4.2.3 La solubilité cinétique

Avec les cendres volantes de Porcheville (Tableau III-17), les solubilités calculées avant et après un cycle d'évapocondensation sont les mêmes sauf pour l'aluminium et le strontium qui voient leurs solubilités augmenter respectivement de 28 et de 21%. Pour les cycles suivants, les valeurs de solubilité restent les mêmes que celles calculées pour le premier cycle. Ceci est en accord avec les observations faites sur les vitesses de dissolution qui ne sont pas modifiées par un cycle d'évapocondensation des particules.

On constate dans ce tableau que la majorité des éléments issus des fly-ash sont totalement solubles dans l'eau. Nous avons vu que ces cendres étaient principalement constituées de carbone graphite sur le quel sont adsorbés divers éléments (cf. §.II.2.3). On peut donc penser que les éléments solubles sont en fait des éléments adsorbés en surface des cendres qui sont totalement relargués lors du passage de l'eau pendant les expériences de dissolution. Ces cendres contiennent aussi une petite proportion de sphérules lisses et rugueuses (cf. §.III.2.3) qui sont constituées par des minéraux comme le quartz, la mulllite ou l'hématite pouvant libérer Al, Fe, ou Sr. Ces formes étant des oxydes ou des silicates, on comprend pourquoi les solubilités de ces éléments sont plus faibles.

	Al	**Ba**	**Ca**	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Sr**
0 cycle	42.9	99	100	38.3	100	100	97	100	61.0
1^{ier} cycle	54.9	99	100	38.2	100	100	97	100	74.3
2^{ième} cycle	54.6	99	100	38.3	100	100	97	100	74.3
3^{ième} cycle	54.8	99	100	38.3	100	100	97	100	74.2

Tableau III-17: Degré de solubilisation (%) des éléments issus des FAP quand les cycles d'évapocondensation se succèdent.

On constate que la majorité des éléments issus des fly-ash sont totalement solubles dans l'eau. Nous avons vu que ces cendres étaient principalement constituées de carbone graphite sur le quel sont adsorbés divers éléments (cf. §.II.2.3). On peut donc penser que les éléments solubles sont en fait des éléments adsorbés en surface des cendres qui sont totalement relargués lors du passage de l'eau pendant les expériences de dissolution. Ces cendres contiennent aussi une petite proportion de sphérules lisses et rugueuses (cf. §.III.2.3) qui sont constituées par des minéraux comme le quartz, la mulllite ou l'hématite pouvant libérer Al, Fe, ou Sr. Ces formes étant des oxydes ou des silicates, on comprend pourquoi les solubilités de ces éléments sont plus faibles.

La solubilité cinétique élémentaire des loess après un cycle d'évapocondensation par de l'eau à pH 7 ou 0,5 est reportée dans le tableau III-18.

	Al	**Ba**	**Ca**	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Si**	**Sr**
0 cycle	0.1	0.5	8.1	0.04	46	6.1	2.0	88	1.3	30
1 cycle 7	0.1	0.5	12	0.04	61	9.0	2.8	92	1.5	38
1 cycle 0.5	22	20	21	28	70	42	85	89	0.4	100

Tableau III-18: Degré de solubilisation (en %) après 120 min de dissolution pour des loess originaux, des loess ayant subit un cycle d'évapocondensation à pH 7 et des loess ayant subit un cycle d'évapocondensation à pH 0,5.

Les résultats montrent que la solubilité des éléments issus des loess est toujours plus faible que celle des éléments issus des cendres volantes. Ceci confirme ce que plusieurs études avaient déjà mis en évident: les aérosols crustaux sont moins solubles que les aérosols anthropiques (Colin, et al., 1990; Jickells, et al., 1992). Ceci est probablement dû, comme nous l'avons vu dans le chapitre I, aux types de liaisons liant les éléments entre eux en phase solide (Jickells, et al., 1992; Chester, et al., 1993). D'après ce que nous venons de rappeler sur la structure des cendres volantes et d'après ce que nous savons sur celles des loess, constitués principalement de minéraux où les éléments sont donc fortement liés (cf. §.III.2.2), ceci est aussi confirmé.

Le tableau III-18 met en évidence une augmentation de la solubilité cinétique uniquement pour certains éléments après une altération par évapocondensation à pH 7. C'est le cas de Ca, K, Mg, Mn, Si et Sr. Cette augmentation est la plus faible pour Si (18%) et la plus forte pour Ca (55%). Ces éléments sont ceux qui ont des cinétiques de dissolution perturbées par les cycles d'évapocondensation. Par contre, la solubilité de Al, Fe, Ba, et Na est insensible au traitement opéré.

En ce qui concerne les loess évapocondensés en conditions acides, une nette augmentation de la solubilité de tous les éléments est observée, allant de 52% (K) à 700 fois (Fe). De plus l'augmentation de solubilité due au cycle à pH 0,5 est presque toujours largement supérieure à celle due au cycle à pH 4,7, Si et Na faisant exception.

Le tableau III-19 donne les solubilités cinétiques calculées après dissolution des loess dans les expériences de la série 3. Seuls les résultats avec un premier cycle à pH 0,5 sont reportés dans ce tableau, car dans le cas de cycles successifs à pH 7, on n'observe pas de différence de solubilité significative entre les différents cycles.

	Al	**Ba**	**Ca**	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Si**	**Sr**
0 cycle	0,1	0,5	8,1	0,04	46	6,1	2,0	88	1,3	30
1^{ier} cycle 0,5	22	20	21	28	70	42	85	89	0,4	100
2^{ième} cycle 2,7	6,2	4,7	6,7	5,6	26,8	14,4	26,7	26,8	0,4	26,4
3^{ième} cycle 2,7	4,5	4,5	5,6	6,1	24,9	14,1	24,8	23,8	0,4	27,3

Tableau III-19: Degré de solubilisation (%) au cours d'une expérience où les cycles d'évapocondensation se succèdent.

Il apparaît que la très forte augmentation de solubilité cinétique entraînée par la condensation puis l'évaporation d'eau à pH 0,5 est perdue après passage des loess une deuxième et troisième fois en phase aqueuse à pH 4,7. On remarque toutefois que les valeurs de solubilité pour ces cycles sont tout de même supérieures à celles des loess originaux.

III.4.3 Interprétations des résultats sur l'intervention des cycles d'évapocondensation sur la dissolution

Nous avons vu dans le premier chapitre (cf. §.I.2.3) que plusieurs auteurs indiquent que la fraction soluble des aérosols augmente durant leur transport (Zhuang, et al., 1992; Guieu & Thomas, 1996) et en particulier après un cycle nuageux (Gieray, et al., 1997). L'augmentation de solubilité que nous avons observée sur les loess après la simulation de cycle d'évapocondensation est en accord avec ces auteurs.
Cette augmentation de solubilité est attribuée à la perturbation de la structure minéralogique des particules, puisque les éléments dissous pendant la condensation précipitent sous des

formes minérales probablement différentes lors de l'évaporation (Spokes, et al., 1994). Nous observons une modification de la capacité neutralisante totale des particules dans le cas des loess évapocondensés en milieu acide, ce qui s'accorde avec l'idée d'une précipitation des espèces sous une autre forme minéralogique que celle contenue initialement dans la particule. De plus, les modifications de solubilité avec les cycles d'évapocondensation étant dépendantes de l'élément, on peut aussi penser au rôle de la structure minéralogique des particules pour expliquer leur dissolution.

Toutefois, il apparaît dans le cas des FAP que les cinétiques et les solubilités des éléments issus de ces particules n'étant pas modifiées, on a tout lieu de croire que les particules n'ont pas subit d'altération majeure suite à la simulation d'évapocondensation. De même, dans le cas des loess, nous avons vu que suite aux dissolutions en conditions non acides, les vitesses comme les solubilités ne semblent pas perturbées. On assiste juste au niveau des cinétiques à un décalage des maxima de dissolution et à une légère augmentation des solubilités. Parallèlement, à ces observations, on a constaté que les variations de pH en cours d'expérience sont comparables pour les expériences menées sur les loess évapocondensés en conditions non acides et les FAP évapocondensés avec celles obtenues pour les expériences de dissolution sur les loess et les FAP originaux.

Nous avons vu que les cinétiques de dissolution des particules et particulièrement l'allure des courbes de dissolution étaient fortement dépendantes des variations de pH de la solution altérante. Ces observations confirment donc l'effet du pH sur la dissolution. D'ailleurs, comme le pH en sortie de réacteur retrouve plus rapidement sa valeur d'entrée dans le cas de la dissolution des particules évapocondensées, on peut aussi expliquer le décalage temporel observé sur le maximum des vitesses de dissolution en cloche et la légère augmentation des solubilités cinétiques.

De la même façon, dans le cas où le loess a subi une altération acide à pH 0,5, il apparaît que le pH initial diminue, ce qui confirme la compensation totale de la capacité neutralisante du loess. Les résultats montrent que consécutivement à la diminution du pH, les vitesses de dissolution et les solubilités cinétiques de tous les éléments sont augmentées. La clé pour comprendre l'évolution de la cinétique de dissolution sur ces loess évapocondensés dans des conditions acides par rapport aux loess originaux vient donc de la modification des variations de pH en cours d'expérience. A la différence des conditions non acides, les espèces formées après évaporation sont probablement différentes des espèces originelles puisque toutes les espèces alcalines ont été consommées.

Par contre, il apparaît que les cinétiques de dissolution comme les solubilités diminuent pour les loess évapocondensés 2 et 3 fois en cycles acides. Ces résultats ne peuvent être expliqués par les variations de pH en cours d'expérience de dissolution puisqu'elles sont les mêmes pour les loess évapocondensés 1, 2 ou 3 fois. Par contre, nous pouvons noter que ces cycles d'évapocondensation se passent à pH 0,5 pour le premier et à pH 2,7 pour les deux autres. Dans le premier cas, c'est la concentration d'acide dans la solution servant à condenser qui détermine le pH de l'évapocondensation, alors que dans les deux autres cas, c'est la solubilisation des espèces acides qui ont précipité dans le premier cycle qui vont contrôler le pH de la goutte simulée.

On voit donc que lorsque les aérosols sont altérés dans un milieu où ils contrôlent les conditions de la phase aqueuse via leur propre dissolution, il n'y pas de modification de leur

cinétique de solubilisation. Ainsi, les cycles d'évapocondensation ont un effet minime sur la dissolution des minéraux dans le cas où les conditions de la goutte, et plus spécifiquement, le pH sont principalement déterminées par les espèces minérales présentes, c'est à dire quand la capacité neutralisante ou acidifiante des particules gouverne le pH dans la goutte et non l'acidité ou l'alcalinité apportée par la dissolution des gaz atmosphériques dans la phase liquide.

En conséquence, les résultats que nous obtenons précisent les données de la littérature qui soulignent une augmentation de la solubilité de l'aérosol due à une perturbation de sa structure minéralogique en notant que cette perturbation a un effet sur la dissolution si et seulement si les conditions rencontrées dans la goutte d'eau ne sont pas exclusivement contrôlées par la dissolution de cet aérosol. Les modifications de solubilité sont donc réversibles d'un cycle nuageux à un autre en fonction des conditions rencontrées dans la phase aqueuse.

Finalement, trois paramètres semblent essentiels pour expliquer l'effet sur la dissolution des cycles d'évapocondensation:

- Le pH initial de la phase aqueuse puisqu'il gouverne la dissolution initiale des particules
- La capacité des particules à modifier ce pH
- L'état d'altération de l'aérosol

Ces facteurs sont ceux que nous avons mis en évidence par les diverses expériences que nous avons menés jusqu'à maintenant. Il semble donc que ce soient les paramètres essentiels à prendre en compte pour comprendre et donc modéliser la dissolution des aérosols en phase aqueuse.

III.5 Conclusion

Les cinétiques de dissolution obtenues lors des expériences menées dans le réacteur de dissolution apparaissent comme des cinétiques assez complexes quelque soit le type d'aérosol étudié, signifiant donc que le processus de dissolution est un processus complexe. Pour le comprendre, nous avons testé différents facteurs d'influence sur la dissolution, ce qui nous a permis de mettre en évidence différents points:

- La cinétique de dissolution est dépendante du pH de la phase aqueuse. Pour la majorité des éléments étudiés, la vitesse de dissolution diminue avec l'augmentation du pH. Le pH semble impliqué directement dans le processus de dissolution puisque les variations de pH en cours d'expérience ont des répercussions immédiates sur les vitesses de dissolution. Toutefois, la relation entre le pH et les cinétiques de dissolution n'est pas si simple puisqu'elle est dépendante de l'élément. Les expériences menées sur les cycles d'évapocondensation mettent en évidence l'importance du pH initial de la dissolution, puisqu'il semble contrôler toute la relation entre pH et vitesse
- La cinétique de dissolution peut être dépendante du contre-anion de l'acide utilisé pour simuler la dissolution de gaz atmosphérique en phase aqueuse. Cette dépendance est attribuée aux propriétés complexantes de cet anion mais elle est beaucoup moins marquée que celle du pH sur la dissolution. Par contre, la force ionique du milieu, au moins pour les valeurs testées qui sont celles couramment rencontrées dans les gouttes d'eau, n'a pas d'effet sur la cinétique de dissolution.
- La cinétique dépend fortement de la nature de l'aérosol d'une part de façon indirecte puisque la nature de l'aérosol conditionne sa capacité à modifier le pH de la phase aqueuse et d'autre part de façon directe via l'implication des types de liaisons dans le processus de dissolution,

puisque nous avons montré que ces types de liaisons pouvaient expliquer les différences de solubilité observées entre les cendres volantes et les loess du Cap Vert. Enfin, la phase solide intervient aussi sur la dissolution via son altération au cours de la dissolution.

En conséquence, nous avons mis en évidence grâce à un étude systématique de différents facteurs pouvant jouer sur le pH un certain nombre de points importants à prendre en compte pour comprendre la dissolution de l'aérosol en phase aqueuse. Ces facteurs avaient soit déjà été étudiés et nos résultats confortent et enrichissent les connaissances actuelles (pH, degré de solubilisation...), soit n'avaient jamais été abordé dans le cadre atmosphérique (ligands, force ionique, cycles d'évapocondensation) et à ce titre ce travail apporte une connaissance nouvelle du processus de dissolution.
L'ensemble des mesures quantitatives que nous avons effectuées sur l'ensemble de ces facteurs permet enfin d'entreprendre un travail de compréhension du mécanisme de dissolution et donc de modélisation de ce processus afin d'évaluer la fraction soluble des aérosols. C'est cet aspect qui sera développé au cours du prochain chapitre.

Chapitre IV.

Mécanisme de Dissolution des Aérosols dans les Gouttes d'Eau Nuageuses

Nous disposons maintenant de données qualitatives et quantitatives quant à l'influence des principaux facteurs intervenant dans un goutte d'eau sur la dissolution des aérosols en phase aqueuse. Ces données faisaient jusqu'à maintenant défaut pour pouvoir comprendre le processus de dissolution dans sa globalité. L'objectif de ce chapitre est donc de chercher un mécanisme général de dissolution qui rende compte des différentes observations faites et à partir duquel il sera possible d'estimer la fraction soluble de l'aérosol.

IV.1 Cinétiques générales de dissolution

Il a été mis en évidence par nos expériences en réacteur à flux ouvert que la cinétique de dissolution des loess en phase aqueuse correspond à une cinétique que j'ai nommée en cloche ou en pseudo-cloche. J'ai montré que l'allure de cette cinétique était due aux variations de pH en cours d'expérience, puisque sans ces variations les cinétiques prennent une allure monotone. Cette forte influence du pH sur la cinétique ainsi que le rôle des ligands et de la nature de l'aérosol sont de nombreux points communs entre la dissolution des aérosols en phase aqueuse et l'altération des minéraux par les eaux de surface continentale. On peut alors penser que les lois cinétiques établies pour la dissolution des minéraux puissent être adaptées au cas des aérosols.

IV.1.1 Lois de vitesses de dissolution des minéraux

IV.1.1.1 Contrôle de la vitesse par des réactions de surface

Il apparaît au vu de nos résultats que la dissolution des aérosols comme celle des roches est déterminée par le pH et la présence de ligands en phase aqueuse. Les études portant sur l'altération ont montré que cette dépendance pouvait être attribuée à des réactions de surface qui permettent le départ des éléments de la phase solide vers la phase dissoute. Ces réactions impliquent la formation d'un complexe entre les éléments en surface et des ions H^+, des ions OH^- ou encore des ligands présents en solution. Ces complexes tendent à affaiblir les liaisons entre l'élément et ceux auxquels il est lié dans la matrice minérale, et ils permettent ainsi le départ de l'élément en question (cf. §.I.2.5). L'ensemble de ce processus de complexation peut être résumé selon le schéma suivant dans le cas où la complexation se fait par protonation :

$$[S\text{-}X] + nH^+ \underset{k'_H = [H^+]^n k_H}{\Leftrightarrow} [S\text{-}XH_n]^{n+} \qquad \text{R. IV-1}$$

$$[S\text{-}XH_n]^{n+} \xrightarrow{k_L} [S\text{-}] + nH^+ + X_{aqueux} \qquad \text{R. IV-2}$$

Dans ce mécanisme, la réaction R. IV-2 de détachement du complexe est l'étape limitante de la dissolution. Ainsi la constante k_L déterminera la vitesse de dissolution de l'élément X. Il a été mis en évidence que la dissolution en présence de ligand est souvent inhibée en comparaison d'une dissolution sans ligand, ce qui signifie que cette constante k_L dans le cas d'une complexation par des ligands est très faible. Par contre dans le cas d'une complexation par des ions H^+ ou OH^-, il a été constaté que la vitesse peut être augmentée, ces ions agissent donc comme des promoteurs de la dissolution.

Il est généralement admis dans les travaux sur les roches que, si la vitesse de dissolution dépend des réactions de surface, alors elle répond à une loi simple de proportionnalité par rapport à la surface spécifique A du minéral (E. I-3):

$$v = kA$$

Cette surface spécifique est connue pour nos échantillons en début de réaction (cf. §.II.3.1.1), mais Stilling et Brantley (Stillings & Brantley, 1995) montrent qu'elle peut augmenter de manière linéaire au cours de la dissolution. Cette augmentation peut être décrite en fonction du temps selon (Stillings & Brantley, 1995):

$$A_t = \left(\frac{A_f - A_i}{\tau}\right)t + A_i$$

E. IV-1

avec A_t, A_f et A_i, les surfaces spécifiques respectives au temps t, en fin de réaction et initialement, et τ représentant la durée totale de l'expérience, soit 120 min dans notre cas.
Ne disposant pas des valeurs de surface spécifique en fin d'expérience, nous ne pouvons calculer l'augmentation de cette surface du fait de la dissolution. Cependant, (A_f-A_i/τ) qui ne dépend que de l'état initial et de l'état final est une constante que nous notons α. Ainsi, la vitesse de dissolution peut s'exprimer comme:

$$v = k\alpha t + kA_i$$

E. IV-2

Selon cette approche, la vitesse serait proportionnelle au temps ou constante si $\alpha=0$, ce qui n'est pas le cas des vitesses de dissolution que nous obtenons. En conséquence, nous ne pouvons pas considérer que, dans notre cas, la dissolution des aérosols dans le réacteur est un processus gouverné exclusivement par les réactions de surface.

IV.1.1.2 Contrôle de la vitesse par des processus de diffusion

Nous avons vu (cf. §.I.2.3) que les fortes vitesses initiales de dissolution puis leur rapide décroissance avaient été observées lors des travaux sur l'altération des roches et avaient amené à considérer la formation d'une couche résiduelle entraînant un contrôle de la vitesse par diffusion. Les résultats que nous obtenons, concordants avec ceux portant sur les roches, mettent en évidence la dissolution préférentielle de certains éléments par rapport à d'autres et en particulier les alcalins et les alcalino-terreux par rapport à Si et Al. On peut alors penser, comme il a déjà été remarqué, qu'une couche résiduelle peut se former sur nos loess pendant la dissolution, de sorte que la diffusion des espèces à travers cette couche contrôle les vitesses de dissolution.

Le contrôle de la vitesse de dissolution des éléments à travers la couche résiduelle a été traduit par une loi parabolique (E. I-2) de la forme:

$$v = k.t^{-1/2}$$

Pour vérifier que les cinétiques de dissolution peuvent répondre à un contrôle de la vitesse par la diffusion, nous avons tracé pour les différents éléments étudiés les vitesses obtenues expérimentalement en fonction de $t^{-1/2}$ (Figure IV-1).

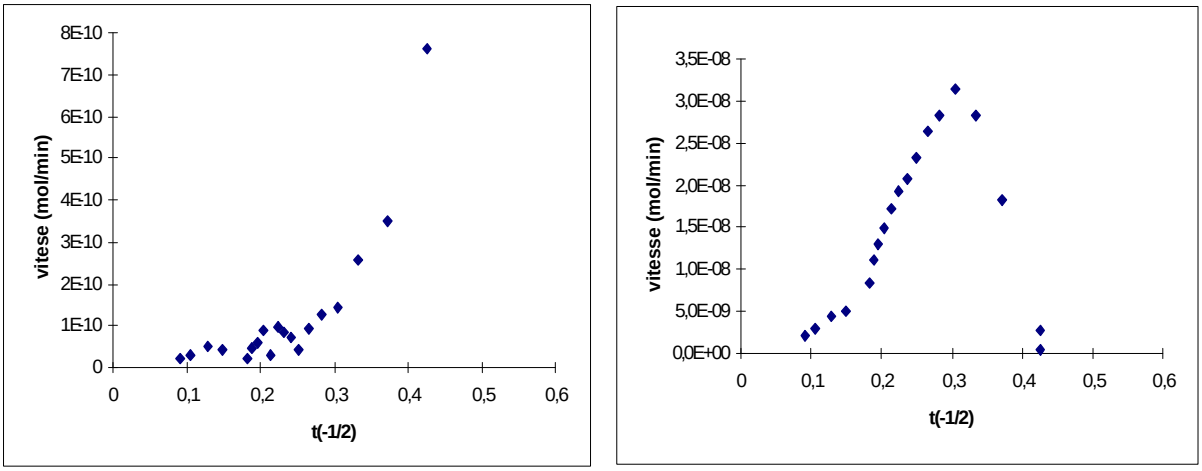


Figure IV-1: Vitesses de dissolution mesurées du fer (à gauche) et du magnésium (à droite) en fonction de $t^{-1/2}$ dans le cas d'une expérience sur les loess à pH 4.7

La figure IV-1 montre que les vitesses de dissolution du fer et du magnésium que nous mesurons ne suivent pas une relation linéaire avec $t^{-1/2}$ sur la globalité de l'expérience. Ceci se retrouve pour tous les autres éléments étudiés. En conséquence, la dissolution des aérosols dans le réacteur n'est pas un processus gouverné exclusivement par la diffusion à travers une couche résiduelle de surface.

IV.1.2 Cinétiques d'ordre 1

IV.1.2.1 Cinétiques de dissolution

Comme les mécanismes proposés par la littérature ne semblent pas pouvoir expliquer simplement la forme de nos courbes expérimentales, j'ai essayé de séparer ce processus complexe de dissolution en plusieurs processus élémentaires pour lesquels je tente de trouver des cinétiques d'ordre 1. A cette fin, je définis la dissolution comme une réaction simple de transfert de l'élément X de la phase particulaire à la phase aqueuse tel que:

$$X_{sol} \xrightarrow{k} X_{aq}$$

R. IV-1

Seule la fraction soluble de X dans la phase particulaire peut être soumise à cette réaction. Ainsi si on pose que la quantité initiale soluble de X dans le solide est X, on trouve qu'après un temps t, il reste dans le solide X-S où S est la quantité de X dissous.
Par conséquent, on a en supposant l'ordre 1:

$$v = \frac{dS}{dt} = k(X - S)$$

E. IV-3

En réunissant les variables et en intégrant, on trouve donc

$$-\ln(X - S) = kt + cste$$

E. IV-4

Or, au moment de la mise en contact des phases aqueuse et solide, soit à t = 0, la réaction de dissolution n'a pas commencé et S = 0, tel que cste = -ln X, d'où

$$\ln\frac{X}{X - S} = kt$$

E. IV-5

Nous ne connaissons pas dans le cas des loess du Cap Vert, la fraction soluble des différents éléments étudiés. Toutefois, comme les vitesses de dissolution sont très faibles en fin d'expérience en comparaison des valeurs maximales qu'elles atteignent en cours de dissolution, on peut considérer que la fraction solubilisée en deux heures d'expérience correspond à la fraction soluble totale de X dans l'aérosol.

Les calculs ont été faits dans le cas des éléments présentant des courbes en pseudo-cloche, en cloche ou des courbes de dissolution monotone, et trois exemples de courbes $\ln\frac{X}{(X - S)}$ en fonction du temps sont présentées en figure IV-2 pour le magnésium qui a une cinétique en cloche, le baryum qui a une cinétique en pseudo-cloche, et le fer avec une dissolution monotone.

Pour les trois éléments présentés, les résultats obtenus montrent que l'on peut considérer, à chaque fois, plusieurs cinétiques successives d'ordre 1 en cours d'expérience. Les pentes des droites que l'on peut tracer sur les graphiques de la figure IV-2 donnent k, la constante de vitesse de la réaction de transfert de X en phase aqueuse.

On voit que pour le magnésium trois cinétiques d'ordre 1 sont observables: de 3 à 7 min. avec une constante de vitesse k = 0,003 min^{-1}, puis de 7 à 30 min. où k = 0,049 min^{-1} et enfin de 30 à 90 min. avec k = 0,020 min^{-1}. Ainsi on note que la première cinétique est la plus lente et la seconde la plus rapide. Ce genre de comportement est observé pour tous les éléments présentant des courbes en cloche ou en pseudo-cloche. On note toutefois pour le baryum, également représenté ici, qu'il ne présente que deux parties linéaires sur l'ensemble de la courbe, mais là encore avec une première cinétique lente et une seconde rapide.

Fe, qui a une dissolution monotone, montre aussi trois étapes cinétiques assimilables à un premier ordre. Toutefois, dans son cas, les pentes des droites diminuent avec l'avancement de la réaction de dissolution, signifiant des cinétiques d'ordre 1 de plus en plus lentes. La même observation peut-être faite pour les autres éléments ayant un dissolution monotone.

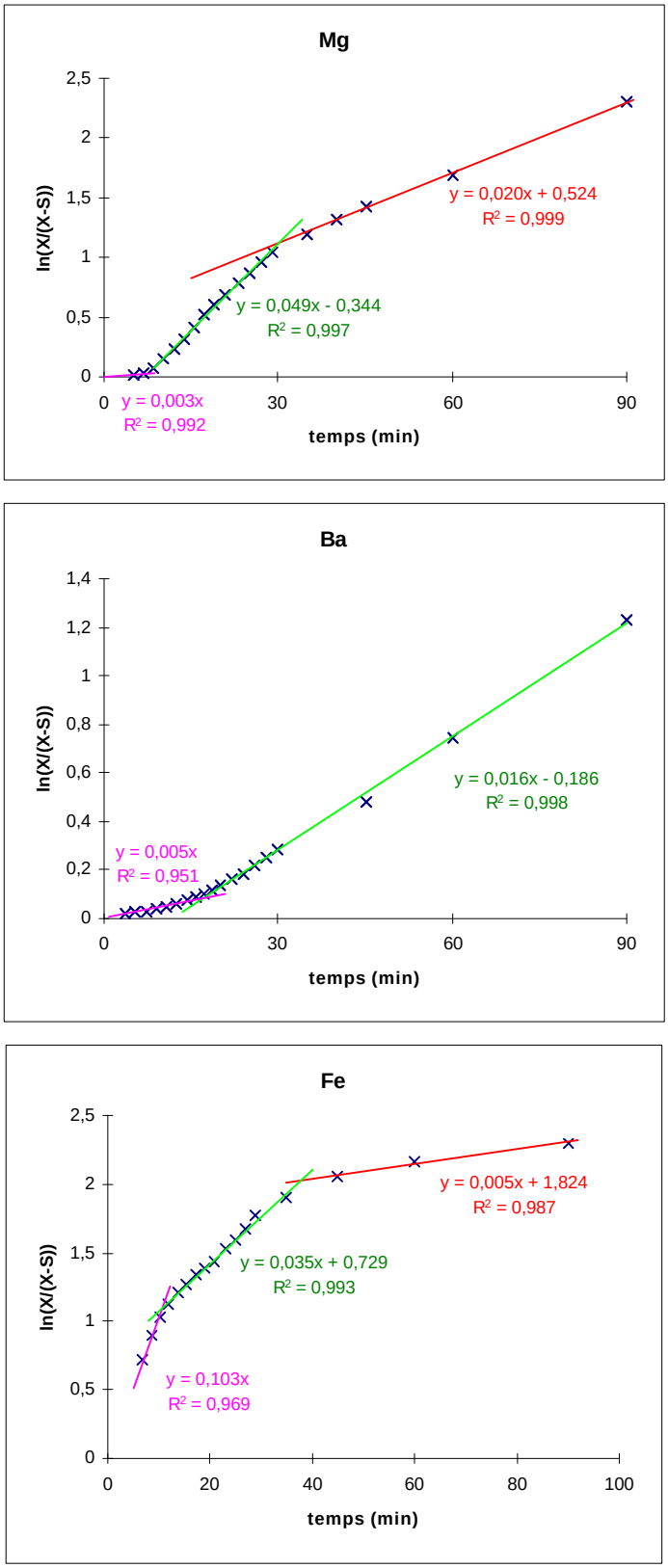


Figure IV-2: ln(X/(X-S)) calculé pour les différents prélèvements d'une réaction de dissolution à pH 4.7 dans la cas du magnésium, du baryum, et du fer qui ont respectivement une dissolution en cloche, en pseudo-cloche et monotone. Les droites représentent les régression linéaires sur les points calculés et caractérisent donc l'ordre 1.

Il ressort de ces observations que les éléments avec une dissolution en cloche ont leur première étape cinétique est la plus lente alors que pour les éléments avec des dissolutions monotones, c'est la plus rapide. Nous avons mis en évidence dans le chapitre III que la phase de croissance des courbes en cloche était due aux variations de pH dans le réacteur induites par la dissolution des particules elles-mêmes et ne reflète pas seulement le départ de l'élément X.

A partir de cette constatation, on peut penser que la première étape cinétique, qui est la seule différence entre les deux catégories d'éléments, rende compte de la dépendance de ces variations de pH. Pour vérifier ceci, nous avons fait le même type de calcul dans le cas d'une expérience se passant en milieu tampon à pH 4,7. La figure IV-3 donne à nouveau l'exemple du magnésium, du sodium, du baryum et du fer.

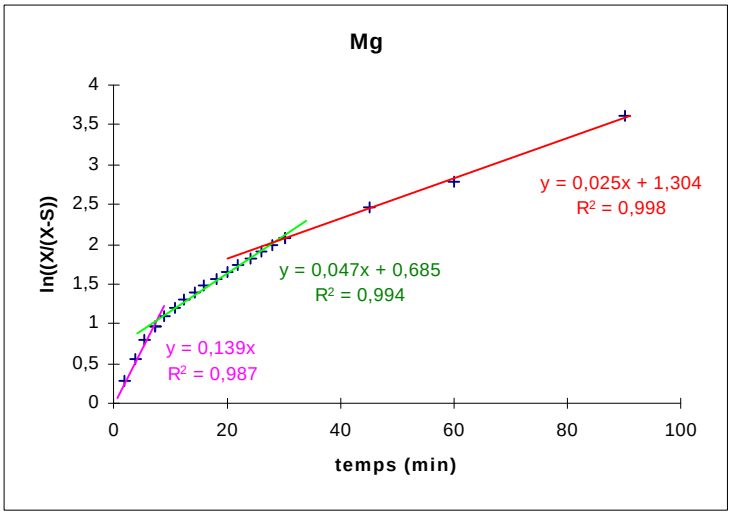
Il apparaît sur la figure IV-3 que le baryum et le magnésium présentent maintenant une cinétique initiale rapide, ce qui se retrouve pour tous les éléments qui présentaient une cinétique en cloche ou en pseudo-cloche en milieu non tamponné.

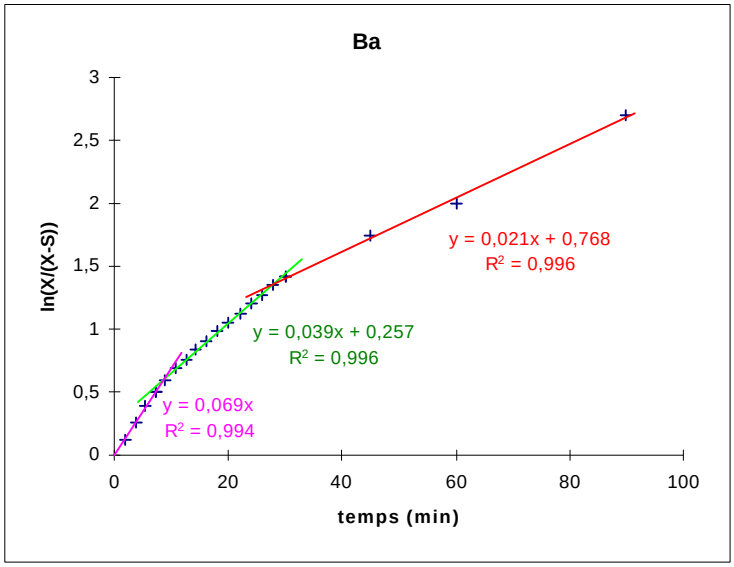
Pour le fer, on retrouve toujours les trois cinétiques d'ordre 1, mais les valeurs des constantes de vitesses k ont été modifiées par rapport à l'expérience en milieu non tamponné, avec en particulier une première cinétique d'ordre 1 plus rapide pour les vitesses mesurées en milieu tampon que pour l'expérience en milieu non tamponné. On peut donc penser que cette première étape était aussi en partie ralentie par les variations de pH pendant l'expérience à un moindre niveau pour ces éléments que pour ceux présentant une cinétique en cloche. On constate également que pour les deux étapes cinétiques suivantes les pentes ont été modifiés. En conséquence, on peut soit penser que les processus reliés à ces étapes sont aussi fonction du pH ou encore on peut considérer que ces étapes sont dépendantes de la première cinétique.

Cette application de cinétique d'ordre 1 sur nos résultats met clairement en évidence que la dissolution des éléments, s'opère selon trois étapes cinétiques bien distinctes les unes des autres, répondant à un transfert de X vers la phase aqueuse. Ce transfert est fortement dépendant du pH au moins pour la première cinétique. Ceci est en accord avec la dépendance au pH mis en avant précédemment sur les vitesses de dissolution.

Une cinétique d'ordre 1 avait été supposée pour les dissolutions monotones dans le chapitre précédent afin de vérifier l'effet des contre anions sur la cinétique de dissolution. L'hypothèse faite sur l'ordre 1 est donc vérifiée ici et permet de conclure qu'au moins la première cinétique d'ordre 1 est aussi influencée par la présence de complexants. D'après ce que nous savons de la dissolution des minéraux et sur les réactions de surface, on a tout lieu de croire que cette première cinétique correspond à un processus de complexation (R. IV-1 et IV-2).

En ce qui concerne, les deux cinétiques suivantes, on a vu qu'elles étaient aussi modifiées en milieu tampon, ce qui implique qu'elles correspondent aussi à des réactions de surface ou qu'elles correspondent à des processus dépendant de la première réaction.





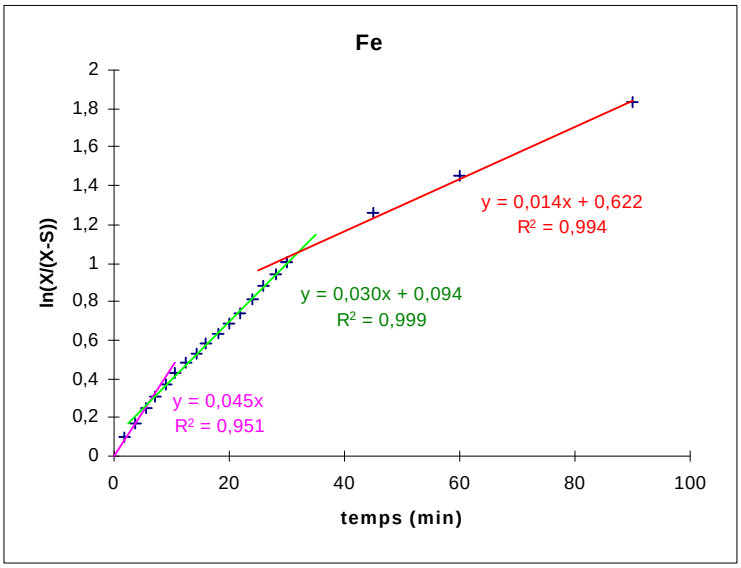


Figure IV-3: ln(X/(X-S)) calculé pour les différents prélèvements d'une réaction de dissolution à pH 4.7 en milieu tampon dans la cas du magnésium, du baryum et du fer qui présentent des dissolution monotones.

IV.1.2.2 Mécanisme de dissolution de l'aérosol en phase aqueuse

Nous avons vu que les loess sont constitués par un assez grand nombre de minéraux. De plus, nous savons qu'ils ont subi une altération météorologique et une contamination autochtone sur l'île du Cap Vert qui ont pu conduire à la présence de minéraux évaporite (halite) ou amorphes dont la dissolution est plus rapide que les minéraux aluminosilicatés. Il est donc fort probable que les éléments dissous ne proviennent pas d'une forme minéralogique unique. En conséquence, leur vitesse de dissolution peut dépendre du minéral dont ils sont issus. On peut alors supposer que les différentes cinétiques de dissolution observées correspondent à la dissolution de différentes phases minérales: la première cinétique étant due à la forme minéralogique la plus facilement solubilisable (par exemple, les formes évaporites ou amorphes), et la dernière étant la moins solubilisable.

Cette hypothèse met donc en avant l'idée de trois réactions successives de complexation avec H^+, OH^- ou un ligand qui entraînent le transfert de l'élément vers la phase aqueuse. Nous avons vu que pour mettre en avant les cinétiques d'ordre 1, nous avons dû poser comme hypothèse que la quantité de X solubilisable de la phase soluble correspond à la quantité finale de X dissous en fin d'expérience. Or, si on considère l'idée que chacune des cinétiques d'ordre 1 trouvées est attribuée à la dissolution d'un minéral différent, la fraction soluble de X dépend à chaque fois du minéral considéré et alors on ne peut pas considérer X identique sur toute la durée de l'expérience. Dans ce cas, la mise en évidence des trois cinétiques faite précédemment peut être faussée. Pour voir comment peut évoluer X en cours d'expérience, on peut poser X constant dans un minéral donné, l'expression E. IV-5 peut alors être rapporter à une forme exponentielle, tel que:

$$(X - S) = Xe^{-kt}$$

E. IV-6

Si on remplace alors (X-S) dans l'expression E. IV-4, on a donc comme vitesse de dissolution:

$$v = kXe^{-kt}$$

E. IV-7

Ainsi, on a:

$$\ln v = \ln(kX) - kt$$

E. IV-8

En traçant lnv en fonction du temps, je peux donc obtenir la valeur de X qui correspond aux différentes cinétiques d'ordre 1. La figure IV-4 donne ln v en fonction du temps dans le cas d'une expérience en milieu tampon à pH 4.7 pour les loess dans le cas du magnésium qui est représentatifs des autres éléments.

On retrouve sur cette figure les trois étapes cinétiques recensées précédemment, ce qui est observable également pour les autres éléments. A partir des droites de régression tracées, il est possible de déterminer pour chaque étape la valeur de X, c'est à dire la quantité totale d'élément soluble. Le tableau IV-1 résume les valeurs de X obtenues à chaque étape pour tous les éléments ainsi que les valeurs de X observées à la fin des 2 heures d'expérience dans le cas d'une dissolution de loess à pH 4,7 en milieu tampon.

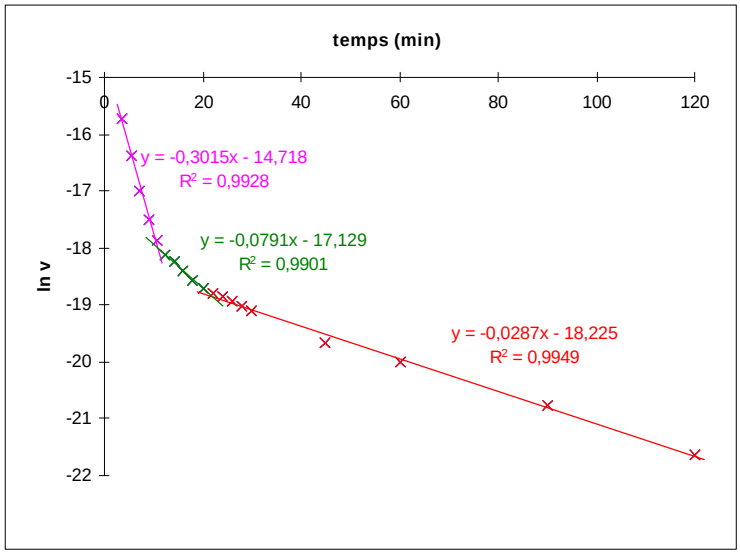


Figure IV-4: ln v en fonction du temps dans le cas du magnésium pour une expérience de dissolution en milieu tamponné sur les loess du Cap Vert

Elément	**X calculée respectivement pour les 3 étapes**	**X calculée totale**	**X expérimentale**	**quantité totale dans le loess**
Al	$1,48\ 10^{-7}$ $1,87\ 10^{-7}$ $2,08\ 10^{-7}$	$5,43\ 10^{-7}$	$3,58\ 10^{-7}$	$6,22\ 10^{-5}$
Ba	$1,75\ 10^{-8}$ $1,27\ 10^{-8}$ $2,17\ 10^{-9}$	$3,23\ 10^{-8}$	$3,05\ 10^{-8}$	$3,35\ 10^{-7}$
Ca	$2,10\ 10^{-6}$ $7,67\ 10^{-7}$ $3,51\ 10^{-7}$	$3,21\ 10^{-6}$	$2,91\ 10^{-6}$	$1,89\ 10^{-5}$
Fe	$3,72\ 10^{-9}$ $9,04\ 10^{-9}$ $5,70\ 10^{-9}$	$1,84\ 10^{-8}$	$1,02\ 10^{-8}$	$2,72\ 10^{-5}$
K	$7,93\ 10^{-6}$ $1,51\ 10^{-6}$ $3,62\ 10^{-7}$	$9,80\ 10^{-6}$	$5,85\ 10^{-6}$	$6,65\ 10^{-6}$
Mg	$1,34\ 10^{-6}$ $4,60\ 10^{-7}$ $4,23\ 10^{-7}$	$2,22\ 10^{-6}$	$1,60\ 10^{-6}$	$2,30\ 10^{-5}$
Mn	$5,05\ 10^{-9}$ $5,18\ 10^{-9}$ $5,61\ 10^{-9}$	$1,58\ 10^{-8}$	$1,29\ 10^{-8}$	$4,73\ 10^{-7}$
Na	$1,21\ 10^{-5}$ $6,30\ 10^{-7}$ $3,21\ 10^{-7}$	$1,30\ 10^{-5}$	$1,02\ 10^{-5}$	$1,40\ 10^{-5}$
Si	$3,87\ 10^{-7}$ $4,20\ 10^{-7}$ $4,95\ 10^{-7}$	$1,30\ 10^{-6}$	$9,32\ 10^{-7}$	$1,62\ 10^{-4}$
Sr	$5,26\ 10^{-8}$ $1,73\ 10^{-8}$ $1,21\ 10^{-8}$	$8,2\ 10^{-8}$	$5,98\ 10^{-8}$	$7,30\ 10^{-7}$

Tableau IV-1: Valeurs de X calculées pour chaque cinétique d'ordre 1, et totales comparées à la valeur de X trouvée expérimentalement et à la quantité totale de l'élément X dans les loess du Cap pour une dissolution à pH 4,7 en milieu tampon. Les valeurs sont exprimées en moles.

Le tableau IV-1 montre que les valeurs calculées totales de la fraction soluble X des éléments sont toujours inférieures à la quantité totale de l'élément dans le loess, mais toujours supérieures aux valeurs de solubilité finale obtenues expérimentalement. Ceci signifie que la phase solide n'est jamais totalement soluble selon ces cinétiques. Par contre, on voit que selon ces cinétiques, on pourrait dissoudre une plus grande quantité d'élément que nous ne l'avons observé en pratique au bout des 2 heures, ceci laissant supposer que les processus de dissolution décrits par ces cinétiques ne sont pas tous terminés pendant ce temps d'expérience. En conséquence, les valeurs de X calculées pour chaque étape cinétique pourraient correspondre à la dissolution successive de trois minéraux différents.

Par ailleurs, la première étape de dissolution libère préférentiellement des alcalins et des alcalino-terreux, puisque, d'après nos résultats, leur vitesse de dissolution initiale est plus rapide que celles observées pour Al ou Si. Dans le cas de la dissolution des silicates détectés dans les loess, on peut considérer que cette dissolution préférentielle de certains éléments entraîne la formation d'une couche résiduelle comme nous l'avons décrite dans le paragraphe IV.1.1.2. La formation de cette couche induit en conséquence un phénomène de diffusion des éléments qui peut s'approximer par une seconde cinétique d'ordre 1. Cet effet de la formation d'une couche résiduelle peut alors expliquer l'influence du degré de solubilisation observée sur la dissolution.

Le scénario hypothétique que je viens d'exposer s'accorde avec les différentes observations faites lors de notre étude sur les facteurs d'influence (pH, ligands, degré de solubilisation) de la dissolution en réacteur à circuit ouvert. Cependant, ce scénario ne présente que deux étapes cinétiques successives alors que nous en observons trois.

Nous savons d'après les résultats de diffraction X que le calcium est présent dans les loess sous forme d'augite qui est un minéral silicaté. De plus, notre investigation sur les variations de pH en cours d'expérience semble montrer que les loess contiennent également de la calcite, qui est un minéral calcaire très soluble. A partir des scénarii que nous venons de supposer, on peut penser que la calcite va d'abord libérer tout le calcium qu'elle contient en solution. Cette libération se fait en moins de 30 min. puisqu'ensuite le pH n'évolue plus en sortie de réacteur. Toutefois, la vitesse de dissolution du calcium ne devient pas nulle après ce temps, ce qui signifie qu'il est libéré par une autre forme minéralogique moins soluble, l'augite $(Ca, Mg, Fe)_2(Si, Al)O_6$. La vitesse de dissolution du calcium à 30 min. ($1{,}60\ 10^{-6}$ mol/min à pH 4,7) est supérieure à celle du silicium ($8{,}65\ 10^{-8}$ mol/min à pH 4,7) et de l'aluminium ($2{,}46\ 10^{-8}$ mol/min à pH 4,7). Ainsi, il se peut qu'une couche résiduelle se forme sur l'augite de sorte que la dissolution du calcium à partir de ce minéral ne soit plus limitée par la réaction de dissolution proprement dit mais par la diffusion à travers cette couche résiduelle.
Finalement la dissolution du calcium se ferait selon trois étapes cinétiques, une première étape rapide correspondant à la dissolution de la calcite, une seconde et une troisième plus lentes impliquant la dissolution de l'augite respectivement contrôlée par les réactions de surface et par la diffusion. Ce scénario correspond à ce que nous observons en pratique et permet ainsi de caractériser la dissolution des loess selon 3 étapes cinétiques, schématisées en figure IV-5.

Finalement, ce scénario semble expliquer ce qui a été observé pendant les expériences de dissolution. Il rend bien compte de l'influence du pH et des ligands du fait d'une dissolution par complexation ainsi que l'effet du degré de solubilisation à travers la formation d'une couche résiduelle. Il implique que chacun des éléments est présent sous au moins deux formes minéralogiques, une forme très soluble, ce qui est compatible avec l'altération des loess

originaux et une forme silicatée beaucoup moins soluble, ce qui est plausible si l'on considère la diversité des minéraux trouvés dans les loess.

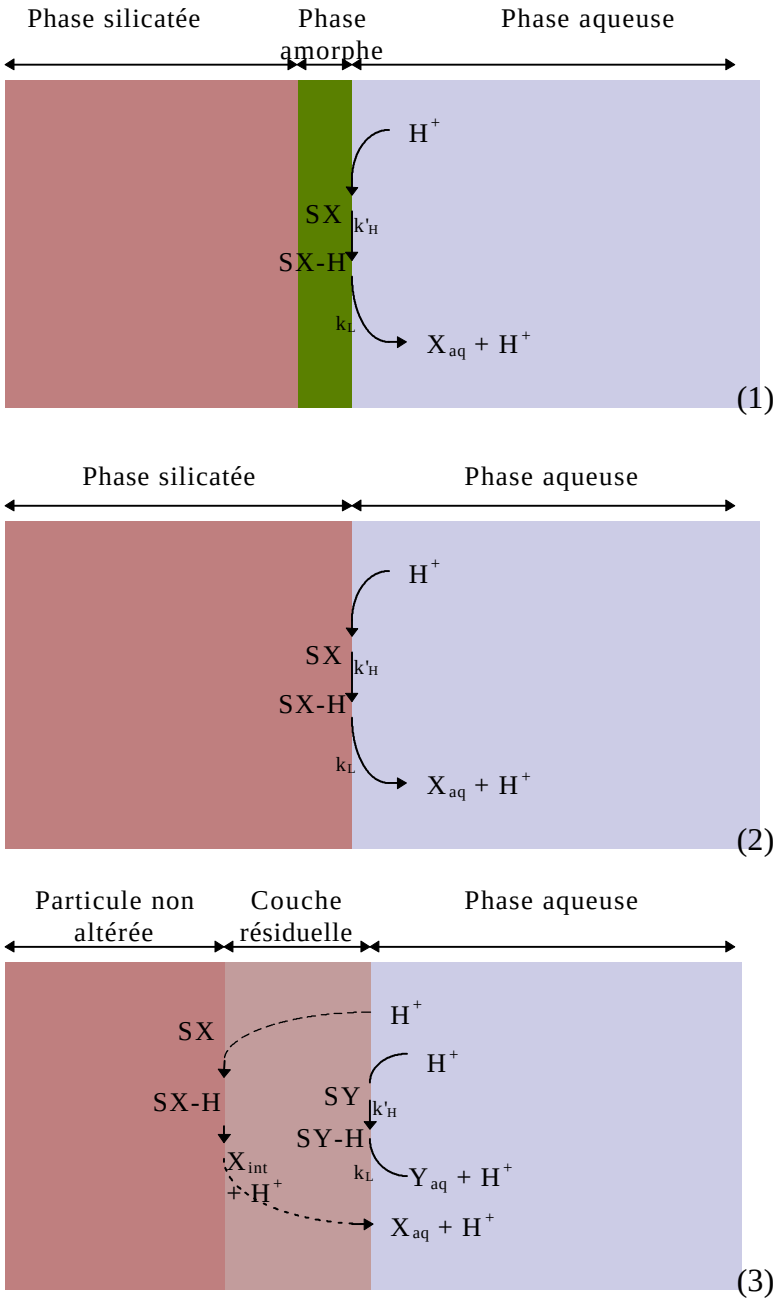


Figure IV-5: Différentes étapes du schéma réactionnel de la dissolution des loess en phase aqueuse:

(1) Dissolution des phases solubles selon un processus de complexation que ce soit par des H^+, des OH^- ou un anion complexant (SO_4^{2-}, NO_3^- ou Cl^-). Ici l'exemple d'H^+ est présenté.

(2) Dissolution des phases les moins solubles selon le même type de processus mais avec des vitesses de complexation plus rapide pour les éléments les moins liés dans la matrice silicatée (les alcalins et les alcalino-terreux).

(3) Diffusion des réactifs et des produits de dissolution à travers la couche résiduelle formée par le départ préférentiel du réseau silicaté des alcalins et des alcalino-terreux, parallèlement à la dissolution de la couche elle-même.

Les données de la littérature mettent en évidence des vitesses de dissolution très proches pour les différents silicates comme le montre le tableau I-7 (cf. §.I.2.5.a) qui révèle que les valeurs de k_H et k_{OH} restent proches quelque soit le minéral silicaté étudié. Ainsi si les éléments proviennent de différentes formes silicatées, nous n'observons finalement qu'une vitesse de dissolution moyenne correspondant à la dissolution simultanée des différents silicates. Par là même, le scénario supposé ici peut bien s'accorder avec la diversité des minéraux trouvé dans les loess du Cap Vert.

IV.2 Modélisation empirique du processus de dissolution des aérosols en phase aqueuse

Si nous prenons en compte le schéma réactionnel qui vient d'être décrit, les deux premières étapes cinétiques d'ordre 1 correspondent à un contrôle de la vitesse par les réactions de complexation entre les éléments de la phase solide et H^+, OH^- ou des ligands. Dans notre cas, le seul ligand pouvant jouer sur la dissolution est l'anion de l'acide utilisée pour acidifier la solution altérante, mais nous avons vu que son effet est beaucoup moins marqué que celui du pH. Nous négligerons donc son effet pour ne considérer que la complexation par H^+ et OH^-. L'influence de l'activité de ces ions a été exprimée selon un loi empirique (E. I-5) que l'on peut rapporter à la concentration de ces ions dans le milieu selon:

$$v_{tot} = k_H[H^+]^n + k_{OH}[OH^-]^{-m}$$

E. IV-9

Pour déterminer les paramètres cinétiques liés au pH, soit k_H, n, k_{OH} et m, je cherche à linéariser l'expression précédente selon

$$log\ v = log\ (k_H[H^+]^n + k_{OH}[OH^-]^{-m})$$

E. IV-10

Dans cette expression, il apparaît que la vitesse peut être contrôlée soit par les H^+, soit par les OH^-. Le pH qui détermine quel type de contrôle va avoir lieu est le pH_{pzc} (pH du point de zéro charge) qui a déjà été décrit dans le premier chapitre (cf. §.I.2.5.1.b.). Typiquement la phase de dissolution contrôlée par les protons intervient quand pH < pH_{pzc} et inversement les hydroxydes gouvernent la réaction si pH > pH_{pzc}. Ainsi on peut distinguer deux cas:

1. <u>Si pH > pH_{pzc}</u>: log v = log ($k_{OH}K_e^{-m}$) + m pH, où K_e est la constante d'équilibre de la dissociation ionique de l'eau. Cette équation entraîne un droite de pente positive. On peut poser dans ce cas que $k_{OH}K_e^{-m}=k'_H$.
2. <u>Si pH < pH_{pzc}</u>: log v = log k_H - n pH. La pente est alors négative.

Pour déterminer les valeurs des paramètres cinétiques, il suffit donc de tracer log v en fonction du pH. Toutefois, nous avons vu que les cinétiques de dissolution obtenues intègrent d'une part l'effet du pH et d'autre part l'effet de la nature de l'aérosol sur la dissolution. Afin de distinguer uniquement l'effet du pH sur les vitesses de dissolution obtenues, il est donc nécessaire de comparer ces vitesses pour un même degré de solubilisation de l'élément et non pas à un même temps. Les vitesses de dissolution ont alors été calculées par l'équation de vitesse du réacteur pour un degré de solubilisation donné (S_X):

$$v = DC(S_X) + V\frac{\Delta c}{\Delta t}$$

E. IV-11

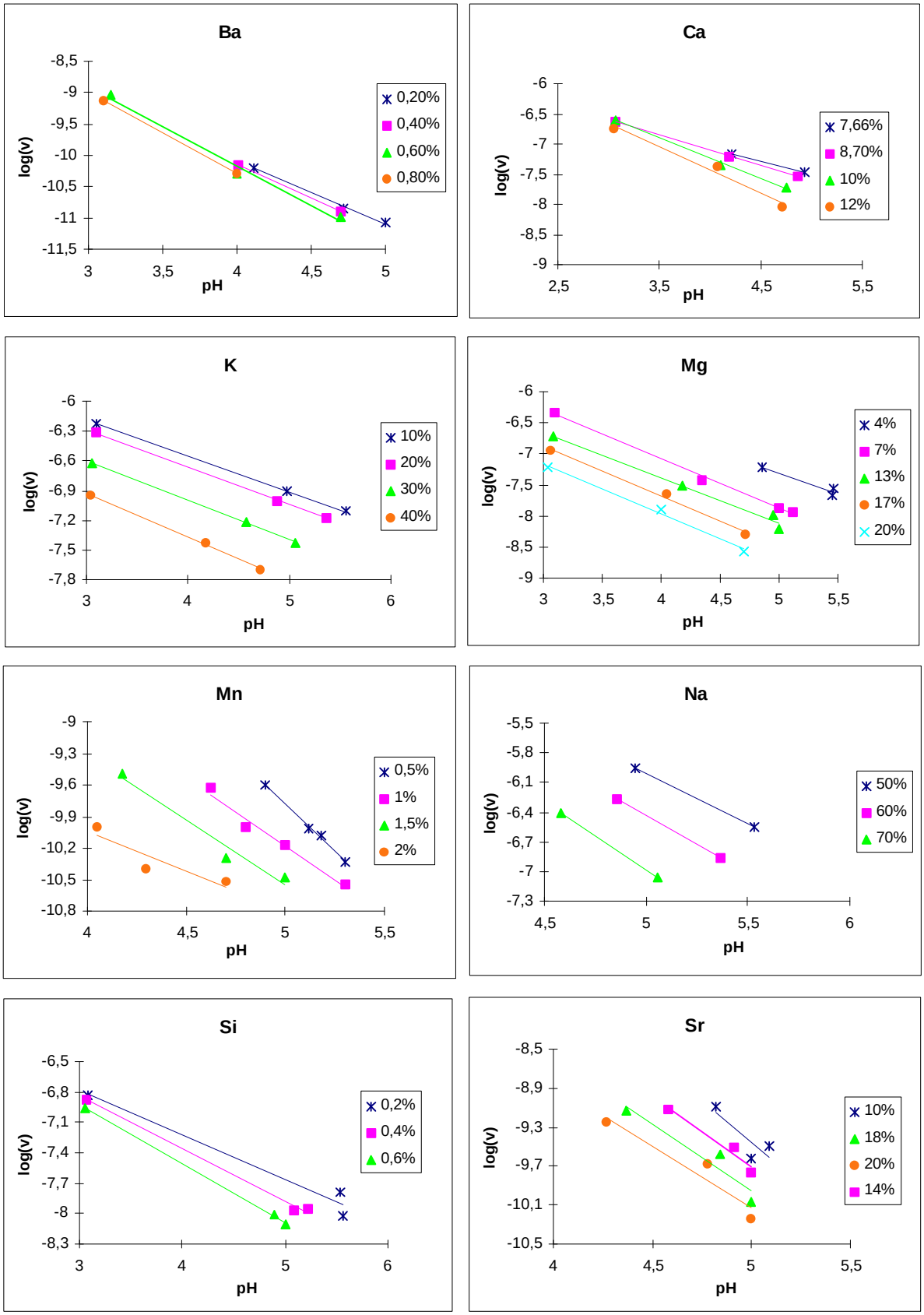
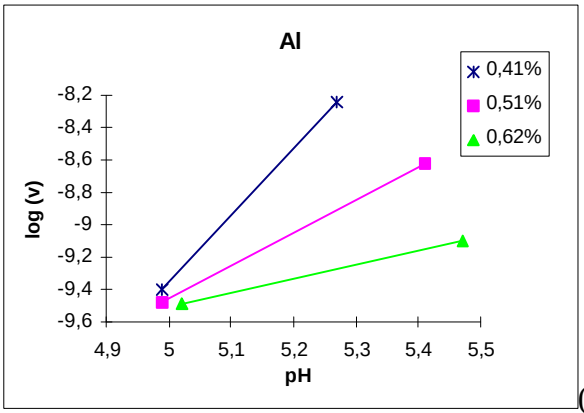
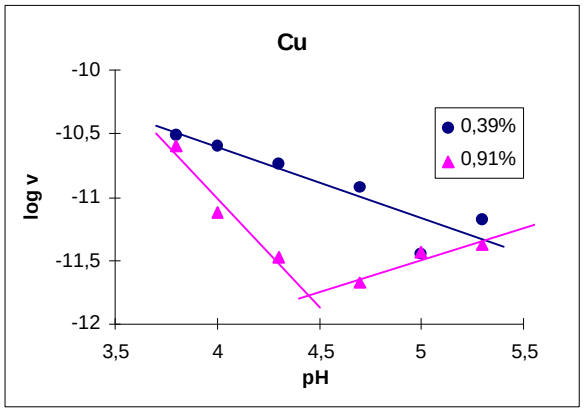
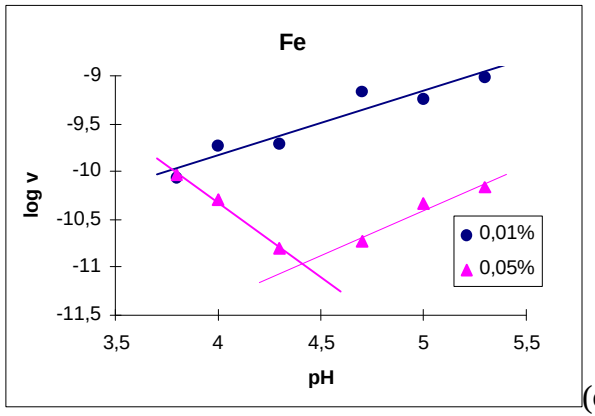


Figure 6(a): Vitesses de dissolution pour une solubilité cinétique donnée en fonction du pH pour les différents éléments étudiés .



(b)





(c)

Figure IV-6 (b) et (c): Vitesses de dissolution pour une solubilité cinétique donnée en fonction du pH pour les différents éléments étudiés .

De plus, nous avons vu que le pH en sortie de réacteur varie en fonction du temps, les valeurs de pH utilisées pour tracer les courbes log v en fonction du pH sont donc celles mesurées en sortie de réacteur et non celles de la solution altérante en entrée de réacteur. Les résultats obtenus sont reportés en figures IV-6 (a, b etc) pour les différents éléments étudiés dans le cas des loess du Cap Vert.

Les figures IV-6 montrent qu'il y a quatre types de comportement des vitesses en fonction du pH:

- Le cas de Ba, Ca, K, Mg, Mn, Na, Si, et Sr pour lequel les vitesses augmentent linéairement avec la diminution du pH (Figure IV-6a).
- Le cas de Al dont la vitesse de dissolution augmente quand le pH augmente (Figure IV-6b).
- Le cas du fer, où lors des premières minutes d'expérience (quand les vitesses de dissolution sont les plus rapides), pour S = 0,01% dans le cas du fer, la vitesse de dissolution décroît de façon linéaire avec le pH sur la gamme étudiée. Ensuite quand la réaction de dissolution est plus avancée, on observe un minimum des vitesses de dissolution (Figure IV-6c).
- Le cas du cuivre voisin de celui du fer, si ce n'est que sa vitesse de dissolution diminue quand le pH augmente pour les solubilités les plus faibles (Figure IV-6c).

Suite à ces observations, il apparaît que les vitesses de dissolution obtenues expérimentalement répondent bien à l'expression E. I-11, ce qui confirme donc l'idée que la dépendance au pH de la cinétique de dissolution est associée à un processus de protonation et de déprotonation, comme cela a été décrit pour la dissolution des minéraux. Notons également que cette dépendance est fonction du degré de solubilisation, comme nous nous y attendions.

Les résultats obtenus montrent que, dans la gamme de pH étudiée, seuls les pH_{pzc} du fer et du cuivre sont observés pour les solubilités les plus importantes (à partir de 0,04% pour le fer et 0,51% pour le cuivre), alors qu'un pH_{pzc} pour ces éléments n'est pas visible à plus faible solubilité. Ceci implique que la vitesse de dissolution n'est pas contrôlée de la même façon par H^+ en début et en fin d'expérience. Ceci s'accorde donc avec le scénario que nous avons établi selon lequel ce ne sont pas les mêmes minéraux qui se dissolvent en début et en fin d'expérience. La figure IV-7, qui donne les pH_{pzc} obtenus en fonction du degré de solubilisation de l'élément met en évidence que cette valeur est dépendante de ce degré de solubilisation. Il apparaît que pour le cuivre, la valeur du pH_{pzc} diminue quand la solubilité cinétique augmente alors que pour le fer, le phénomène inverse s'observe.

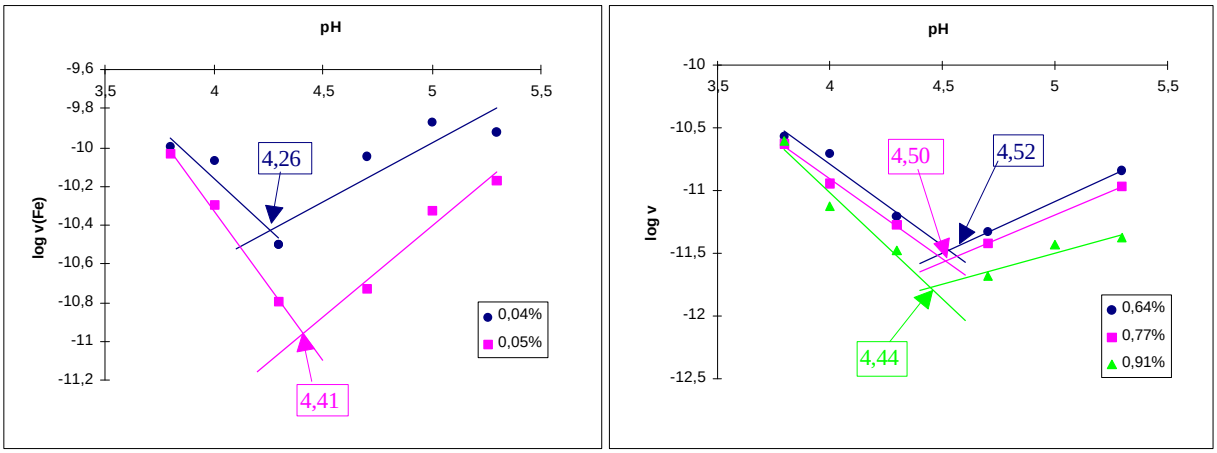


Figure IV-7: Détermination des valeurs de pH_{pzc} à partir des courbes de log v en fonction du pH dans le cas de Fe et Cu à différentes solubilités.

On peut imaginer que ces différents de pH_{pzc} observés en fonction du degré de solubilisation des particules sont dues au fait que la dissolution de différents minéraux silicatés contrôle la vitesse de dissolution pour les solubilités étudiées. Les pH_{pzc} obtenus correspondent alors aux différents minéraux qui se dissolvent quasiment simultanément. Le scénario implique que les minéraux silicatés ont des cinétiques de dissolution très proches. Les pH_{pzc} trouvés ici sont proches et confirment donc le mécanisme de dissolution avancé.

Pour ce qui est des autres éléments, excepté l'aluminium, ils présentent tous une diminution de la vitesse avec l'augmentation du pH quelque soit le degré d'avancement de la réaction. Ceci laisse présager que les pH_{pzc} de ces éléments dans le cas des minéraux les contenant sont, pour les solubilités obtenues, supérieurs aux pH étudiés les plus forts. Pour l'aluminium, le pH_{pzc} serait inférieur aux pH expérimentés.

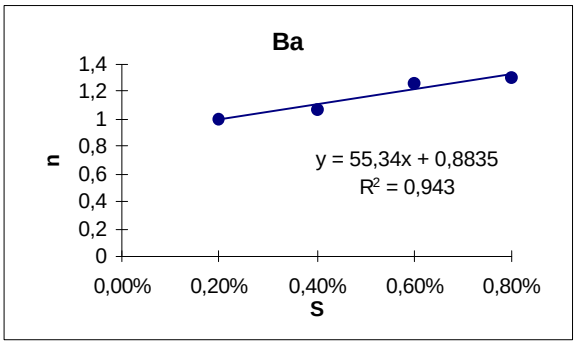
Comme cela est observé au niveau des pH_{pzc}, il apparaît sur la figure IV-5 que les équations des droites reliant pH et log v dépendent des valeurs de solubilité pour lesquelles la linéarisation a été faite. Les valeurs de k_H, k'_H, n et m sont donc fonction du degré de solubilisation. Il est donc nécessaire pour pouvoir simuler la dissolution de l'aérosol en phase aqueuse, d'arriver à paramétriser au même titre que le pH, l'effet de la solubilité cinétique sur les vitesses de dissolution. Pour cela, nous avons cherché comment les paramètres cinétiques k_H, k'_H, n et m évoluent avec la solubilité cinétique. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'intervention de la solubilité sur la vitesse de dissolution semblait répondre à une cinétique d'ordre 1. Nous avons donc posé:

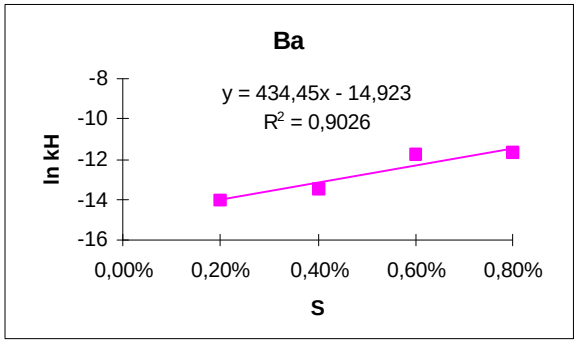
$$k_H = ke^{-\kappa S} \text{ et } k'_H = k'e^{-\kappa' S}$$

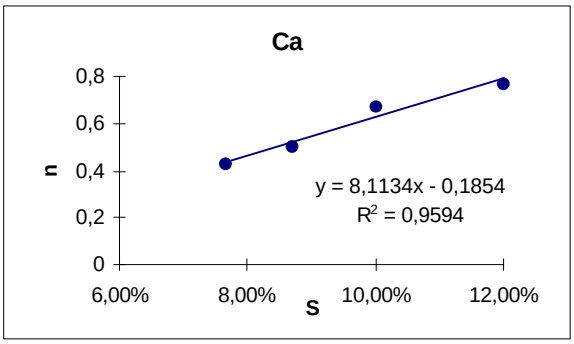
E. IV-12

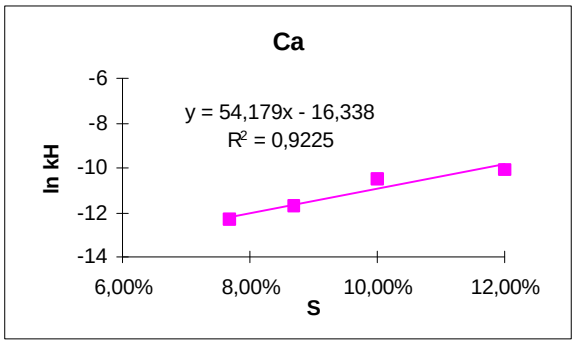
Ainsi, en traçant ln k_H ou ln k'_H en fonction de S, nous pouvons obtenir les valeurs de k, k', κ et κ'. En ce qui concerne, la dépendance de n et m à la solubilité, nous avons simplement tracé leur valeur en fonction de S en tentant une linéarisation de leur dépendance à la solubilité.

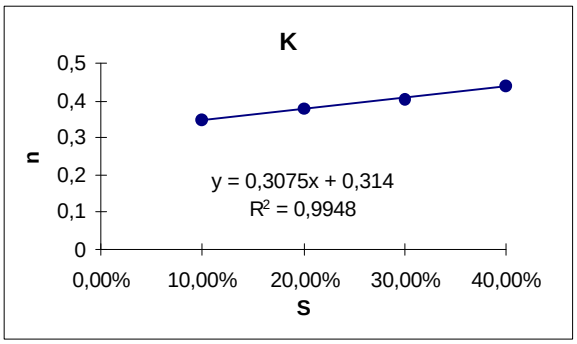
La figure IV-8 donne ln k_H et n en fonction de S pour Ba, Ca, K, Mg, Mn, Na, Si et Sr et la figure IV-9 pour ln k'_H et m pour Al. Il apparaît que pour tous les éléments, nous obtenons bien une relation linéaire entre lnk_H ou lnk'_H et S, ainsi qu'entre n et S et m et S.

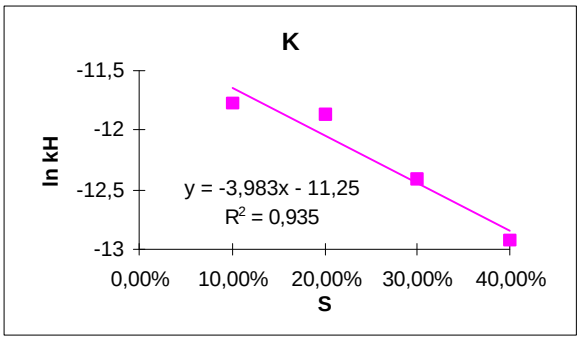


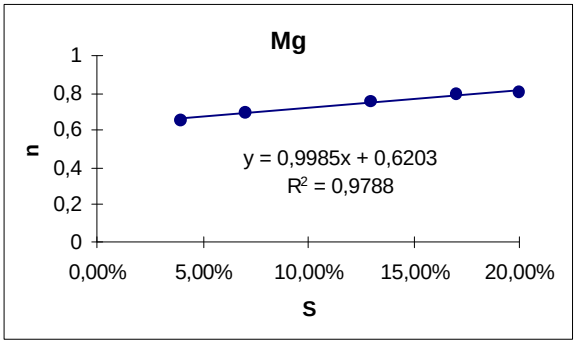


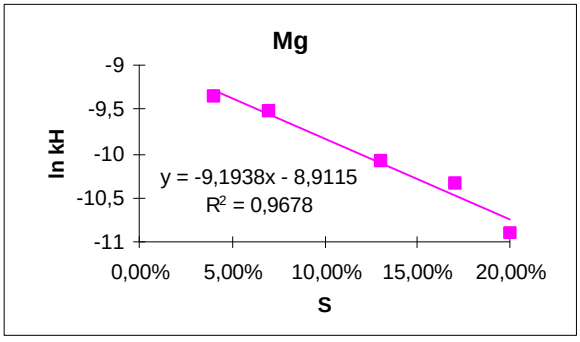












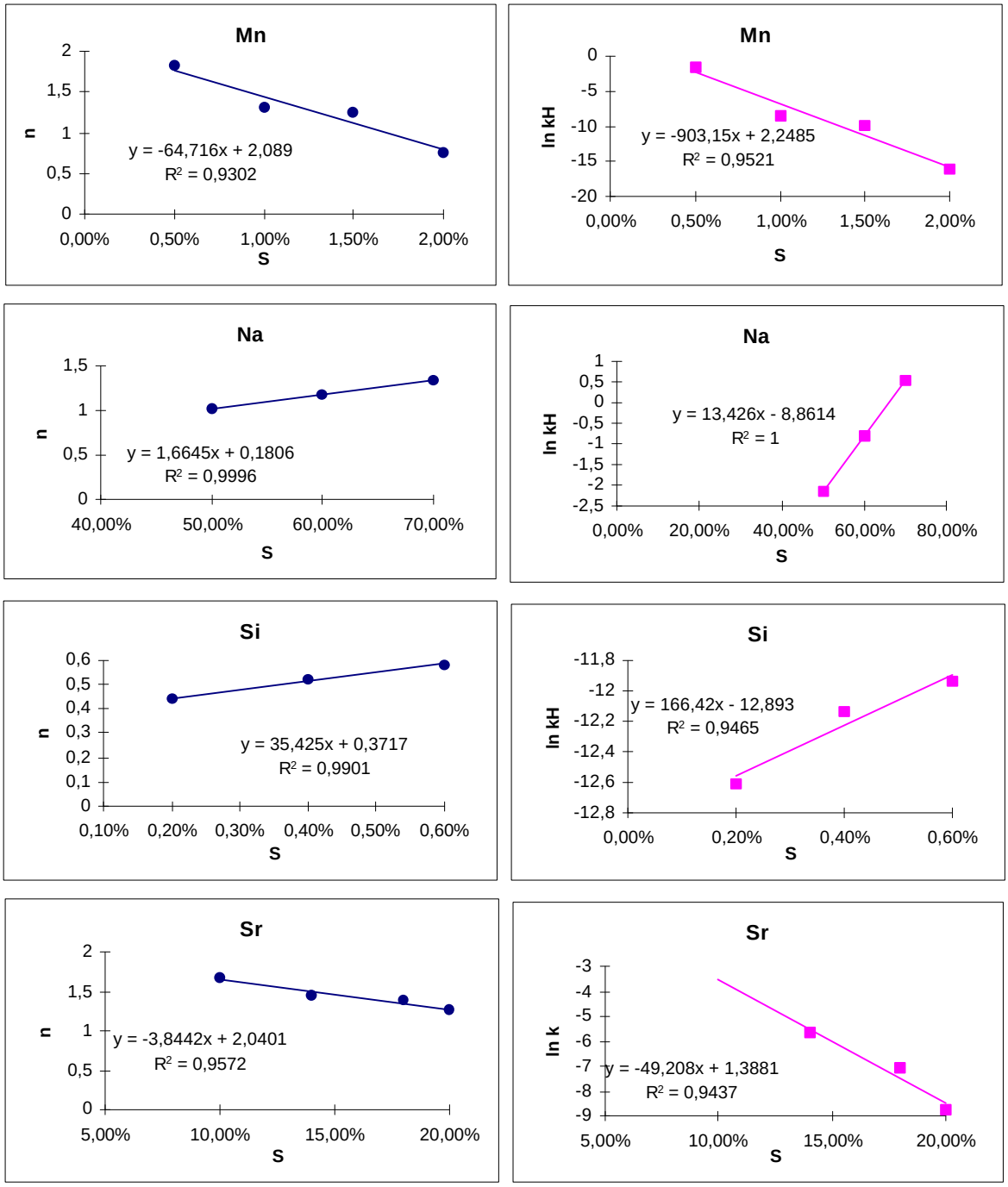


Figure IV-8: n=f(S) à gauche et lnk= f(S) à droite pour les différents éléments présentant une vitesse de dissolution dépendante de H^+.

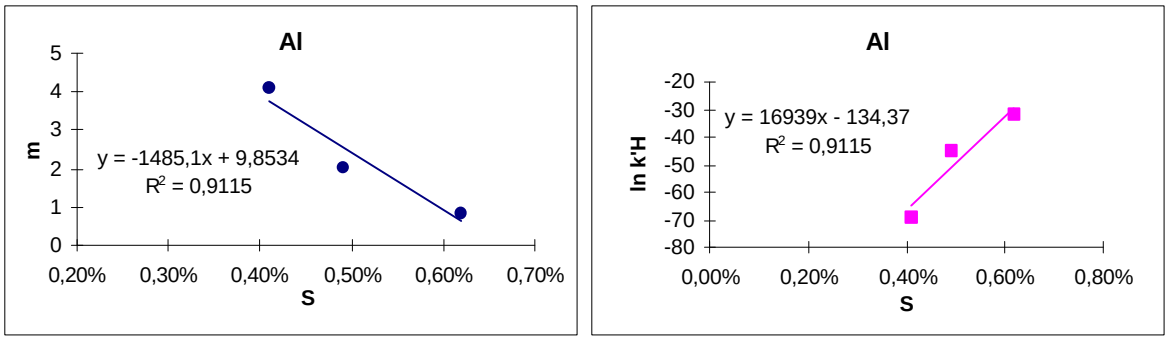


Figure IV-9: m=f(S) à gauche et lnk'=f(S) à droite pour Al

D'après, les figures IV-8 et IV-9, je peux exprimer les valeurs des paramètres cinétiques en fonction de la solubilité selon les expressions suivantes:

$$k_H = k\, e^{-\kappa S} \qquad \text{et} \qquad k'_H = k'\, e^{-\kappa' S}$$

E. IV-13 et E. IV-14

$$n = n_0 + \alpha S \qquad \text{et} \qquad m = m_0 + \beta S$$

E. IV-15 et E. IV-16

où k, k', n_0 et m_0 sont les valeurs respectives de k_H, k'_H, n et m quand la solubilité est nulle (donc pour l'état initial d'avancement de la réaction), et κ, κ', α et β sont les paramètres de proportionnalité de k_H, k'_H, a et b avec la solubilité cinétique.

Les résultats obtenus pour les valeurs de k, k', n_0, m_0, κ, κ', α et β, déduits des graphes ln k = f(S) et n et m = f(S), sont reportés dans le tableau IV-2 pour les éléments dont la dissolution est augmentée avec la baisse du pH, et dans le tableau IV-3 pour le l'aluminium, le cuivre et le fer.

	Ba	**Ca**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Si**	**Sr**
n_0	0,88	-0,18	0,31	0,62	2,08	0,18	0,37	2,02
α	55,34	8,11	0,30	0,99	-64,71	1,66	35,42	-3,84
k (min^{-1})	$3,30\ 10^{-7}$	$8,03\ 10^{-8}$	$1,30\ 10^{-5}$	$1,35\ 10^{-4}$	9,47	$1,42\ 10^{-4}$	$2,52\ 10^{-6}$	0,52
κ	-4,34	-54,2	3,98	9,19	903,2	-13,4	-166,4	38,01

Tableau IV-2: Valeurs des paramètres cinétiques reliant pH et vitesse de dissolution dans le cadre d'une relation $v=k[H^+]^n$

	n_0	**α**	**k**	**κ**	**m_0**	**β**	**k'**	**κ'**
Fe	1,39	-1146,6	$1,50\ 10^{-5}$	10317	0,18	-1857,2	$2,49\ 10^{-8}$	30884
Cu	0,25	-5,54	$3,58\ 10^{-10}$	190,65	1,01	-166,64	$1,33\ 10^{-4}$	2544,4
Al					-9,85	-1485	$4,40\ 10^{-59}$	-16939

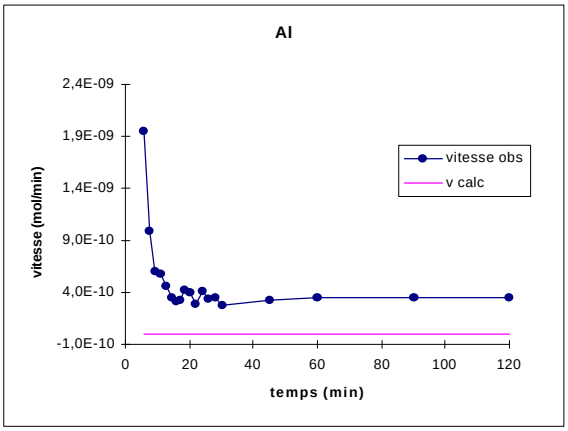
Tableau IV-3: Valeurs des paramètres cinétiques reliant le pH et la vitesse de dissolution de Al, Cu et du Fe. k et k' sont en min^{-1}

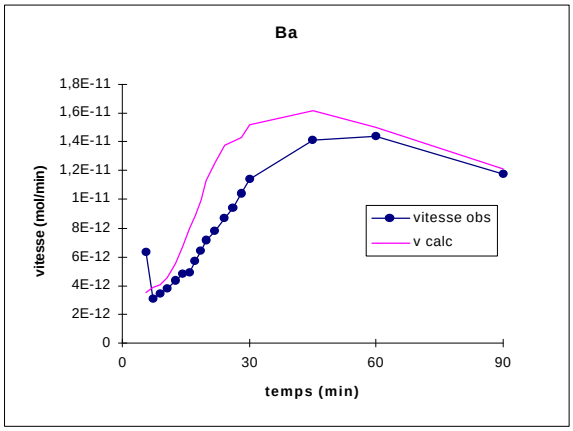
En remplaçant dans l'expression E. IV-6, les paramètres k_H, k'_H, n et m par leur expression en fonction du degré de solubilisation obtenus en E. IV-13, E. IV-14, E. IV-15 et E. IV-16, on obtient:

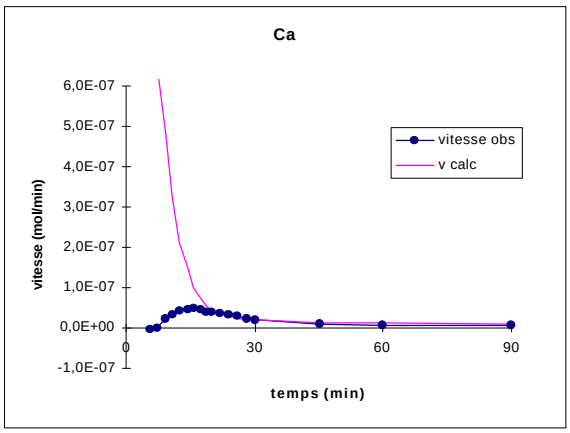
$$v_{pH} = (ke^{-\kappa S})[H^+]^{(n_0 + \alpha S)} + (k'e^{-\kappa' S})[H^+]^{(m_0 + \beta S)}$$

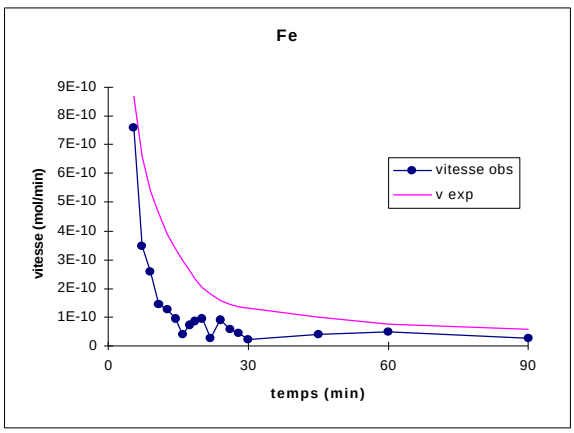
E. IV-17

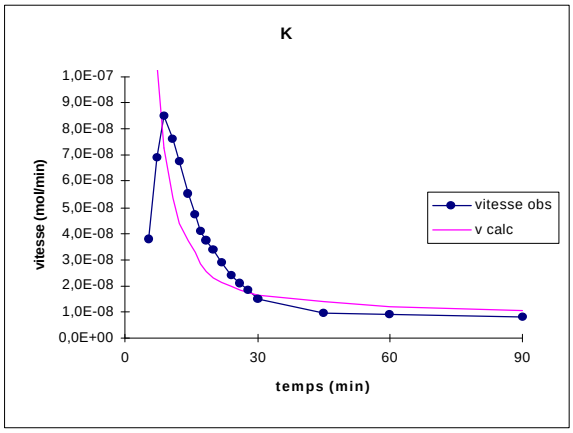
A partir de cette expression et des paramètres cinétiques calculés, j'ai simulé les vitesses de dissolution des Loess du Cap Vert pour les différents pH d'étude et j'ai comparé les résultats obtenus avec les vitesses trouvées expérimentalement. J'ai représenté sur la figure IV-10 le cas de la simulation d'une expérience de dissolution à pH 4,7 sur les loess du Cap Vert à partir de l'expression E. IV-17 en comparaison avec les résultats de la manipulation.

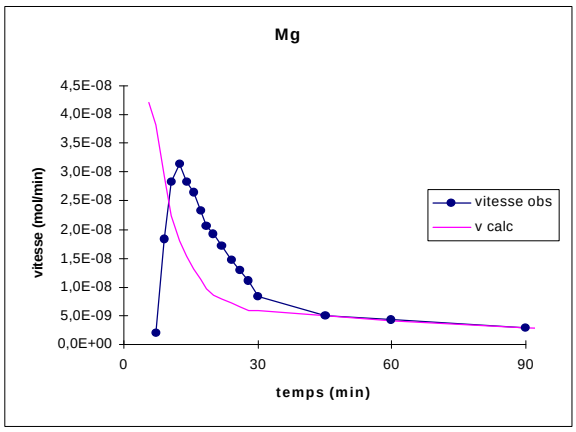

Al
2,4E-09
1,9E-09
1,4E-09
9,0E-10
4,0E-10
-1,0E-10
0
20
40
60
80
100
120
vitesse (mol/min)
temps (min)
vitesse obs
v calc

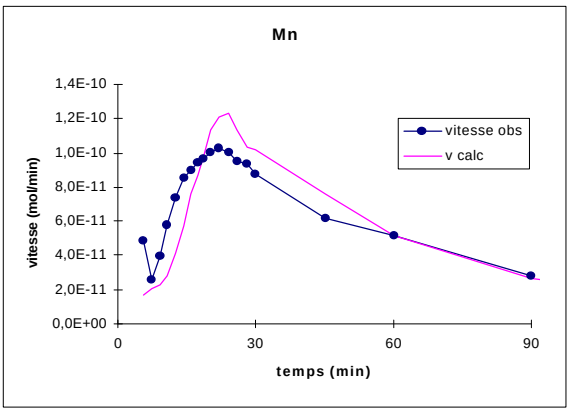

Ba
1,8E-11
1,6E-11
1,4E-11
1,2E-11
1E-11
8E-12
6E-12
4E-12
2E-12
0
0
30
60
90
vitesse (mol/min)
temps (min)
vitesse obs
v calc

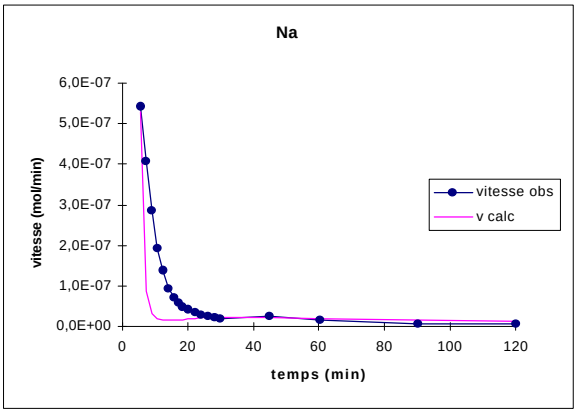

Ca
6,0E-07
5,0E-07
4,0E-07
3,0E-07
2,0E-07
1,0E-07
0,0E+00
-1,0E-07
0
30
60
90
vitesse (mol/min)
temps (min)
vitesse obs
v calc


Fe
9E-10
8E-10
7E-10
6E-10
5E-10
4E-10
3E-10
2E-10
1E-10
0
0
30
60
90
vitesse (mol/min)
temps (min)
vitesse obs
v exp


K
1,0E-07
9,0E-08
8,0E-08
7,0E-08
6,0E-08
5,0E-08
4,0E-08
3,0E-08
2,0E-08
1,0E-08
0,0E+00
0
30
60
90
vitesse (mol/min)
temps (min)
vitesse obs
v calc


Mg
4,5E-08
4,0E-08
3,5E-08
3,0E-08
2,5E-08
2,0E-08
1,5E-08
1,0E-08
5,0E-09
0,0E+00
0
30
60
90
vitesse (mol/min)
temps (min)
vitesse obs
v calc


Mn
1,4E-10
1,2E-10
1,0E-10
8,0E-11
6,0E-11
4,0E-11
2,0E-11
0,0E+00
0
30
60
90
vitesse (mol/min)
temps (min)
vitesse obs
v calc


Na
6,0E-07
5,0E-07
4,0E-07
3,0E-07
2,0E-07
1,0E-07
0,0E+00
0
20
40
60
80
100
120
vitesse (mol/min)
temps (min)
vitesse obs
v calc

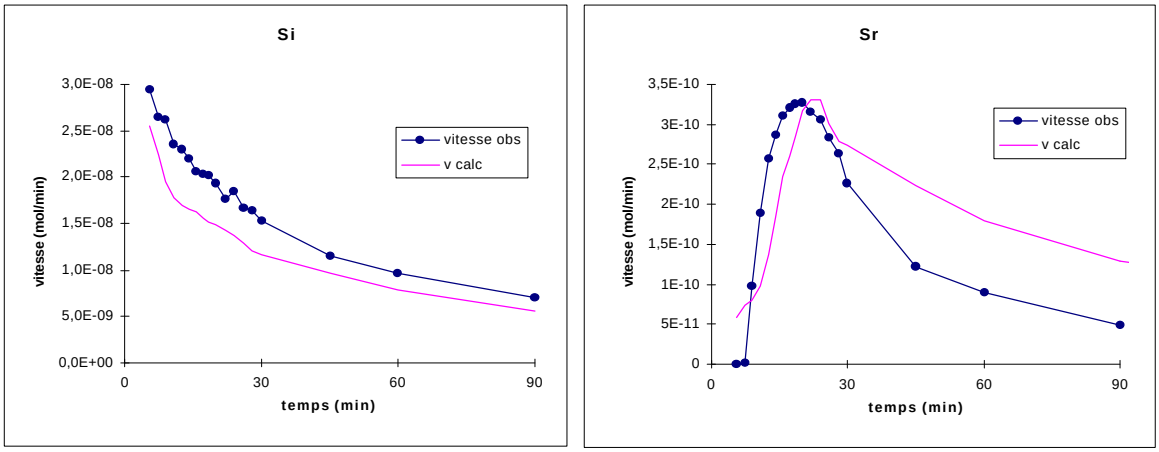
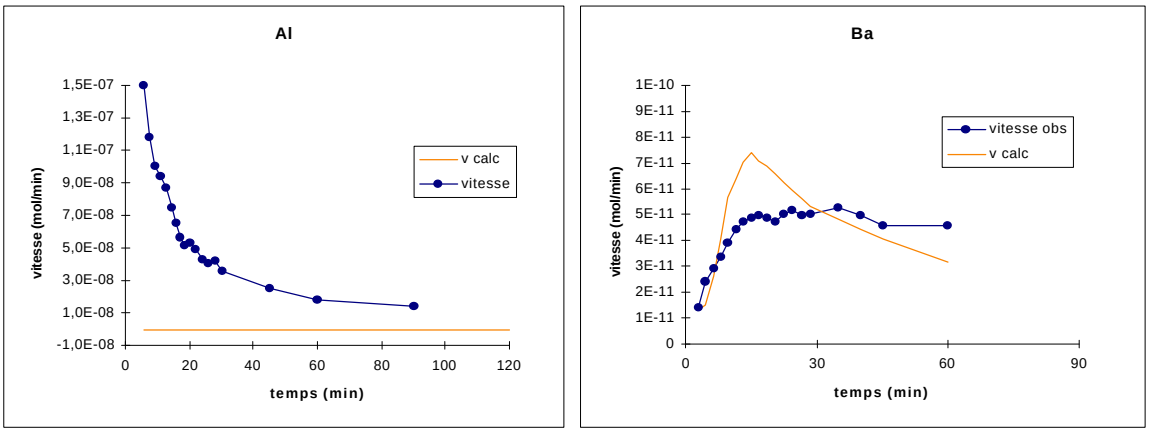


Figure IV-10: Vitesses de dissolution des différents éléments étudiés à partir du loess du Cap Vert pour une expérience à pH 4,7 dans le cas des mesures observées et des valeurs calculées selon l'expression reliant vitesse, pH et solubilité.

Hormis Al pour lequel les résultats de simulation sont très éloignés des valeurs réelles, on constate que la simulation à partir de la paramétrisation de l'effet du pH et de la solubilité sur la dissolution donne des résultats qui sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus expérimentalement.

Pour les éléments avec des cinétiques monotones, l'allure des courbes de dissolution est respectée par la simulation. Dans le cas des éléments présentant des courbes en cloche, il faut différencier Ba, Mn et Sr pour lesquels l'allure en cloche est retrouvée par simulation de Ca, K et Mg pour lesquels l'allure des courbes de dissolution n'est pas retrouvée. On peut noter toutefois pour ces derniers éléments que les points expérimentaux obtenus après 30 min de dissolution sont bien simulés, alors qu'ils le sont moins bien pour Mn et Sr. Il apparaît ainsi que pour ces éléments, la phase de croissance des vitesses de dissolution correspondant aux variations de pH en début d'expérience est mal exprimée par la paramétrisation. On peut alors penser que les paramètres qui expriment la dépendance au pH sont la cause de l'écart entre les valeurs simulées et les valeurs expérimentales.

Pour élucider ce point, nous avons utilisé les résultats obtenus pour une simulation d'une expérience à pH 4 (Figure IV-11). Dans cette expérience, nous avons vu que les variations de pH en cours d'expérience ont une amplitude beaucoup plus faible et que le pH retrouve une valeur stable plus rapidement que dans l'expérience à pH 4,7.



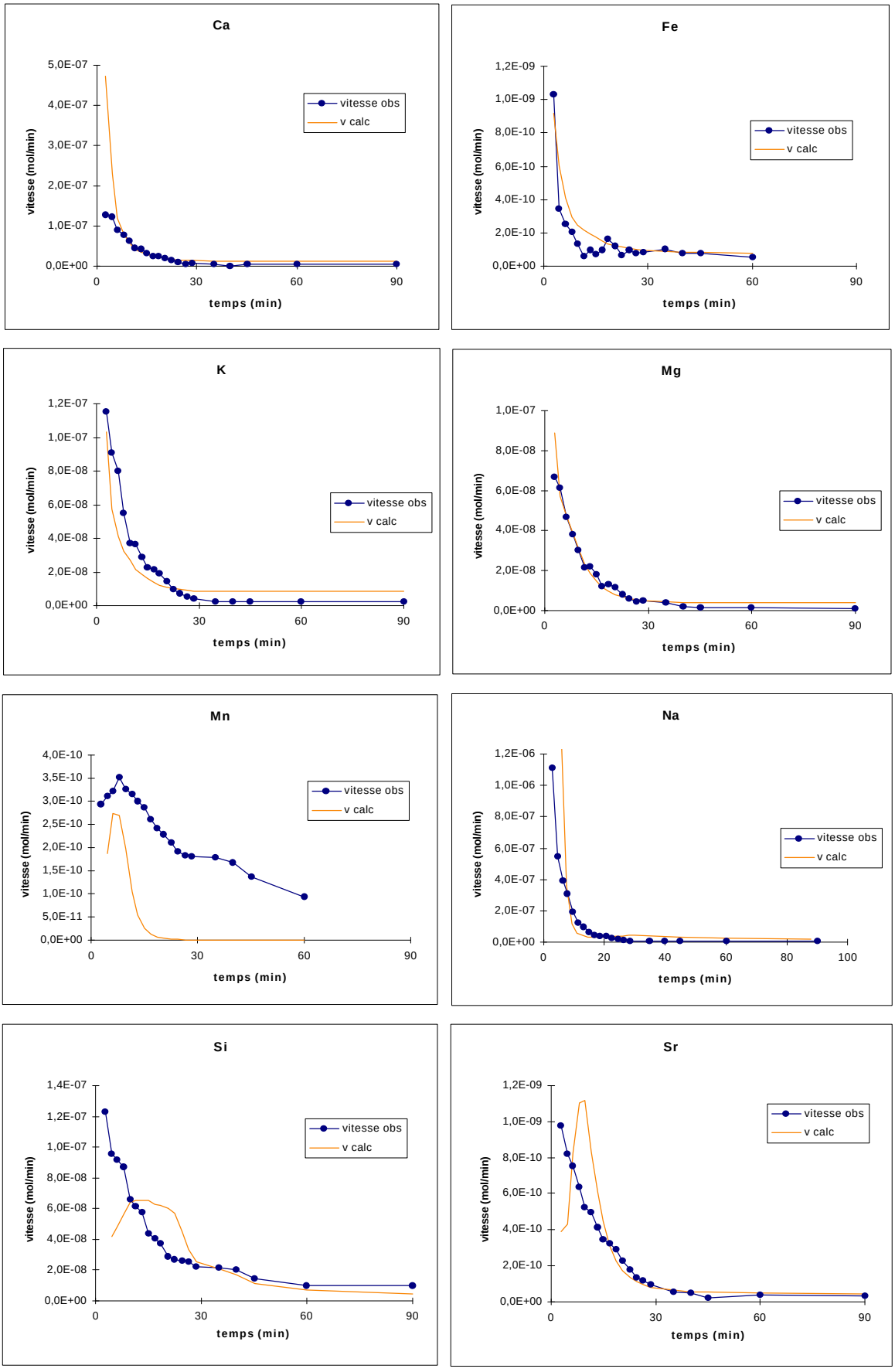
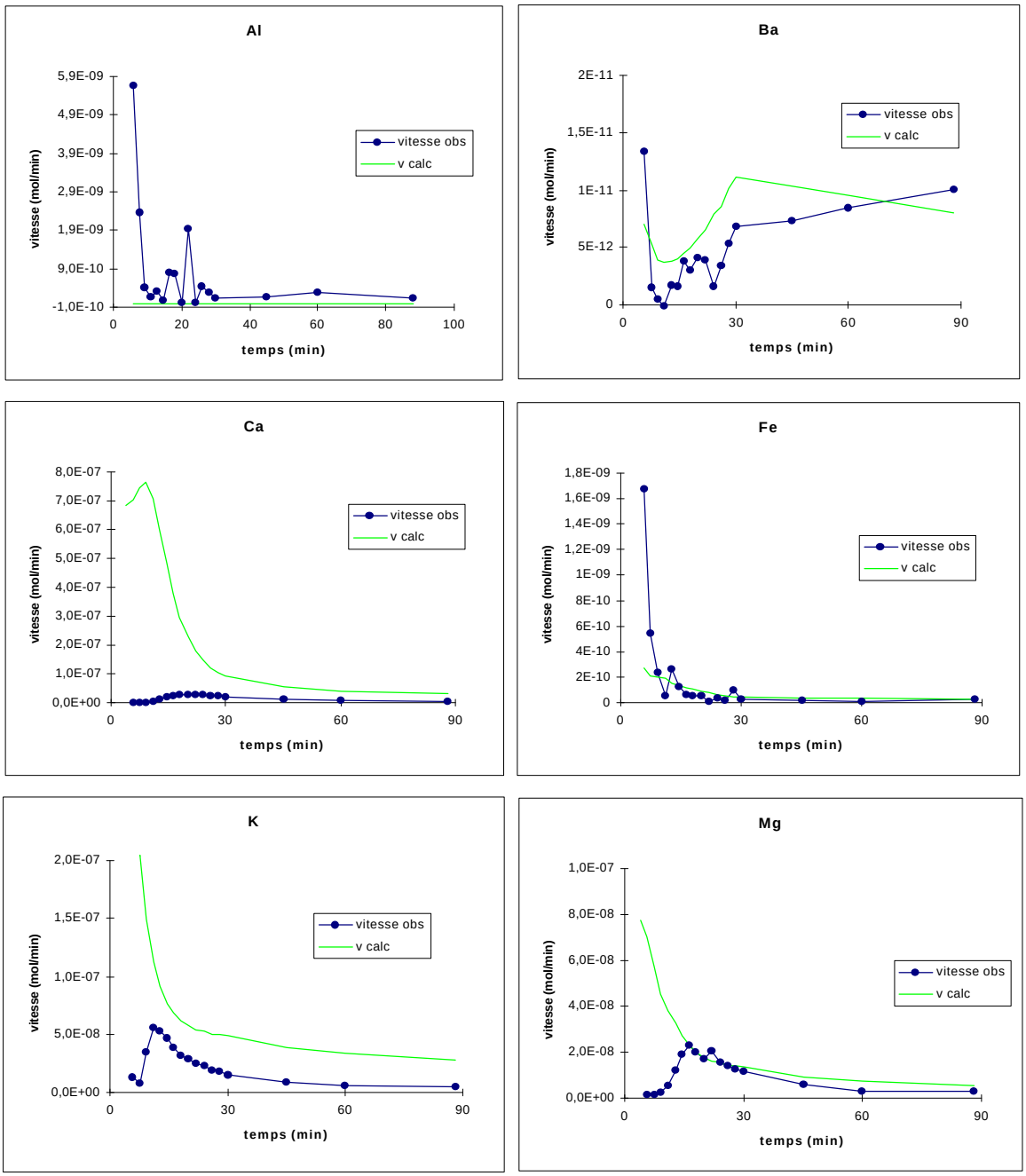


Figure IV-11: Vitesses simulées (v calc) en comparaison des vitesses obtenues expérimentalement (vitesse obs) pour une expérience à pH 4 sur des loess du Cap Vert.

Il apparaît qu'à ce pH d'étude, la plupart des éléments ont des cinétiques monotones qui semblent être simulées de façon satisfaisante, excepté Al pour lequel les valeurs simulées demeurent beaucoup trop faibles et Si et Sr pour lesquels la simulation donne des courbes en cloche. En ce qui concerne Ba et Mn, la simulation apparaît beaucoup moins concordante avec la réalité pour ce pH qu'à pH 4,7.

Si on regarde maintenant les résultats de simulation obtenus pour l'expérience à pH 5 (Figure IV-12), il apparaît que les cinétiques de dissolution des éléments en cloche ne sont pas simulées de façon satisfaisante pour Ca, K et Mg, alors qu'elles le sont un peu mieux pour Ba, Mn et Sr.



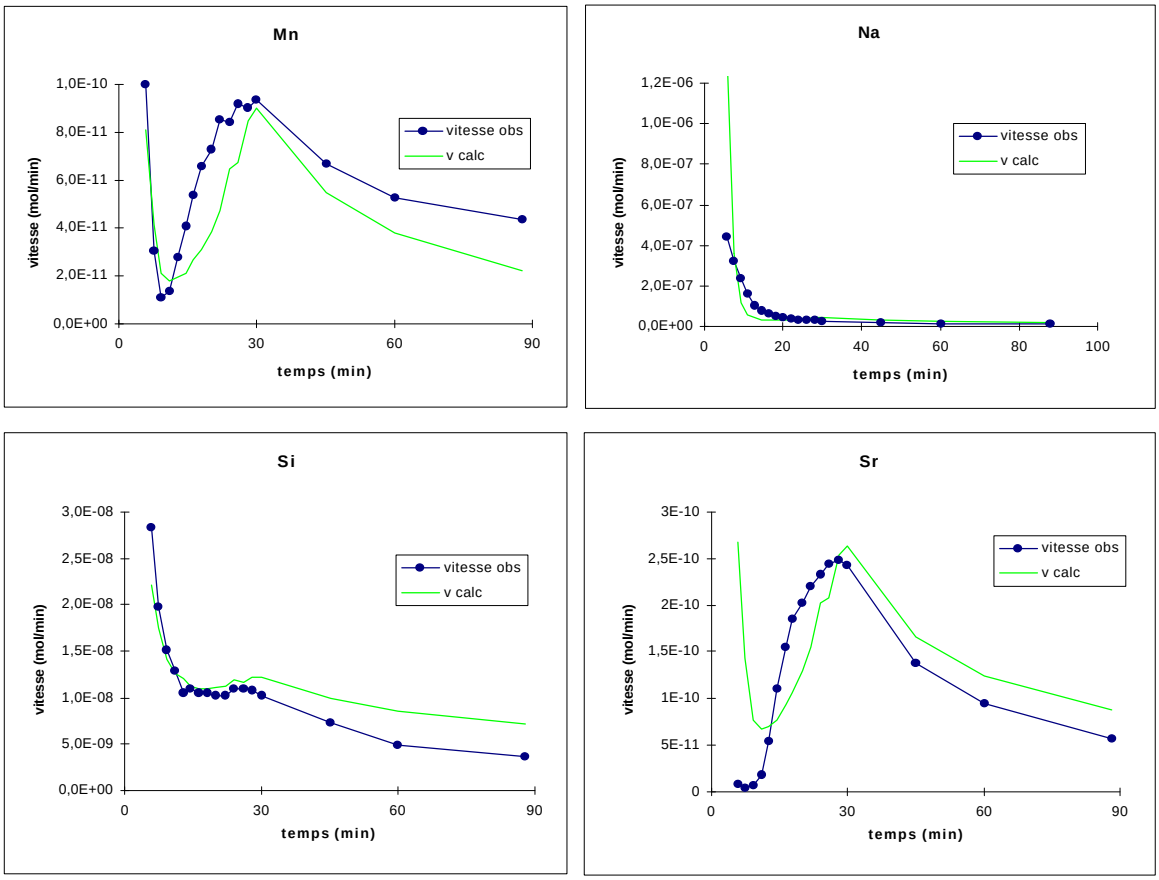


Figure IV-12: Résultats de simulation (v calc) d'une expérience à pH 5 en comparaison des résultats expérimentaux (vitesse obs) pour les différents éléments étudiés.

Finalement, les résultats de simulation mettent clairement en évidence un problème pour simuler les cinétiques en cloche ou en pseudo-cloche, alors que la simulation des cinétiques monotones, particulièrement quand les variations de pH sont faibles, est meilleure. Ceci laisse penser que les valeurs de k_0 et n_0 ont été mal définie. Il faut noter que la détermination de ces valeurs ne distingue pas la première étape de dissolution de la seconde. En effet, elle se fait à partir des valeurs de S sans regarder si, à ce que degré de solubilisation, on dissout des phases amorphes ou des phases cristallines silicatées. Or il est fort probable que la dépendance au pH de la dissolution des phases très solubles et différente de celle des phases silicatées. Toutefois, sur les résultats que nous obtenons, il apparaît clairement que la relation établie entre S et lnk est linéaire, ce qui peut laisser supposer que la dissolution d'un seul minéral a été prise en compte. On voit que l'on simule mieux l'étape tardive de la dissolution que la première étape: il est donc fort probable que les valeurs de solubilité utilisée pour avoir k_0 et n_0 sont celles correspondant à la dissolution de minéraux silicatés. En conséquence, on peut certainement considérer que les écarts obtenus entre les valeurs simulées et les valeurs expérimentales sont dues à un artefact dans la détermination de k_0 et n_0.

IV.3 Conclusions

Nous avons ainsi établi un mécanisme de dissolution qui rend compte des observations faites sur les différents facteurs d'influence et également qui permet d'aboutir via la paramétrisation de ces facteurs à un modèle empirique rendant compte des cinétiques de dissolution observées.

On peut en effet conclure que la paramétrisation de la cinétique de dissolution comme nous l'avons effectuée peut permettre de bien simuler ce qui se passe en réalité lorsque l'on prend en compte une seule phase solide. Le problème dans notre cas est de travailler sur une phase solide, les loess, extrêmement complexe d'un point de vue minéralogique. De ce fait, nous ne pouvons pas à l'heure actuelle simuler de façon totalement satisfaisante les valeurs expérimentales. Cependant, il est fort probable que nous puissions progresser en travaillant sur des phases moins complexes. On pourrait ainsi travailler sur des minéraux purs, afin d'en tirer des constantes qui puissent ensuite être extrapolées à des mélanges minéraux. Ainsi, il devrait être possible d'aboutir à terme à un modèle opérationnel de dissolution de l'aérosol dans la goutte. Nous avons néanmoins mis en avant d'ores et déjà un schéma réactionnel qui permet d'expliquer en grande partie les résultats observés.

Conclusions et Perspectives

Le but de ce travail était d'apporter des données qualitatives et quantitatives sur le processus de dissolution de l'aérosol en phase aqueuse atmosphérique afin de mieux comprendre le rôle des aérosols sur l'atmosphère et dans les cycles biogéochimiques.

La dissolution de l'aérosol dans la goutte d'eau est un domaine d'étude très peu documenté car assez récent. Le peu de travaux menés à l'heure actuelle s'intéressent plus particulièrement à la solubilité des aérosols en phase aqueuse. Du fait de la diversité des conditions atmosphériques rencontrés dans les nuages que ce soit en phase solide ou en phase aqueuse, ces études mettent en évidence de fortes variabilités de cette solubilité qui est fonction d'un certain nombre de facteurs déjà recensés (pH, nature de l'aérosol, ...). Toutefois, aucune étude n'a jusqu'à maintenant permis d'établir comment ces facteurs agissent et donc de comprendre le processus de dissolution proprement dit. La compréhension d'un tel processus exige des moyens d'étude stricts et systématiques adaptés à un suivi des cinétiques de dissolution de l'aérosol en phase aqueuse atmosphérique, et c'est dans cette voie que ma thèse a été orientée. Ainsi, j'ai dû m'intéresser à des domaines d'étude autres que la chimie atmosphérique, tels que ceux de la minéralogie, de la géochimie marine ou encore de la géologie. Cest dans cette dernière que l'étude de la dissolution a été la plus largement abordée aussi bien d'un point de vue méthodologique que chimique.

Sur la base de ces travaux, j'ai mis en place un dispositif expérimental original, consistant en un réacteur de dissolution en circuit ouvert, auquel j'ai associé des conditions opératoires de propreté très rigoureuses et un outil d'analyse précis et très sensible, l'ICP-AES. J'ai montré que cet ensemble expérimental était très bien adapté pour suivre de façon reproductible des cinétiques de dissolution dans des conditions proches des conditions nuageuses.

Grâce à ce protocole expérimental, j'ai pu suivre, de façon systématique, l'effet de divers facteurs sur la cinétique de dissolution d'aérosols atmosphériques modèles. J'ai ainsi pu montrer que le pH initial de la phase aqueuse ainsi que ses variations en cours de dissolution constituaient des facteurs essentiels expliquant les cinétiques de dissolution. Cette dépendance au pH est aussi fortement influencée par le degré d'avancement de la réaction de dissolution. Cette notion de degré de solubilisation a été utilisée pour la première fois comme donnée quantitative permettant de suivre de façon indirecte le rôle de la nature de l'aérosol sur la dissolution. Les valeurs de solubilités cinétiques obtenues sont comparables à celles déjà mesurées dans les gouttes de pluie ou de nuage et laissent donc penser que l'étude dans le réacteur de dissolution rend bien compte de la réalité atmosphérique.
Cette étude a aussi porté sur l'influence de la force ionique de la phase aqueuse sur la dissolution, influence qui n'avait jamais été étudiée au niveau atmosphérique. Ceci a permis de montrer que ce facteur n'avait pas d'effet sur la solubilisation des aérosols minéraux dans la gamme de valeurs usuellement rencontrés dans l'atmosphère. Il a aussi été mis en évidence que la cinétique de dissolution était dépendante du contre-anion de l'acide utilisé pour simuler la dissolution de gaz atmosphériques en phase aqueuse. Cette dépendance semble apparentée aux propriétés complexantes des anions, et dans ce sens confirment les observations déjà faites par Lim & Jickells (1990) qui étaient les seuls auteurs à avoir étudié le rôle de l'anion conjugué à l'acide sur la dissolution.

Pour la première fois, les modifications de l'état d'altération de la particule au cours des différents cycles nuageux ont été simulées en réacteur d'évaporation. Les aérosols ainsi altérés ont subit des expériences de dissolution. Les résultats de ces expériences montrent encore une fois l'importance du pH de la phase aqueuse et du degré de solubilisation de la particule. Il apparaît que ces effets sont plus importants en milieu très acide quand la composition de la goutte d'eau n'est pas fixée par la dissolution de l'aérosol lui-même, c'est à dire quand c'est la dissolution des gaz atmosphériques acides dans la goutte qui détermine le pH de la phase aqueuse. De plus, j'ai pu montrer que l'influence de l'un ou l'autre des facteurs est réversible et dépend exclusivement du dernier cycle nuageux subit par l'aérosol.

L'ensemble des résultats obtenus par cette étude des facteurs d'influence est totalement en accord avec les données disponibles sur la chimie atmosphérique dans la littérature. Il permet donc de confirmer les résultats obtenus sur des études très diverses, mais également apporte un certain nombre de données nouvelles et précises sur le processus de dissolution.

L'ignorance ou l'absence de quantification de l'effet de ces divers paramètres sur la dissolution avaient jusqu'à présent empêché toute tentative de modélisation du mécanisme de dissolution de l'aérosol au sein des gouttes d'eau nuageuse. J'ai donc apporté des données qualitatives et quantitatives qui m'ont permis d'ébaucher, sur les bases des travaux traitant de l'altération des roches, un mécanisme de dissolution de l'aérosol rendant compte dans une large mesure de toutes les observations faites à l'heure actuelle au niveau atmosphérique. Ce mécanisme a permis d'établir un modèle empirique qui a pour but de décrire les vitesses de dissolution des aérosols en fonction du pH et du degré de solubilisation de la particule. L'application de ce modèle aux expériences de dissolution dans notre réacteur permet de simuler en partie les résultats cinétiques observés. Il semble que la nature minéralogique complexe des loess constitue la cause essentielle de divergence de ce modèle avec les résultats expérimentaux. Dans l'idée de paramétriser les cinétiques de dissolution, il sera donc nécessaire de faire des études sur des minéraux purs, afin d'en tirer des constantes qui pourront ensuite être extrapolées à des mélanges minéraux.

Bien que nous ne puissions à l'heure actuelle simuler de façon totalement satisfaisante les valeurs expérimentales, il est fort probable que nous puissions le faire en travaillant sur des phases moins complexes. Ainsi, il sera possible d'aboutir à terme à un modèle de dissolution de l'aérosol dans la goutte. Nous avons néanmoins mis en avant un schéma réactionnel qui permet d'expliquer les résultats observés et qui amènent donc à pouvoir discuter le rôle de la fraction soluble des aérosols en phase aqueuse.

Rapprochons maintenant ce scénario de dissolution de la réalité d'un cycle nuageux. Pendant l'étape de condensation, les phases amorphes et silicatées se dissolvent, la solubilisation de ces dernières entraînant la formation d'une couche résiduelle. Lorsque la goutte s'évapore, tous les éléments dissous précipitent en surface sous une forme minéralogique différente de la forme initiale. Nous avons vu, dans notre étude sur les cycles d'évapocondensation, que la précipitation des éléments en surface n'entraîne qu'une très faible modification de la cinétique de dissolution et du degré de solubilisation tant que la composition de la phase dissoute n'est pas trop perturbée par celle de gaz atmosphériques acides. Le scénario proposé confirme cette observation. Ainsi le processus de dissolution des aérosols en phase aqueuse, s'il ne dépend que de lui-même, n'aura que peu de répercussion sur la fraction soluble de l'aérosol.

En conséquence, pour un aérosol donné, si on connaît la fraction soluble initiale de la particule en fonction du pH de la goutte (ce qui est faisable par nos expériences), on peut déterminer à partir de notre modèle, la quantité d'éléments libérables en phase aqueuse au cours de cycles successifs d'évapocondensation intervenant en zone propre où les aérosols sont les seuls facteurs qui interviennent sur le pH de la goutte. Nous pouvons aussi prédire le comportement de l'aérosol crustal lorsqu'il est mélangé à des masses d'air acides, quand celles-ci parviennent à neutraliser complètement l'alcalinité de l'aérosol. Ceci peut présenter deux applications au niveau de l'atmosphère:

1. Au niveau chimique, nous avons vu dans l'introduction que les aérosols sont les sources principales de métaux dans les gouttes nuageuses. Or ces métaux interviennent dans différents cycles catalytiques impliqués dans diverses réactions chimiques en phase aqueuse. Ainsi, le modèle élaboré ici, enrichi de quelques perfectionnements et allié à un modèle de chimie aqueuse pourra permettre d'estimer l'effet chimique de l'incorporation d'un aérosol donné dans une goutte d'eau.

2. Au niveau du rôle climatique de l'aérosol, nous avons vu dans l'introduction que la fraction soluble des aérosols conditionne en grande partie la formation des nuages et les précipitations. Plus cette fraction soluble est importante, plus la capacité de l'aérosol a agir comme CCN va être importante. Les aérosols agissent également sur le bilan radiatif terrestre via la formation de nuage, mais aussi directement puisque, selon leur composition de surface, ils réfléchissent ou absorbent les radiations terrestres ou solaires. Ainsi, si on ajoute au modèle décrit ici une paramétrisation de la phase de précipitation des éléments à la surface de l'aérosol, il sera possible de déterminer quelles sont les espèces minérales qui y participent et donc de connaître comment les propriétés radiatives et hygroscopiques des particules évoluent pendant les cycles d'évapocondensation.

A la vue de ces réflexions, il semble particulièrement important de pouvoir appliquer de façon numérique le modèle de comportement de l'aérosol en phase aqueuse élaboré dans ce travail. Nous avions déjà vu dans l'introduction que la connaissance de la réactivité de l'aérosol dans la goutte d'eau était nécessaire à la compréhension du rôle de l'aérosol sur l'atmosphère. Nous voyons après ce travail que cette donnée est non seulement nécessaire mais aussi essentielle pour déterminer le rôle des aérosols dans l'atmosphère. Connaître la réactivité de l'aérosol implique d'appréhender en totalité son comportement dans la goutte nuageuse. Or, le suivi des réactions de dissolution et de précipitation est le seul moyen d'accéder aux concentrations en métaux libérés en solution et aussi aux modifications de surface de l'aérosol.

Bibliographie

Aagaard, P. & Helgeson, H.C., Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions, I. theorical considerations, *American journal of Science*, ***282***, 237-285, 1982.

Acker, J.G. & Bricker, O.P., The influence of pH on biotite dissolution and alteration kinetics at low temperature, *Geochim. Cosmochim. Acta*, ***56***, 3073-3092, 1992.

Andreae, M.O., Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical sulfur cycle, *Mar. Chem.*, ***30***, 1-29, 1990.

Andreae, M.O., Charlson, R.J., Bruynseels, F., Storms, H., Van Grieken, R. & Maenhaut, W., Internal mixture of Sea Salt, Silicates, and Excess Sulfate in marine aerosols, *Science*, ***32***, 1620-1623, 1986.

Ausset, P., Approche expérimentale de la formation des croûtes noires sulfatées sur les matériaux pierreux en atmosphère urbaine polluée, Thèse de doctorat, Paris XII, 1996.

Ausset, P., Bannery, F. & Lefèvre, R., Les microparticules dans l'air et dans une croûte noire de Saint-Trophime d'Arles: 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, p. 325-334, 1992.

Ausset, P., Del Monte, M. & Lefèvre, R.A., Embryonic sulphated black crusts on carbonate rocks in atmospheric simulation chamber and in the field: Role of carbonaceous fly-ash, *Atmos. Environ.*, ***33***, 1525-1534, 1999.

Biber, M.V., Dos Santos Afonse, M. & Stumm, W., The coordination chemistry of weathering: IV- Inhibition of the dissolution of oxide minerals., *Geochim. Cosmochim. Acta*, ***58***, 1999-2010, 1994.

Bott, A. & Carmichael, G.R., Multiphase chemistry in a microphysical radiation fog model-A numerical study, *Atmos. Environ.*, ***27***, 503-522, 1993.

Boutron, C.F., A clean laboratory for ultralow concentration heavy metal analysis, *Fresenius J. Anal. Chem.*, ***337***, 482-491, 1990.

Brady, P.V. & Walther, J.V., Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, ***53***, 2823-2830, 1989.

Brand, L.E., Sunda, W.G. & Guillard, R.R.L., Limitation of marine phytoplankton reproductive rates by zinc, manganese, and iron, *Limnol. Oceanogr.*, ***28***, 1182-1198, 1983.

Brandt, C. & Van Eldik, R., Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur(IV) oxides. Atmospheric-relevant processes and mechanisms, *Chem. Rev.*, ***95***, 119-190, 1995.

Bruno, J., Casas, I. & Puigdomènech, I., The kinetics of dissolution of UO_2 under reducing conditions and the influence of an oxidized surface layer (UO_{2+x}): Application of a continuous flow through reactor, *Geochim. Cosmochim. Acta*, ***55***, 647-658, 1991.

Buerki, P.R., Gaelli, B.C. & Nyffeler, V.P., Size-resolved trace metal characterization of aerosols emitted by four important source types in Switzerland, *Atmos. Environ.*, ***23***, 1659-1668, 1989.

Busenberg, E. & Clemency, C.V., The dissolution kinetics of feldspars at 25°C and 1 atm CO_2 partial pressure., *Geochim. Cosmochim. Acta*, ***40***, 41-49, 1976.

Caillère, S., Hénin, S. & Rautureau, M., *Minéralogie des argiles*, Masson, Paris, 1982.

Calvert, J., A., L., Kok, Walega, Lind & Cantrell, Chemical mechanism of acid generation in the troposphere, *Nature*, ***317***, 27-35, 1985.

Caquineau, S., Les sources des aérosols sahariens transportés au dessus de l'Atlantique tropical Nord : localisation et caractéristiques minéralogiques, Thèse, Université Paris 12, 1997.

Carroll-Webb, S.A. & Walther, J.V., A surface complex reaction model for the pH-dependence of corrodum and kaolinite dissolution rates, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, ***52***, 2609-2623, 1988.

Casey, W.H., Westrich, H.R. & Arnold, G.W., Surface chemistry of labradorite feldspar reacted with aqueous solutions at pH = 2, 3, 12, *Geochim. Cosmochim. Acta*, ***52***, 2795-2807, 1988.

Casey, W.H., Westrich, H.R., Arnold, G.W. & Banfield, J.F., The surface chemistry of dissolving labradorite feldspar, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, ***53***, 821-832, 1989.

Casey, W.H., Westrich, H.R., Banfield, J.F., Ferruzzi, G. & Arnolds, G.W., Leaching and reconstruction at the surfaces of dissolving chain-silicates minerals, *Nature*, ***366***, 253-256, 1993.

Casey, W.H., Westrich, H.R., Massis, T., Banfield, J.F. & Arnold, G.W., The surface of labradorite feldspar after acid hydrolysis, *Chem. Geol.*, ***78***, 205-218, 1989.

Charlson, R.J., Lovelock, J.E., Andreae, M.O. & Warren, S.G., Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate, *Nature*, ***326***, 655-661, 1987.

Chatfield, R.B. & Delaney, A.C., Convection links biomass burning to increased tropical ozone: however, models will tend to overpredict ozone, *J. Geophys. Res.*, ***95***, 18,473-18,488, 1990.

Chester, R., The atmospheric transport of clay minerals to the world ocean, *Sci. Geol.*, ***88***, 23-32, 1990.

Chester, R., Murphy, K.J.T., Lin, F.J., Berry, A.S., Bradshaw, G.A. & Corcoran, P.A., factors controlling the solubilities of trace metals from non-remote aerosols deposited to the sea surface by "dry" deposition mode., *Mar. Chem.*, ***42***, 107-126, 1993.

Chopinet, C., Analyse des loess des îles du Cap Vert, Rapport de DEUG, Université Paris XII, 1992.

Chou, L. & Wollast, R., Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, ***48***, 2205-2217, 1984.

Cohen, S., Chang, S.G., Markowitz, S.S. & Novakov, T., Role of fly ash in catalytic oxidation of S(IV) slurries, *Environ. Sci. Technol.*, ***15***, 1498-1502, 1981.

Colin, J.L., Jaffrezo, J.L. & Gros, J.M., Solubility of major species in precipitation: Factors of variation, *Atmos. Environ.*, ***24A***, 537-544, 1990.

Correns, C.W. & von Engelhardt, W., Untersuchungen uber die Verwitterung des Kalifeldspates:, *Chemie der Erde*, ***12***, 1-22, 1938.

Coudé-Gaussen, G., Les poussières sahariennes et leur contribution aux sédimentations désertiques et péridésertiques, Thèse d'état, Univ. P.-et-M.-Curie, 1989.

Coudé-Gaussen, G., *Les poussiéres sahariennes*, 485 pp., Eurotext, Paris, 1991.

Coudé-Gaussen, G., Rognon, P. & M., L.C., Incorporation progressive de poussières Sahariennes aux limons des îles orientales du Cap Vert, *C.R. Acad. Sci. Paris*, ***t.319***, 1343-1349, 1994.

D'Almeida, G.A., Koepke, P. & Shettle, E.P., *Atmospheric aerosols.Global climatology and radiative characteristics*, Deepak, 1991.

Daum, P.H., Kelly, T.J., Schwartz, S.E. & Newman, L., Measurements of the chemical composition of stratiform clouds, *Atmos. Environ.*, ***18***, 2671-2684, 1984.

Daum, P.H., Schwartz, S.E. & Newman, L., Acidic and related constituents in liquid water statiform clouds, *J. Geophys. Res*, ***89***, 1447-1458, 1984.

Derbez, M. & Lefèvre, R.A., Le contenu microparticulaire des croûtes gypseuses de la Cathédrale Saint-Gatien de Tours. Comparaison avec l'air et la pluie: 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, p. 359-370, 1996.

Desboeufs, K., Losno, R., Vimeux, F. & Cholbi, S., pH dependent dissolution of wind transported Saharan dust, *J. Geophys. Res.*, ***104***, 21287-21299, 1999.

Desboeufs, K.V., Contribution à l'étude des processus d'altération de l'aérosols dans les nuages, D.E.A., Université Paris 7, 1997.

Dickerson, R.R., G.J., H., Luke, W.T., Pickering, K.E., Leslie, A.C.D., Lindsey, C.G., Slinn, W.G.N., Kelly, T.J., Daum, P.H., Delaney, A.C., Greenberg, J.P., Zimmerman, P.R., Boatman, J.F., Ray, J.D. & Stedman, D.H., Thunderstorms: an important mechanism in the transport of air polluants, *Science*, ***235***, 460-465, 1987.

Duce, R.A., The impact of atmospheric nitrogen, phosphorous, and iron species on marine biological productivity, in *The role of Air-Sea exchange in geochemical cycling*, pp. 497-529, 1986.

Duce, R.A. & al., The atmospheric input of trace species to the world ocean, *Global Biochem. Cycles*, ***5***, 193-259, 1991.

Ebert, P. & Baechmann, K., Solubility of lead in precipitation as a function of raindrop size, *Atmos. Environ.*, ***32***, 767-771, 1998.

Eichel, C., Krämer, M., Schütz, L. & Wurzler, S., The water-soluble fraction of atmospheric aerosol particles and its influence on cloud microphysics, *J. Geophys. Res.*, ***101***, 29,499-29,510, 1996.

Erel, Y., Pehkonen, S.O. & Hoffmann, M.R., Redox Chemistry of Iron in Fog and Stratus Clouds, *J. Geophys. Res.*, ***98***, 18,423-18,434, 1993.

Faust, B.C. & Hoigné, J., Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain., *Atmos. Environ.*, ***24 A***, 79-89, 1990.

Flossman, A.I., Interaction of aerosol particles and clouds, *J. Atmos. Sci.*, ***55***, 879-887, 1998.

Flynn, C.M.J., Hydrolysis of Inorganic Iron (III) Salts, *Chem. Rev.*, ***84***, 31-41, 1984.

Furrer, G. & Stumm, W., The coordination chemistry of the weathering : I. Dissolution kinetics of δ–Al_2O_3 and BeO, *Geochim. Cosmochim. Acta*, ***50***, 1847-1860, 1986.

Fuzzi, S., Clouds in the troposphere, in *ERCA, topics in atmospheric and interstellar physics and chemistry*, edited by Boutron C.F., pp. 291-308, les éditions de physique, Les Ulis, 1994.

Galloway, J.N. & Gaudry, A., The composition of precipitation on Amsterdam Island, Indian Ocean., *Atmos. Environ.*, ***18***, 2649-2656, 1984.

Gatz, D.F., Warner, B.K. & Chu, L.C., Solubility of metal ions in rainwater, in *Deposition both Wet and Dry*, edited by B.B. H., pp. 133-151, Ann Arbor Sciences, Ann Arbor, MI, 1984.

Gieray, R., Wieser, P., Engelhardt, T., Swietlicki, E., Hansson, H.C., Mentes, B., Orsini, D., Martinsson, B., Svenningsson, B., Noone, K.J. & Heintzenberg, J., Phase partitioning of aerosol constituents in cloud based on single-particle and bulk analysis, *Atmos. Environ.*, ***31***, 2491-2502, 1997.

Gomes, L., Approche géochimique du soulèvement des aérosols à l'interface sol-atmosphère en zone désertique, thèse, Université Paris 7, 1990.

Götz, G., Meszaros & Vali, Atmospheric particles and nucleï, *Akademia Kiado, Budapest*, 1991.

Graedel, T.E., Mandich, M.L. & Weschler, C.J., Kinetic model studies of atmospheric droplet chemistry, 2. Homogeneous transition metal chemistry in raindrops., *J. Geophys. Res.*, ***91***, 5225-5221, 1986.

Graedel, T.E. & Weschler, C.J., Chemistry within aqueous atmospheric aerosols and raindrops, *Rev. Geophys. Space Phys.*, ***19***, 505-539, 1981.

Graedel, T.E., Weschler, C.J. & Mandlich, M.L., Influence of transition metal complexes on atmospheric droplet acidity, *Nature*, ***317***, 240-242, 1985.

Grandstaff, D.E., Some kinetics of bronzite orthopyroxene dissolution, *Geochim. Cosmochim. Acta*, ***41***, 1097-1103, 1977.

Grandstaff, D.E., The dissolution rate of forsteritic olivine from Hawaïan beach island, in *Rates of chemical weathering of rocks and minerals*, edited by Colman S.M., pp. 41-57, Academic Press, Orlando, 1986.

Guieu, C. & Thomas, A.J., Saharan aerosols: From the soil to the ocean, in *The impact of desert dust across the Mediterranean*, edited by Chester S.G, pp. 207-216, Kluwer academic publishers, Netherlands, 1996.

Hallberg, A., Noone, K.J., Ogren, J.A., Svenningsson, I.B., Flossman, A., Wiedensohler, A., Hansson, H.C., Heintzenberg, J., Anderson, T.L., Arends, B.G. & Maser, R., Phase partioning of aerosol particles in clouds at Kleiner Feldberg, *J. Atmos. Chem.*, ***19***, 107-127, 1994.

Hallberg, A., Ogren, J.A., Noone, K.J., Okada, K., Heintzenberg, J. & Svenningsson, I.B., The influence of aerosol particle composition on cloud droplet formation, *J. Atmos. Chem.*, ***19***, 153-171, 1994.

Hegg, D.A., Particle production in clouds, *Geophys. Res. Lett.*, ***18***, 995-998, 1991.

Heintzenberg, J., Fines particles in the global troposphere, *Tellus*, ***41B***, 149-160, 1989.

Heintzenberg, J., Condensed water aerosols, in *Atmospheric particles*, edited by Grieken R.M, John Wiley & sons, 1998.

Helgeson, H.C., Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, ***35***, 421-469, 1971.

Helgeson, H.C., Murphy, W.M. & Aagaard, P., Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions : II. Rate constants, effective surface area and the hydrolysis of feldspar., *Geochim. Cosmochim. Acta*, ***48***, 2405-2432, 1984.

Hellmann, R., Dran, J.C. & Della Mea, G., The albite-water system: Part III. Characterization of leached and hydrogen-enriched layers formed at 300°C using MeV ion beam techniques, *Geochim. Cosmochim. Acta*, ***61***, 1575-1594, 1997.

Hellmann, R., Eggleston, C.M., Hochella, M.F.J. & Crerar, D.A., The formation of leached layers on albite surfaces during dissolution under hydrothermal conditions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, ***54***, 1267-1281, 1990.

Hellmann, R., Schott, J., Dran, J.-C., Petit, J.-C. & Della Mea, D., A comparison of the dissolution behavior of albite and albite glass under hyrothermal conditions, *Geol. Soc. Amer. Ann. Mtg. Abstr.*, 292, 1990.

Hobbs, P.V., Aerosol-cloud Interaction, in *Aerosol-cloud-climate interaction*, edited by Hobbs P.V., pp. 60-73, Academic press, 1993.

Hoffmann, M.R. & Jacob, D.J., Kinetics and mechanism of the catalytic oxidation of dissolved sulfur dioxide in aqueous solution: an application to nighttime fog water chemistry, in *Acid Precipitation Series*, edited by J.G. C., pp. 101-172, Butterworth, Boston, 1984.

Hoffmann, P., Dedik, A.N., Deutsch, F., Sinner, T., Weber, S., Eichler, R., Sterkel, S., Sastri, C.S. & Ortner, H.M., Solubility of single chemical compounds from an atmospheric aerosol in pure water, *Atmos. Environ.*, ***31***, 2777-2785, 1997.

Holdren, G.R. & Berner, R.A., Mechanism of feldspars weathering, I. Experimental studies, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, ***43***, 1161-1171, 1979.

Holdren, G.R. & 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, 1985.

Hudson, R.J.M. & Morel, F.M.M., Iron transport in marine phytoplankton: Kinetics of cellular and medium coordination reactions., *Limnol. Ocenogr.*, ***35***, 1002-1020, 1990.

Huertas, F.J., Chou, L. & Wollast, R., Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure Part II: Kinetic study, *Geochim. Cosmochim. Acta*, ***63***, 3261-3275, 1999.

Jacob, D.J., Gottlieb, E.W. & Prather, M.J., Chemistry of a polluted cloudy boundary layer, *J. Geophys. Res.*, ***94***, 12,975-13,002, 1989.

Jennings, S.G., Wet processes affecting atmospheric aerosols, in *Atmospheric particles*, edited by Harrison R.M. & Van Grieken R., pp. 476-507, John Wiley & sons, 1998.

Jickells, T.D., Davies, T.D., Tranter, M., Landsberger, S., Jarvis, K. & Abrahams, P., Trace elements in snow samples from the scottish highlands: Sources and dissolved/particulate distributions, *Atmos. environ.*, ***26 A***, 393-401, 1992.

Johson, N.J., Driscoll, C.T., Eaton, J.S., Lickens, G.E. & Mc Dowell, W.H., "Acid rain", dissolved aluminium and chemical weathering at Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire, *Geochim. Cosmochim. Acta*, ***45***, 1421-1437, 1981.

Junge, C.E., The modification of the aerosol size distribution in the atmosphere: final technical report, *Contract Da 91-591 EVC 2979*, US ARMY, SanDiego, 1964.

Kalinowski, B.E. & Schweda, P., Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1-4, room temperature, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, ***60***, 367-385, 1996.

Khemani, L.T., Monin, G.A., Naik, M.S., Pakasa Rao, P.S., Safai, P.D. & Murty, A.S.R., Influence of alkaline particulates on pH of cloud and rain water in India, *Atmos. Environ.*, ***21***, 1137-1145, 1987.

Knauss, K.G. & Wolery, T.J., Musovite dissolution kinetics as a function of pH and time., *Geochim. Cosmochim. Acta*, ***53***, 1493-1501, 1989.

Kölher, H., *Meteor. Z.*, ***38***, 168, 1921.

Kulshrestha, U.C., Sarkar, A.K., Srivastava, S.S. & Parashar, D.C., Investigation into atmospheric deposition through precipitation studies at New Delhi (India)., *Atmos. Environ.*, ***30***, 4149-4154, 1996.

Lamreyre, L., *Roches et Minéraux. 1. Les matériaux*, Doin, Paris, 1975.

Lasaga, A.C., Chemical kinetics of water-rock interaction, *J. Geophys. Res.*, ***89***, 4009-4025, 1984.

Lefèvre, N. & Watson, A.J., Modeling the geochemical cycle of iron in the oceans and its impact on atmospheric CO_2 concentrations, *Global Biogeochem. Cycles*, ***13***, 727-736, 1999.

Lelieveld, J. & Crutzen, P.J., The role of clouds in tropospheric photochemistry, *J. Atmos. Chem.*, ***12***, 229-267, 1990.

Levin, Z. & Ganor, E., The effect of desert particles on cloud and rain formation in the eastern Mediterranean, in *The impact of Desert dust across the Mediterranean*, edited by Guerzoni S. & Chester R., pp. 77-86, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996.

Li, Z. & Aneja, V.P., Regional analysis of cloud chemistry at high elevations in the Eastern United States, *Atmos. Environ.*, ***26A***, 2001-2017, 1992.

Lim, B. & Jickells, T.D., Dissolved, particulate and acid-leachable trace metal concentrations in North Atlantic precipitation collected on the global change expedition, *Global Biogeochem. cycles*, ***4***, 445-458, 1990.

Lim, B., Jickells, T.D., Colin, J.L. & Losno, R., Solubilities of Al, Pb, Cu, and Zn in rain sampled in the marine environment over the North Atlantic Ocean and Mediterranean Sea, *Global Biogeochemical Cycles*, ***8***, 349-362, 1994.

Lindberg, S.E., Factors influencing trace metal, sulfate and hydrogen ion concentration in rain, *Atmos. Environ.*, ***16***, 1701-1709, 1982.

Lindberg, S.E. & Harriss, R.C., Water and acid soluble trace metals in atmospheric particles, *J. Geophys. Res.*, ***88***, 5091-5100, 1983.

Linton, R.W., Loh, A. & Natursch, D.F.S., Surface predominance of trace metals in airborne particles, *Science*, ***191***, 852-854, 1976.

Lodge, J.P.J., Global climatic effects of aerosols, A*tm. Env.*, ***25A***, 1991.

Logan, J.A., Prather, M. & Wolsy, S., Tropospheric chemistry: a global perpective, *J.Geophys.Res.*, ***86***, 7210-7254, 1981.

Losno, R., Chimie d'éléments minéraux en trace dans les pluies méditerranéennes, Thèse de doctorat, Université Paris 7, 1989.

Losno, R., Bergametti, G. & Buat-Ménard, P., Zinc partitioning in Mediterranean rainwater, *Geophys. Res. Lett.*, ***15***, 1389-1392, 1988.

Losno, R., Bergametti, G., Carlier, P. & Mouvier, G., Major ions in marine rainwater with attention to sources of alkaline and acidic species, *Atmos. Environ.*, ***25***, 771-777, 1991.

Losno, R., Colin, J.L., Lebris, N., Bergametti, G., Jickells, T. & Lim, B., Aluminium solubility in rainwater and molten snow, *J. Atmos. Chem.*, ***17***, 29-43, 1993.

Loÿe-Pilot, M.D., Martin, J.M. & Morelli, J., Influence of Saharan dust on rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean, *Nature*, ***321***, 427-428, 1986.

Luce, R.W., Bartlett, R.W. & Parks, G.A., Dissolution kinetics of magnesium silicates, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, ***36***, 35-50, 1972.

Madronich, S., Photodissociation in the atmosphere. I : Actinic flux and the effect of ground reflexions and clouds, *J. Geophys. Res.*, ***92***, 9740-9752, 1987.

Mamane, Y. & Gottlieb, J., Nitrate formationon sea-salt and mineral particles-A single particle approach, *Atmos. Environ.*, ***26A***, 1763-1769, 1992.

Maring, H.B. & Duce, R.A., The impact of atmospheric aerosols on trace metal chemistry in open ocean surface seawater-1- Aluminium, *Earth and Planetary Science Letters*, ***84***, 381-392, 1987.

Martin, L.R., Kinetics studies of catalyzed sulfur oxidation in atmospheric liquid water, Electr. Power Res. Inst., Palo Alto, CA, 1988.

Mast, M.M. & Drever, J.I., The effects of oxalate on the dissolution rates of oliogoclase and tremolite, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, ***51***, 2559-2568, 1987.

Matthijsen, J., Builtjes, P.J.H. & Sedlak, D.L., Cloud model experiments of the effect of iron and copper on tropospheric ozone under marine and continental conditions, *Met. Atmos. Phys.*, ***57***, 43-60, 1995.

Mégie, G., *L'ozone ou l'équilibre rompu*, CNRS presse, 1989.

Meigs, R., *Rev. of Res. on Arid Zone Hydrology*, ***1***, 203, 1953.

Millet, M., Wortham, H. & Mirabel, P., Solubility of polyvalent cations in fogwater at Urban site in Strasbourg (France), *Atmos. Environ.*, ***29***, 2625-2631, 1995.

Moore, R.M., Milley, J.E. & 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***, 221-228, 1984.

Nesbitt, H.W., Macrae, N.D. & Shotyk, W., Congruent and incongruent dossolution of labradorite in dilute acid, salt solutions, *J. Geol.*, ***99***, 429-442, 1991.

Nriagu, J.O., A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals, *Nature*, ***338***, 47-49, 1989.

Oeklers, E.H., Schott, J. & Devidal, J.L., The effect of aluminium, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions., *Geochim. Cosmochim. Acta*, ***58***, 2011-2024, 1994.

Ogren, J.A. & Charlson, R.J., Implications for models and measurements of chemical inhomogeneities among cloud droplets., *Tellus*, ***44B***, 208-225, 1992.

Okada, K., Kobayashi, Iwasaka, Naruse, Tanaka & Nemoto, Features of individual Asian dust-storm particles collected at Nagoya,Japan, *J.Meteorol.Soc.Jpn*, ***65***, 515-521, 1987.

Paces, T., Steady-state kinetics and equilibrium between ground water and granitic rock, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, ***37***, 2641-2663, 1973.

Paquet, H., Coudé-Gaussen, G. & Rognon, P., Etude minéralogique de poussières sahariennes le long d'un itinéraire entre 19 et 35° de latitude Nord, *Rev. Géol. dyn. Géogr. Phys.*, ***25***, 257-265, 1984.

Parungo, F., Kim, Zhu, Harris, Schnell, Li, Zhuang, Zhou, Chen & Park, Asian dust storms and their effet on radiation and climate STC Rep.2906, *Nat. Oceanic and Atm. Admin.Air Ressour.Lab,silver Spring,Md*, 1995.

Petit, J.C., Dran, J.C., Della Mea, G. & Paccagnella, A., Dissolution mechanisms of silicate minerals yielded by intercomparison with glasses and radiation damage studies, *Chem. Geol.*, ***78***, 219-227, 1989.

Pickering, K.E., Dickerson, R.R., Huffman, G.J., Boatman, J.F. & Schanot, A., Trace gas transport in the vicinity of frontal convective clouds, *1988*, ***93***, 759-773, 1988.

Pilinis, C., Seinfeld, J.H. & Grosjean, D., Water content of atmospheric aerosols, *Atmos. Environ.*, ***23***, 1601-1606, 1989.

Plettinck, S., Chou, L. & Wollast, R., Kinetics and mechanisms of dissolution of silica at room temperature and pressure., *Mineralogical Magazine*, ***58A***, 728-729, 1994.

Prospero, J.M., Charlson, R.J., Mohnen, V., Jaenicke, R., Delanya, C., Moyers, J., Zoller, W. & Rahn, K., The atmospheric aerosol system: An overview, *Reviews of Geophysics and Space Physics*, ***21***, 1607-1629, 1983.

Prospero, J.M. & Nees, A.T., Deposition rate of particulate and dissolved Aluminium derived from Saharan Dust in precipitation at Miami, Florida., *J. Geophys. Res.*, ***92***, 14,723-14,731, 1987.

Pruppacher, H.R. & Jaenicke, R., Processing of water vapor, *Atmos. Res.*, ***38***, 283, 1995.

Pruppacher, H.R. & Klett, J.D., *Microphysics of clouds and precipitation*, Kluwer Academic, Dordrecht, 1997.

Pye, K., Loess, in *Eolian dust and dust deposits*, edited by Press A., pp. 198-265, 1987.

Revelle, R., Letter in Forum section, *Sci. Technol.*, ***7***, 21-22, 1990.

Rimstidt, J.D. & Barnes, H.L., The kinetics of silica-water interactions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, ***44***, 1683-1700, 1980.

Rogers, R.R. & Yau, M.K., *A short course in clouds physics*, 293 pp., 1989.

Rognon, P., Holocene Saharan dust deposition on the Cape Verde Islands : sedimentological and Nd-Sr isotopic evidence, *Sedimentology*, ***43***, 359-366, 1996.

Römer, F.G., Viljeer, J.W., Van Den Beld, L., Slangewal, H.J., Veldicamp, A.A. & Reijnders, H.F.R., The chemical composition of cloud and rainwater. Results of preliminary measurements from an aircraft., *Atmos. Environ.*, ***19***, 1847-1858, 1985.

Sanusi, A., Wortham, H., Millet, M. & Mirabel, P., Chemical composition of rainwater in eastern France, *Atmos. Environ.*, ***30***, 59-71, 1996.

Schott, J., Berner, R.A. & Sjoberg, E.L., Mechanisms of pyroxene and amphibole weathering, I. Experimental studies of iron-free minerals, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, ***45***, 2123-2135, 1981.

Schott, J. & Petit, J.C., New evidence for the mechanism of dissolution of silicate minerals, *Aquatis Surface Chemistry*, 293-312, 1987.

Schweda, P., Sjöberg, L. & Södervall, U., Near-surface composition of leached labradorite investigated by SIMS, *Geochim. Cosmochim. Acta*, ***61***, 1985-1994, 1997.

Sedlak, D.L. & Hoigné, J., The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters, *Atmos. Environ.*, ***27A***, 2173-2185, 1993.

Sedlak, D.L., Hoigné, J., David, M.M., Colvile, R.N., Seyffer, E., Acker, K., Wiepercht, W., Lind, J.A. & Fuzzi, S., The cloudwater chemistry of iron and copper at Great Dun Fell, UK., *Atmos. Environ.*, ***31***, 2515-2526, 1997.

Sequeira, S. & Lung, F., A critical data analysis and interpretation of the pH, ion loading and electrical conductivity of rainwater from the territory of Hong Kong., *Atmos. Environ.*, ***29***, 2439-2447, 1995.

Shendrikar, A. & Ensor, D., Sampling and measurement of trace element emissions from particulate control devices, in *Toxic metals in the atmosphere*, edited by Nriagu J.O.a.D., C.I., pp. 53-112, John Wiley, New York, 1986.

Shotyk, W. & Nesbitt, H.W., Incongruent and congruent disolution of plagioclase feldspar : Effect of feldspar composition and ligand complexation, *Geoderma*, ***55***, 55-78, 1992.

Sillen, L.G. & Martell, A.E., *Stability constants of metal-ion cmplexes*, 754 pp., The Chemical Society, London, 1964.

Sjöberg, L., Kinetics and non-stoichiometry of labradorite disolution: Proc. 6th. Intl. Symp. on Water-Rock Interaction, 639-642, 1989.

Sjöberg, L., Strandh, H. & Schweda, P., Diffusion of protons and cations in leached feldspar surface layers, *EUG 8 Abstr.*, ***7***, 65, 1995.

Slinn, W.G.N., Air-to sea transfer of particles , in Air-Sea Exchange of Gases and particules, *NATO ASI Ser.*, 299-405, 1983.

Spokes, L.J. & Jickells, T.D., Factors controlling the solubility of aerosol trace metals in the atmosphere and on mixing into seawater, *Aquatic Geochem.*, ***1***, 355-374, 1996.

Spokes, L.J., Jickells, T.D. & Lim, B., Solubilisation of aerosol trace metals by cloud procesing: a laboratory study., *Geochim. Cosmochim. Acta*, ***58***, 3281-3287, 1994.

Statham, P.J. & Chester, R., Dissolution of manganese from marine atmospheric particulates into seawater and rainwater, *Geochim. Cosmochim. Acta*, ***52***, 2433-2437, 1988.

Stillings, L.L. & Brantley, S.L., Feldspar dissolution at 25°C and pH 3: Reaction stoichiometry and effect of cations., *Geochim. Cosmochim. Acta*, ***59***, 1483-1496, 1995.

Stumm, W., *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the particle-water interface*, John Wiley & sons, Zurich, 1987.

Stumm, W. & Morgan, J.J., *Aquatic chemistry*, Wiley, New-York, 1981.

Stumm, W. & Morgan, J.J., *Aquatic Chemistry*, 1022 pp., Wiley-Interscience, New-York, 1996.

Stumm, W. & Wollast, R., Coordintion chemistry of weathering: Kinetics of the surface-controlled dissolution of oxide minerals., *Review of Geophys.*, ***28***, 53-69, 1990.

Sunda, W.G., Neritic-oceanic trends in trace-metal toxicity to phytoplankton communities, in *Oceanic process in marine pollution, Biological processes and Wastes in the ocean*, edited by Capuzzo J.M., Kester D.R. & Krieger R.E., pp. 19-29, Publishing Company, Malabar, Florida, 1987.

Sunda, W.G., Huntsman, S.A. & Harvey, G.R., Photoreduction of manganese oxides in seawater and its geochemical and biological implications, *Nature*, ***301***, 234-236, 1983.

Svenningsson, B., Hansson, H.C., Wiedensohler, A., Noone, K., Ogren, J., Hallberg, A. & Colvile, R., Hygroscopic growth of aerosol particles and its influence on nucleation scavenging in cloud: Experimental results from Kleiner Feldberg., *J. Atmos. Chem.*, ***19***, 129-152, 1994.

Tanaka, S., Darzi, M. & Winchester, J.W., Elemental analysis of soluble and insoluble fractions of rain and surface waters by particle-induced X-ray emission, *Environ. Sci. Technol.*, ***15***, 354-357, 1981.

Thompson, A.M., The effect of clouds on photolysis rates and ozone formation in the polluted troposphere, *J. Geophys. Res.*, ***89***, 1341-1349, 1984.

Tole, M.P., Lasaga, A.C., Pantano, C. & White, W.B., The kinetics of dissolution of Nepehline ($NaAlSiO_4$), *Geochim. Cosmochim. Acta.*, ***50***, 379-392, 1986.

Twomey, S., In Inadvertent Climate Modification. Report of the Study of Man's Impact on Climate, Cambridge, 1971.

Twomey, S., Piepgrass, M. & Wolfe, T.L., An assesment of the impact of pollution on global cloud albedo, *Tellus*, ***7***, 458-461, 1984.

Vong, R.J., Baker, B.M., Brechtel, F.J., Collier, R.T., Harris, J.M., Kowalski, A.S., McDonald, N.C. & McInnes, L.M., Ionic and trace metals composition of cloud water collected on the Olympic peninsula of Washington State., *Atmos. Environ.*, ***31***, 1991-2001, 1997.

Von Gunten, U. & Schneider W., Primary products of the oxygenation of iron(II) at an oxic-anoxic boundary: Nucleation, aggregation, and aging., *J. Colloid Interf. Sci.*, ***145,*** 127-139, 1991.

Walcek, C.J., Stockwell, W.R. & Chang, J.S., Theoritical estimates of the dynamic, radiative and chemical effects of clouds on tropospheric trace gases, *Atmos. Res.*, ***25***, 53-69, 1990.

Walcek, C.J., Yuan, H.H. & Stockwell, W.R., The influence of aqueous-phase chemical reactions on ozone formation in polluted and nonpolluted clouds, *Atmos. Environ.*, ***31***, 1221-1237, 1997.

Warneck, P., *Chemistry of the natural atmosphere*, Academic Press, 1988.

Weschler, C.J., Mandich, M.L. & Graedel, T.E., Speciation, Photosensitivity, and reaction of transition metal ions in atmospheric droplets., *J. Geophys. Res.*, ***91***, 5189-5204, 1986.

Whitby, K., Physical characterization of aerosol, in methods and standards for Environmental measurement, *National Bureau of Standards Special Publicxcation 464, Proceedings of 8th IMR Symposium*, 165-173, 1976.

Wieland, E. & Stumm, W., Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, ***56***, 3339-3355, 1992.

Wieland, E., Wehrli, B. & Stumm, W., The coordination chemistry of weathering, III. A generalization on the dissolution rates of minerals., *Geochim. Cosmochim. Acta.*, ***52***, 1969-1981, 1988.

Williams, P.T., Radojevic, M. & 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, 1988.

Winchester, J.W. & Wang, Acid-Base balance in aerosol components of the Asian-Pacific region, *Tellus*, ***41B***, 323-337, 1989.

Wollast, R., Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperature, *Geochim. Cosmochim. Acta*, ***31***, 635-648, 1967.

Wollast, R. & Chou, L., Kinetic study of dissolution of albite with a continuous flow-through fluidized bed reactor, in *The chemistry of weathering*, edited by Drever J.I., pp. 75-96, D. Reidel Publ. co., Dordrecht, 1985.

Xiao, Y. & Lasaga, A.C., Ab Initio quantum mechanical studies of kinetics and mechanisms of quartz dissolution: OH^- catalysis., *Geochim. Cosmochim. Acta.*, ***60***, 2283-2295, 1996.

Zepp, R.G., Faust, B.C. & Hoigné, J., Hydroxyl Radical Formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: The photo-fenton reaction, *Environ. Sci. Technol.*, ***26***, 313-319, 1992.

Zhu, X., Prospero, J.M., Millero, F.J., Savoie, D.L. & Brass, G.W., The solubility of ferric iron in marine mineral aerosol solutions at ambient relative humidities., *Mar. Chem.*, ***38***, 91-107, 1992.

Zhu, X., Prospero, J.M., Savoie, D.L., Millero, F.J., Zika, R.G. & Saltzman, E.S., Photoreduction of Iron (III) in marine mineral aerosol solutions., *J. Geophys. Res.*, ***98***, 9039-9046, 1993.

Zhuang, G., Yi, Z., Duce, R.A. & Brown, P.R., Chemistry of iron in Marine aerosols, *Global Biochem. Cycles*, ***6***, 161-173, 1992.

Zhuang, G., Yi, Z., Duce, R.A. & Brown, P.R., Link between iron and sulphur cycles suggested by detection of Fe(II) in remote marine aerosols., *Nature*, ***355***, 537-539, 1992.

Zysset, M. & Schindler, P.W., The proton promoted dissolution kinetics of K-montmorillonite., *Geochim. Cosmochim. Acta*, ***60***, 921-931, 1996.

Annexe I.
Caractéristiques des aérosols secs et humides

VI.1 Les sources

On distingue les aérosols selon l'origine de leur émission dans l'atmosphère.

VI.1.1 Les sources naturelles

Les sources naturelles d'aérosols sont multiples et amènent à des types de particules émises très variés (Tableau AI-1). La plupart proviennent des activités à la surface du globe, mais certaines sont issues de l'intérieur de la terre suite aux activités volcaniques, tandis que d'autres arrivent de l'espace (météorites).

Origine naturelle (en mégatonnes/an pour des particules d'un rayon inférieur à 100 µm)	
Poussières extraterrestres	10
Sel marin	1000
Poussières désertiques	500
Biologiques, biogéniques	80
Conversion gaz/particules	345
Débris volcaniques	35
total	3266
Origine anthropique (en mégatonnes/an)	
Emission directe de particule	10
Conversion gaz-particule	175
Feux de forêts	3
total	188
total général	*3454*

Tableau A I-1: Origine et quantité respectives des différentes particules émises dans l'atmosphère selon les estimation D'Almeida et al. (1991).

Ce sont en fait les océans ainsi que les zones arides qui produisent naturellement la majorité des aérosols présents dans l'atmosphère globale comme le montre le Tableau AI-1 (D'Almeida, et al., 1991). Ces deux types d'aérosols sont formés par des processus mécaniques de dispersion du substrat qu'il soit marin ou terrigène.

VI.1.1.1 Les poussières crustales

Environ un tiers de la surface continentale de la terre est recouverte par des roches et des sols dépourvus de végétation (Meigs, 1953). Ces composés minéraux ainsi exposés sont chimiquement et mécaniquement altérés par l'action combinée du vent, de l'eau, des variations de température et des gaz (Pye, 1987). Cette altération porte le nom d'érosion éolienne et permet de mettre en suspension des particules d'un diamètre supérieur à 0.1µm. Ces aérosols sont constitués d'un assemblage de minéraux dépendant du sol érodé, mais principalement composé d'argiles, de quartz et de calcite (Gomes, 1990).
Les principales zones source de ces aérosols minéraux naturels d'origine crustale sont les régions désertiques subtropicales depuis l'Afrique de l'Ouest (Sahara) jusqu'à l'Asie Centrale (Désert de Gobi) ainsi que les régions arides et semi-arides où les sols sont soumis à de forts

vents à certaines périodes de l'année (Coudé-Gaussen, 1989). La majorité de ces zones source se trouvant dans l'hémisphère Nord, il existe une forte dissymétrie entre l'hémisphère Nord et l'hémisphère Sud.

VI.1.1.2 Les sels de mer

Le vent soufflant à la surface des océans crée des vagues qui sont responsables de la formation des particules d'aérosols d'origine marine. D'une part, les vagues produisent à leur crête des gouttelettes, dont les plus fines restent en suspension dans l'air et finissent par s'évaporer donnant des aérosols solides. D'autre part, l'éclatement des bulles produit par l'entraînement d'air lors du déferlement de la vague représente une source de particules atmosphériques comme le montre le schéma en figure AI-1.

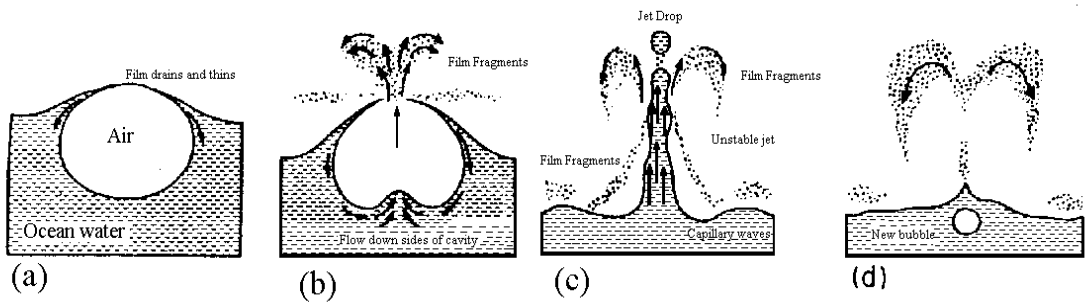


Figure A I-1: La production des sels de mer se fait selon quatre étapes suite au pétillement océanique. (a) La bulle d'air arrive à la surface de l'océan et seule une fine couche d'eau marque l'interface entre la bulle et l'atmosphère. (b) la bulle éclate en dispersant dans l'air le film d'eau restant. (c) le flux d'eau crée lors de l'éclatement de la goutte entraîne un petit jet d'eau libérant des gouttes d'eau dans l'atmosphère. (d) les particules de sel restent dans l'air une fois la goutte d'eau évaporée (Pruppacher & Klett, 1997).

L'ensemble de ces processus produits des particules solides de diamètre supérieur à 0.2µm (Pruppacher & Klett, 1997). Ces sels de mer sont principalement constitués de halite (NaCl) le plus abondant sel de l'océan auquel sont associés des petites quantités de CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, K^+, Mg^{2+} et Ca^{2+} (Pruppacher & Klett, 1997). La composition chimique des particules de sels de mer découle de la composition de l'eau de l'océan dans la zone émettrice (Junge, 1964).

VI.1.2 Les sources anthropiques

Elles sont également fort variées, l'homme étant par le simple fait de son existence et de ses activités une source importante de particules. Comme le montre le tableau AI-1, elles recoupent tout d'abord les émissions directes comme par exemple l'abrasion des pneus, l'usure des chaussure, les cosmétiques, les cimenteries...et ensuite les aérosols formés par conversion gaz/particule qui représentent la majorité des aérosols d'origine anthropiques. Cette conversion peut consister en (Pruppacher & Klett, 1997):

- Une nucléation homogène de vapeur : Une telle nucléation se passe au niveau des produits de combustion. C'est le cas des gaz de faible température d'ébullition qui se retrouvent en supersaturation. Les vapeurs émises condensent sous forme de gouttes ou de particules après avoir réagi ou non en phase gazeuse. Les composés typiquement impliqués dans ces mécanismes sont les suies, les huiles, l'acide sulfurique, les sulfates, les carbonates... Ces particules formées recouvrent une large gamme de taille mais en général la majorité a un diamètre inférieur à 0.1 µm.

- Une nucléation hétérogène de vapeur : Cette voie de conversion implique des particules d'aérosols préexistantes. Les éléments les plus volatils présents en phase gazeuse lors du processus de combustion se condensent à nouveau sur la surface des particules déjà présentes dans le milieu quand la température diminue (Linton, et al., 1976; Shendrikar & Ensor, 1986). La taille de ces particules dépend de la quantité de matière ajoutée à l'aérosol initial. Toutefois, les particules produites par ce mécanisme sont en général plus grosses que celles produites par nucléation homogène.

La comparaison des quantités de particules émises par les sources naturelles et anthropiques (Tableau AI-1) montre que la contribution en masse des sources naturelles est largement supérieure à celle des sources anthropiques dans l'émission d'aérosols dans l'atmosphère. Cependant, il faut garder en tête que les apports anthropiques sont concentrés sur les aires géographiques beaucoup plus restreintes que les émissions naturelles. Ainsi si on rapporte cette variabilité spatiale et les quantités émises, il apparaît que les zones continentales produisent en masse beaucoup plus d'aérosols que les océans, ainsi il est estimé que 61% de la masse particulaire total de l'atmosphère est introduit au niveau de l'hémisphère nord, comparé à l'hémisphère sud qui est couvert par moins de terre (Pruppacher & Klett, 1997).

VI.2 La taille des aérosols

Les particules d'aérosols trouvées dans l'atmosphère se placent dans une classe de taille allant de 10^{-3}µm à 100µm de diamètre (Lodge, 1991). Les aérosols peuvent être séparés en deux classes : Les grosses particules dont le diamètre est compris entre 1 et 100 µm, et les fines particules de diamètre inférieur à 1 µm où on distingue les noyaux d'Aitken dont les diamètres s'étendent de 0.005 à 0.1µm et le mode d'accumulation avec des aérosols de 0.1 à 1 µm de diamètre (Whitby, 1976).
Il s'avère que cette distribution en taille dépend d'une part de l'origine de l'aérosol et d'autre part de sa distance par rapport à sa source (Slinn, 1983). En général, les particules dans la gamme de taille inférieure à un diamètre de 1µm sont formées par conversion gaz-particules, alors que celles plus grosses sont formées directement par des processus mécaniques. La relation pouvant exister entre les mécanismes de formation des particules atmosphériques et leur taille est schématisée en figure AI-2.

Il apparaît sur la figure AI-2 que les plus fines particules formées par conversion gaz/particules, c'est à dire par nucléation homogène ou par condensation de gaz sur des particules préexistantes, peuvent passer dans le mode d'accumulation par l'intermédiaire du processus de coagulation. Les aérosols subissent des collisions les uns avec les autres du fait des mouvements thermiques ou browniens et s'agrègent en une particule de taille plus grande. Ce processus de grossissement est particulièrement important lors du transport longue distance des aérosols (Prospero & Nees, 1987).

On voit que les plus particules d'origine anthropiques sont des petites particules alors que les aérosols d'origine naturel sont de grosses particules. Ainsi, bien que ces derniers soient dominants en masse dans l'atmosphère, les particules anthropiques sont les plus importantes en nombre.

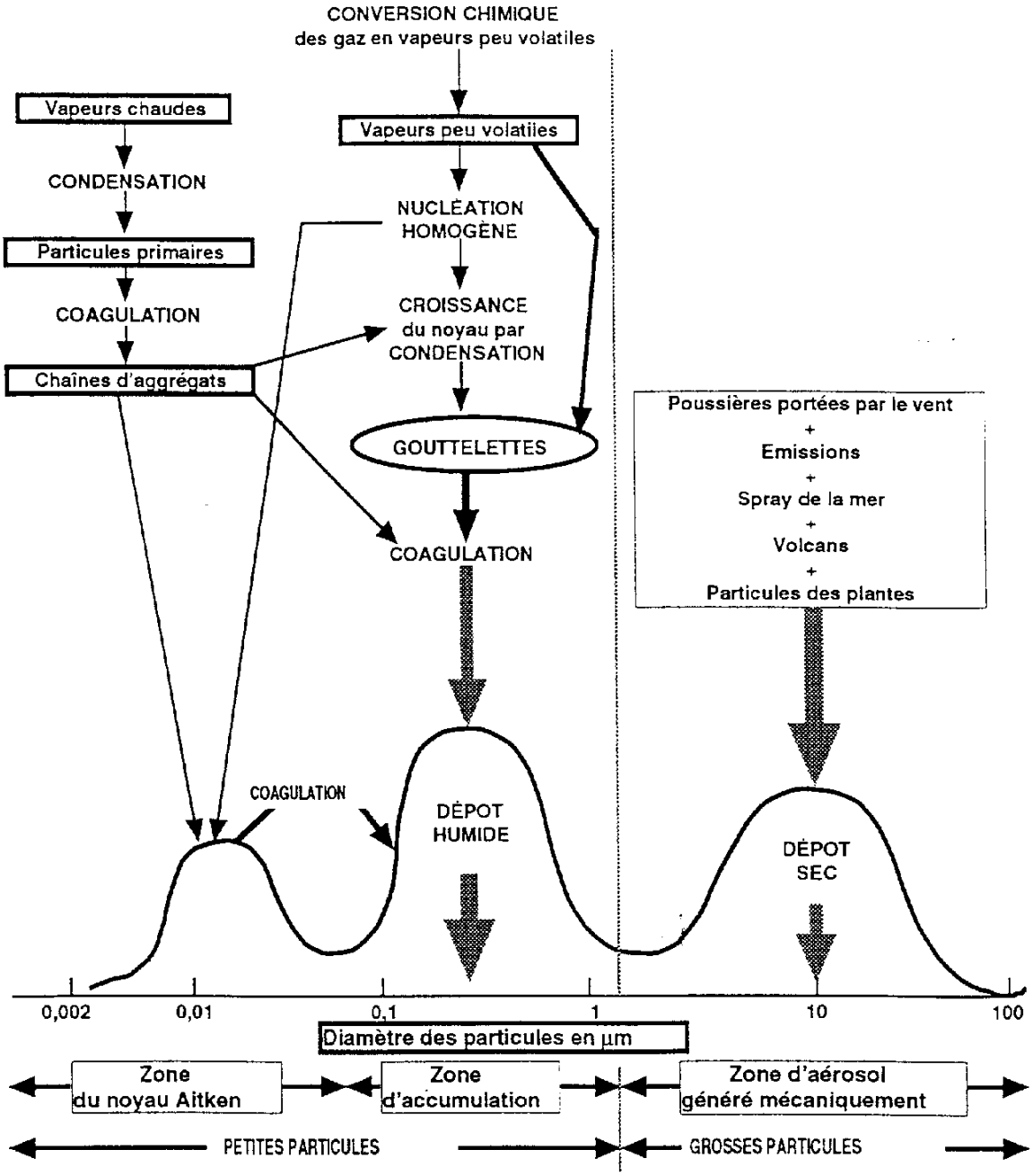


Figure A I-2: Représentation schématique de la distribution en taille des aérosols atmosphériques en fonction de leur source et des principaux mécanismes intervenant leur de leur séjour dans l'atmosphère (Whitby, 1976).

VI.3 Composition chimique des aérosols

On peut distinguer trois catégories de composés chimiques rencontrés dans les particules atmosphériques (Warneck, 1988; Heintzenberg, 1998):

- Les espèces minérales hydrosolubles comme les acides minéraux (acide sulfurique ou acide nitrique) ou les sels inorganiques (NaCl, MgCl)
- Les espèces minérales insolubles étant essentiellement d'origine crustale
- Les espèces organiques à la fois soluble et insoluble.

Il apparaît que les aérosols urbains et marins ont une part soluble plus importante que les aérosols continentaux. Comme nous avons vu que l'origine des aérosols était étroitement corrélée avec leur taille, il est intéressant de voir la part des composés solubles et insolubles pour chaque classe de taille (Figure AI-3)

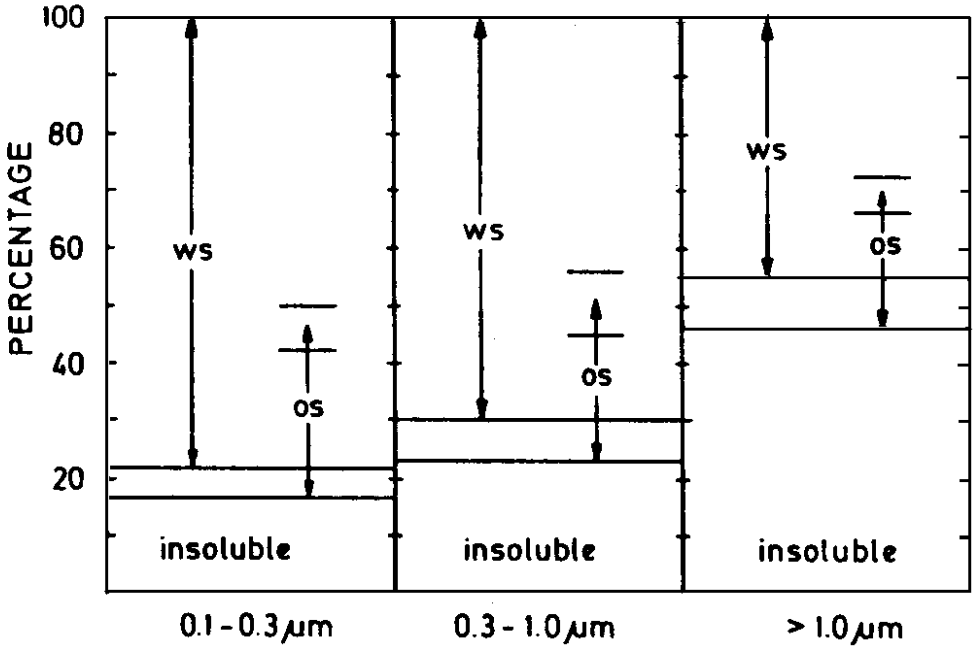


Figure A I-3: Contribution relative de la fraction inorganique, organique (os) (c'est à dire soluble dans le cyclohexane, éther, acétone, ou méthanol), soluble dans l'eau (ws) et insoluble selon la classe de taille d'aérosols continentaux (Pruppacher & Klett, 1997).

On constate un augmentation de la fraction insoluble avec la taille des particules, parallèlement à une diminution du matériel soluble aussi bien organique qu'inorganique. Ces changements reflètent l'évolution de la nature des particules dans les différentes classes de taille et particulièrement de leur mode de formation, c'est à dire un arrachement au substrat terrestre ou une conversion gaz/particules (Heintzenberg, 1998). Les prélèvements d'aérosols à leur source mettent ainsi en évidence que les aérosols anthropiques sont principalement composés d'espèces solubles comme des sulfates, des nitrates ou de l'ammonium, ainsi que du carbone suie et de matière organique condensée (Heintzenberg, 1989). La fraction grossière terrigène contient principalement de la matière crustale insoluble comportant essentiellement Al, Si, Fe, Mg, K, Ca et des carbonates (Gomes, 1990), alors que les particules issues du pétillement marin sont principalement constituées de la halite avec des quantités variables en K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, SO_4^{2-} (Warneck, 1988).
Toutefois, plusieurs observations montrent que les particules prélevées dans l'atmosphère en zone éloignée de leur source ne présentent pas des compositions uniformes typiques de celles qui ont été présentées ci-dessus mais des mélanges de plusieurs types d'aérosols (Andreae, 1990; Levin & Ganor, 1996).

VI.4 Cas de l'aérosol humide

Jusqu'à maintenant, la discussion s'est portée essentiellement sur les particules d'aérosol solide, or la définition du terme aérosol correspond aussi bien à une particule solide qu'à une particule

liquide en suspension dans l'atmosphère (Prospero, et al., 1983). Ces aérosols liquide correspondent en fait à des aérosols d'eau condensée comme c'est le cas des gouttes de brouillard, de nuage ou d'acide sulfurique (aérosol stratosphérique ou aérosol marin en altitude) (Heintzenberg, 1998).

VI.4.1 Formation d'une goutte d'eau atmosphérique

Pour se former une gouttelette d'eau nécessite la présence d'une particule solide. Les particules d'aérosols sont incorporées dans les nuages au travers des mouvements verticaux ou par entraînement latéral. La vapeur d'eau environnante dans le nuage peut se condenser sur une fraction de la population d'aérosols contenue dans la masse d'air entrante. Ce processus qui crée une conversion de la particule d'aérosol en une goutte d'eau, est couramment appelé nucléation hétérogène.
La nucléation homogène consistant en la condensation d'une goutte liquide à partir de vapeur d'eau seule, en absence d'un support solide, exige une supersaturation de l'ordre de 340% (Jennings, 1998), cette valeur ne pouvant absolument pas être atteinte dans les conditions normales atmosphériques. Les particules d'aérosols agissent donc comme des noyaux de condensation nuageuse (CCN), permettant aux nuages de se former dans les conditions de supersaturation (généralement inférieure à 1%) prévalant au sein de l'atmosphère.

Cependant, seule une partie des aérosols atmosphériques peut agir comme CCN. La condensation de vapeur d'eau sur les particules est en effet un processus complexe faisant intervenir plusieurs paramètres. L'ensemble des conditions de nucléation est décrit par la théorie de Kölher :

$$\frac{p}{p_s} = \left[1 + \frac{M_w}{M_s}\frac{\rho_0 r_0^3}{\left(\rho r^3 - \rho_0 r_0^3\right)}\right]^{-1} \exp\left(\frac{2\sigma n}{RTr}\right)$$

où $\frac{p}{p_s}$ est le rapport entre la pression de vapeur environnante et la pression de vapeur saturante (en pratique, il s'agit de l'humidité relative) ; σ est la tension de surface, n est le volume molaire partiel de l'eau, R est la constante des gaz parfait, T est la température, r et r_0 sont les rayons respectifs de la goutte d'eau et de la particule sèche, ρ et ρ_0 les densités respectives de la goutte et de la particule, et M_w et M_s les poids molaires de l'eau et du soluté.

Une représentation de cette théorie est faite en figure A I-4 montrant l'évolution de la supersaturation critique d'activation d'une particule d'aérosol en fonction de sa taille et de sa solubilité dans l'eau (Pruppacher & Klett, 1997).

Au regard de cette figure, il apparaît que plus les particules sont grosses ou plus la fraction soluble est importante, plus bas sera la supersaturation critique nécessaire pour que la particule agisse comme un CCN, c'est à dire forme une goutte d'eau. Il semble donc que la taille de la particule ainsi que sa composition et plus particulièrement sa solubilité sont des critères essentiels à l'incorporation des aérosols en phase aqueuse et donc à la formation des gouttes d'eau.

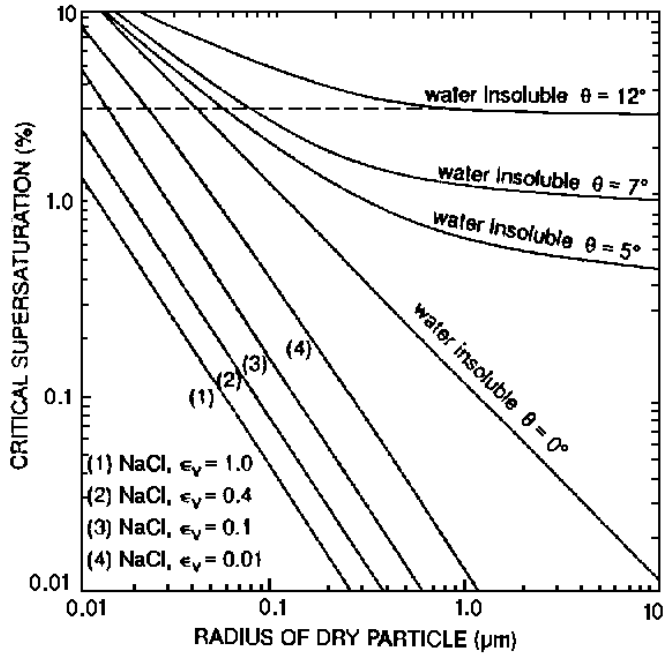


Figure A I-4: Supersaturation critique nécessaire à la nucléation d'eau sur une particule sphérique en fonction du rayon et de la fraction de matériel soluble (NaCl) à 0°C (Pruppacher & Klett, 1997).

Ces conclusions ont également été mises en évidence par Hallberg et al. (1994) lors de l'étude de la distribution d'aérosols entre l'air interstitiel et les gouttes d'un nuage en fonction de leur pourcentage en matière soluble et leur taille. Il montre que, pour une taille donnée, la majorité des particules formant les gouttelettes nuageuses sont solubles alors que les particules insolubles restent préférentiellement dans l'air interstitiel. D'autre part, la taille même de l'aérosol est un critère important pour déterminer si la particule se trouve dans la goutte ou dans l'air environnant, la nucléation semblant être le principal processus discriminant la localisation de l'aérosol. Les résultats de Svenningsson, et al. (1994) précisent ce dernier point en montrant une augmentation de la fraction d'aérosols nucléés avec l'augmentation de leur diamètre entre 0,01 et 1 µm. Le suivi de la distribution particulaire entre les phases condensée et interstitielles d'un nuage a aussi été réalisé par Gieray, et al. (1997) qui aboutit aux mêmes conclusions qu'Hallberg et al. (1994), les particules défavorisées lors de la formation des gouttes contiennent de fortes quantités de matière carbonatée insoluble. L'importance de la fraction soluble de l'aérosol sur la nucléation a également été démontrée par Svenningsson, et al. (1994) qui trouve que les particules ayant 50% de fraction soluble sont plus hygroscopiques que les particules n'en contenant que 5 et donc que ces dernières sont moins facilement nucléées si on compare le pourcentage de chaque type de particule dans l'air entrant et dans l'air sortant d'un nuage ainsi qu'entre l'air interstitiel et les gouttes du nuage. Ceci s'explique assez clairement si on regarde les travaux de Pilinis, et al. (1989) qui montre d'après un modèle thermodynamique de prédiction du point de déliquescence d'aérosol (c'est-à-dire la valeur d'humidité relative nécessaire au passage de la phase solide à la phase condensée) que l'existence d'eau sur une phase particulaire est fortement dépendante de sa composition chimique et particulièrement de l'hygroscopicité des composés la constituant. Dans le même sens, Hänel (1976) trouve qu'une supersaturation critique d'au moins un ordre de grandeur supérieur est nécessaire à l'activation d'un aérosol insoluble comparé à une particule soluble. Ces considérations théoriques sont confirmées par Svenningson et al. (1994) qui montre que

pour une supersaturation de 0,03% une particule insoluble a besoin d'avoir un rayon d'au moins 2,5 µm pour être activée, tandis que pour une particule contenant 7% de fraction soluble, un rayon de 0,4 µm.
On peut conclure que la taille et la composition de l'aérosol sont des éléments clés à l'estimation des capacités CCN d'une particule solide atmosphérique. Il a ainsi été démontré que la population de noyau condensable est plus importante pour les aérosols anthropiques que pour les aérosols naturels souvent peu solubles (Hudson & Morel, 1990).
Par conséquent, la nucléation est un phénomène très sélectif, auquel seule une faible quantité d'aérosols peut répondre et donc agir comme CCN. Toutefois, la nucléation n'est pas le seul processus d'incorporation d'aérosols dans les gouttes nuageuse et il existe un certain nombre de mécanismes secondaires permettant aux particules de passer dans la phase aqueuse atmosphérique, entre autres (Jennings, 1998) :

1. La diffusion brownienne permet la coagulation de particules avec la phase liquide.
2. Les forces phorétiques permettent la collision entre les particules et la phase liquide.
3. L'impaction par inerte des particules d'aérosols sur les gouttes du fait des interactions hydrodynamiques.

La contribution de ces processus dans l'incorporation des particules en phase aqueuse est faible (Flossman, 1998). Néanmoins, ces processus peuvent s'avérer importants pour les particules ne répondant pas aux critères des CCN, ils constituent un moyen détourné de piégeage de particules dans la phase aqueuse atmosphérique (Pruppacher & Klett, 1997).

VI.4.2 la goutte nuageuse, système multiphasique

Quand la goutte d'eau est formée un certain nombre de processus peuvent modifier ces propriétés chimiques et physiques. Tout d'abord, après activation des CCN, la taille de la goutte va varier selon deux principales voies :

- Selon les changements d'humidité relative de l'air ambiant, les gouttes continuent de fixer ou de perdre de la vapeur d'eau. La condensation de vapeur d'eau ou l'évaporation d'eau liquide à la surface des gouttelettes entraînent respectivement une augmentation ou une diminution de leur taille en modifiant ainsi la distribution spectrale en nombre et en masse des gouttes.
- La modification du spectre de gouttes peut également être due au phénomène de collision/coalescence. Le nombre de gouttelettes par cm^3 est important, la probabilité pour que les gouttes d'eau se rencontrent et fusionnent entre elles est donc élevée. Un tel processus permet une croissance de la taille des gouttes et une diminution du nombre de gouttes dans le nuage. Il a ainsi été démontré que la nucléation suivi par la collision/coalescence des gouttes menait à une distribution en uniforme taille de goutte (Flossman, 1998).

Une croissance importante de la taille des gouttes du nuage peut aboutir à la formation de précipitations. Les grosses gouttes formées, principalement par collision/coalescence, ont une masse assez élevée pour tomber, entraînant les plus petites gouttes sur leur passage. La différenciation entre une goutte précipitante ou non se fait suivant le rayon de la goutte, les gouttes de rayon inférieur à 100µm sont considérées comme des éléments nuageux, alors que les gouttes ayant un rayon supérieur ont toutes les chances d'atteindre le sol avant d'être évaporées (Heintzenberg, 1998).

Ensuite, les éléments solubles à la fois de la phase aqueuse et de la phase particulaire peuvent venir se dissoudre dans la goutte et donc modifier sa composition chimique. De plus, Les

différentes espèces ainsi introduites peuvent réagir dans la phase aqueuse pour former divers produits. Graedel (Graedel & Weschler, 1981) a identifié, à partir des apports dissous des aérosols, de la solubilisation des espèces gazeuses et des réactions chimiques apparentées, une centaine de composés pouvant être détecté dans la phase aqueuse condensée. Il apparaît que les concentrations en soluté dans la phase aqueuse sont totalement corrélées avec la concentration et la nature des aérosols s'y trouvant (Charlson, et al., 1987; Hegg, 1991; Vong, et al., 1997).
Les principaux ions communément mesurés dans les précipitations ou les gouttes nuageuses sont les anions sulfate (SO_4^{2-}), chlorure (Cl^-) et nitrate (NO_3^-) et les cations alcalins ou alcalino-terreux (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}) ainsi que l'ammonium NH_4^+. Les concentrations en protons sont très variables (Warneck, 1988). Mais leur contribution est différente selon la région où se forme le nuage (Tableau AI-2).

Eléments ($\mu eq.L^{-1}$)	Pasadena (Californie)	Bermude
Na^+	25	1071
Mg^{2+}	7	250
NH_4^+	33	55
Cl^-	29	1255
NO_3^-	75	41
SO_4^{2-}	60	202

Tableau A I-2: Concentrations de divers ions dans les pluies en région urbaine, Pasadena et en zone maritime, Bermude (Warneck, 1988).

En site urbain, les ions prédominents sont NH_4^+, SO_4^{2-}, et NO_3^- alors qu'au dessus des océans se serait plutôt Na^+, Cl^- et Mg^{2+}, ce qui s'explique par une prédominance des sels de mer alors qu'en zone urbaine ce sont les aérosols anthropiques et aussi la dissolution de SO_2, NH_3 et HNO_3 (Daum, et al., 1984; Daum, et al., 1984; Römer, et al., 1985). K^+ et Ca^{2+} ne sont pas mentionnés ici, mais leur présence dans les eaux atmosphériques provient essentiellement de la dissolution des aérosols crustaux bien qu'une contribution marine pour ces éléments existe également (Pruppacher & Klett, 1997).
Outre ces composés majeurs, un certain nombre de composés à l'état trace sont couramment mesurés dans les eaux atmosphériques, entre autres les métaux de transition tels que Fe, Mn, Cu, Co, Ni ou Zn. En général, les aérosols anthropiques sont les principales sources de ces métaux traces dans les gouttes atmosphériques, bien que les particules issues du volcanisme et des feux de biomasse puissent aussi fournir une source potentielle de ces métaux. En effet, les processus de combustion permettent la libération de vapeur métallique qui se recondensent ou s'adsorbent en surface des aérosols fins produits. Cependant la part naturelle des métaux trace dans les gouttes d'eau n'est pas négligeable particulièrement pour le fer surtout en zone éloigné de toute activité humaine (Buerki, et al., 1989; Nriagu, 1989).

La dissolution des espèces gazeuses et surtout celle de la fraction soluble particulaire conditionne la composition chimique de la goutte. Ogren & Charlson (1992) observe une variabilité importante de la composition des gouttes dans un nuage. Il associe cette hétérogénéité à la diversité des aérosols pouvant servir de CCN ou même être incorporer secondairement dans la goutte. Outre cette variabilité de la composition chimique d'une goutte à l'autre, une disparité temporelle apparaît aussi. En effet, l'hétérogénéité peut être accentuée par la différence de réaction chimique pouvant avoir lieu dans ces diverses gouttes (Hegg, 1991).

Finalement, on peut considérer que les aérosols liquides sont aussi diversifiés et variés que les aérosols secs aussi bien en taille qu'en composition chimique.

Annexe II.
Bases Minéralogiques

Ce rappel de connaissances concernant la minéralogie s'appuie sur Lamreyre (1975) et Caillère, et al. (1982).

La plupart des roches sont des agrégats de minéraux pouvant être distinguer les uns des autres par des propriétés différentes (densité, couleur, magnétisme, dureté...). Tous les minéraux possèdent une structure cristalline qui est plus ou moins organisée. Ainsi, on distingue les minéraux qui présentent des structures géométriques quelconques -les xénomorphes- des cristaux qui présentent un arrangement régulier de la matière selon des réseaux tridimensionnels -les automorphes-. Il se peut que l'organisation de la matière soit imparfaite, on parle alors de matière amorphe (Figure AII.1).

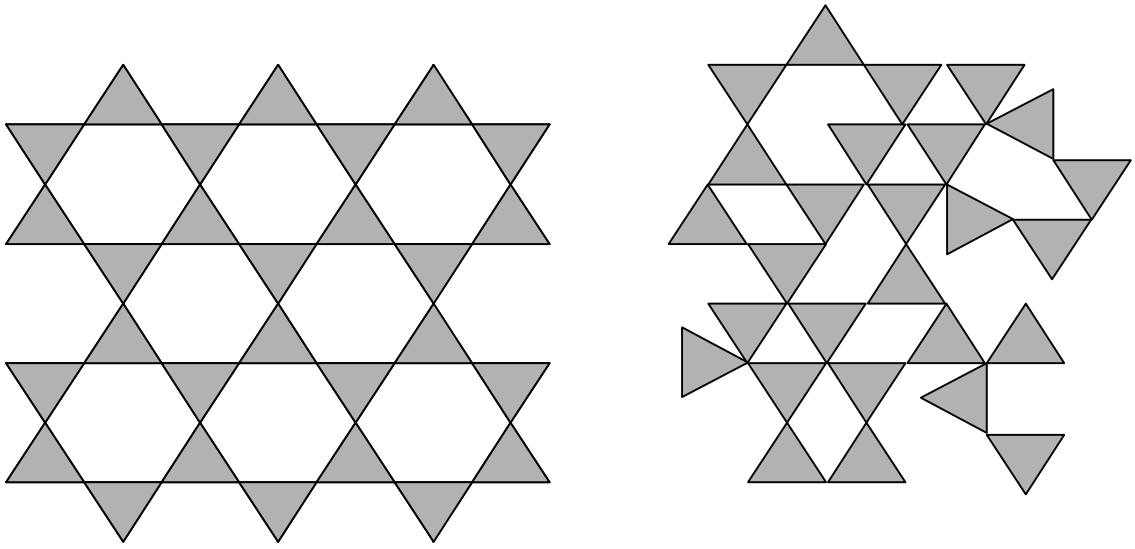


Figure A II-1: Structure d'un silicate cristallin (a) et exemple de structures de verres amorphes (b) où les édifices élémentaires sont disposés sans régularité, ni symétrie.

C'est donc l'arrangement de la structure cristalline qui déterminent les propriétés physiques des minéraux.

On a l'habitude de classer les minéraux en deux grandes familles, celle des silicates et celle de tous les autres minéraux où le silicium n'entre pas dans la composition chimique que l'on nomme minéraux non silicatés.

VII.1 Les silicates

Les silicates représentent un ensemble de minéraux dont le point commun est le tétraèdre de $(SiO_4)^{4-}$. Les oxygènes d'un tétraèdre peuvent être en commun avec d'autres tétraèdres de façon à créer des structures pouvant aller de simples chaînes de tétraèdres à de véritables réseaux. Ces structures peuvent constituer de vraies charpentes chargées négativement et où donc les ions ont tendance à se repousser. La stabilité de l'ensemble des compositions tétraédriques est assurée par des liaisons avec des cations. Dans le cas de silicates présentant

des structures en charpentes, les cations viennent se logés dans les cavités. Dans ce cas, les diamètres ioniques des cations déterminera la possibilité de s'intégrer dans l'assemblage ou non. La figure AII-2 résument l'ensemble des structures trouvées dans la famille des silicates et le nom qui est associé à chacune d'elles.

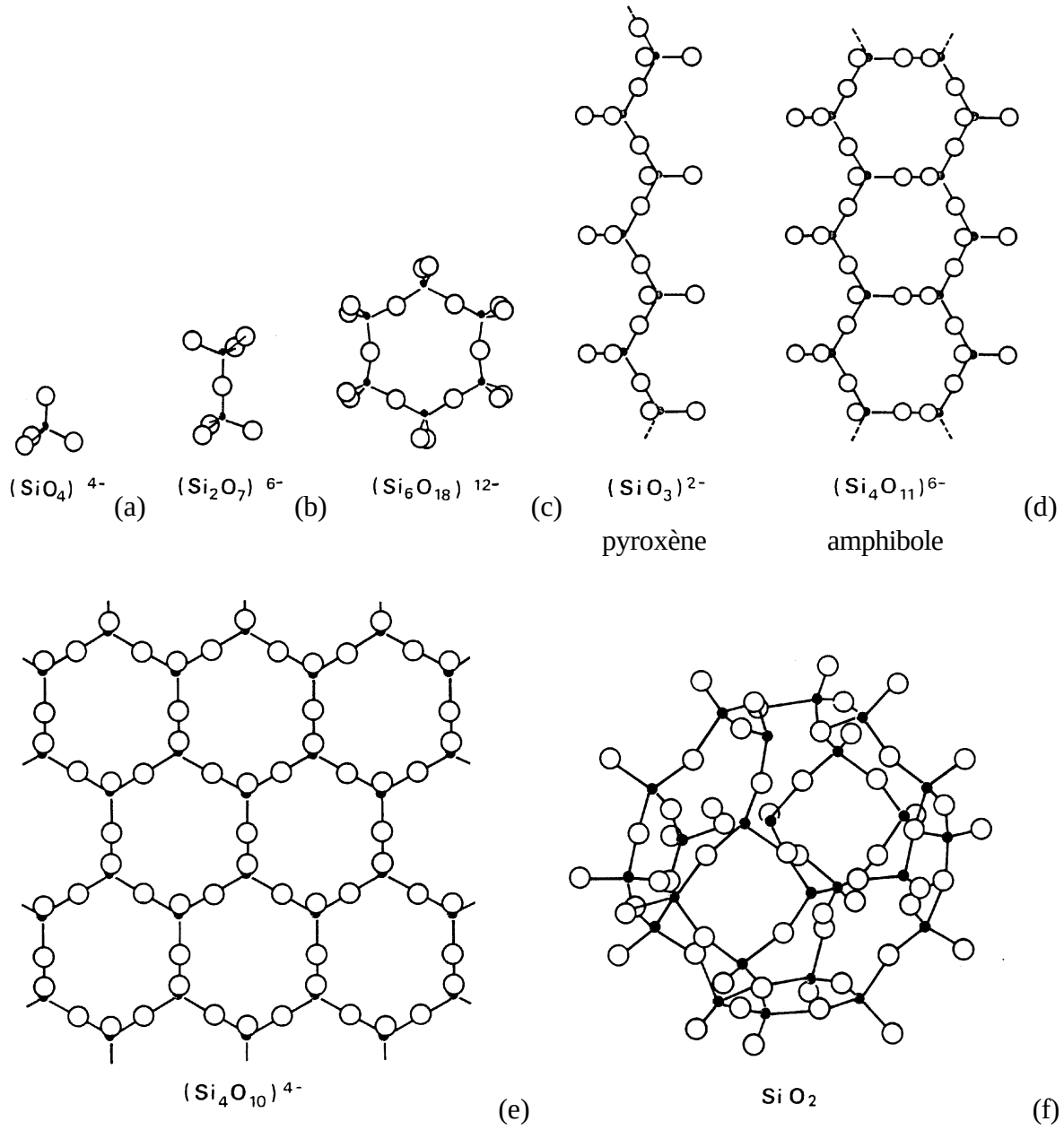


Figure A II-2: Structures des nésosilicates (a), des sorosilicates (b), des cyclosilicates (c), des inosilicates (d), des phyllosilicates (e) et un exemple de structure de tectosilicates (f).

Le diamètre de Al^{3+} est très proche de celui de Si^{4+}, il arrive donc que cet ion se substitue au silicium dans un tétraèdre. Ces substitutions font qu'il se crée un déséquilibre de charges qui doit être compensé par des cations, comme le montre figure AII-3. Ainsi selon le nombre de substitutions, on peut arriver à des compositions chimiques de minéraux de plus en plus complexes. Bien que l'aluminium soit le principal ion pouvant se substituer au silicium, Fe^{3+} et Ti^{4+} peuvent aussi jouer ce rôle.
Les cations qui sont le plus souvent trouvés comme compensateur de charges dans les minéraux sont, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} et Mn^{2+}. Mais on peut aussi rencontrer d'autres ions pouvant remplacer ces cations, comme par exemple Rb^+, Cs^+, ou Ba^{2+}.

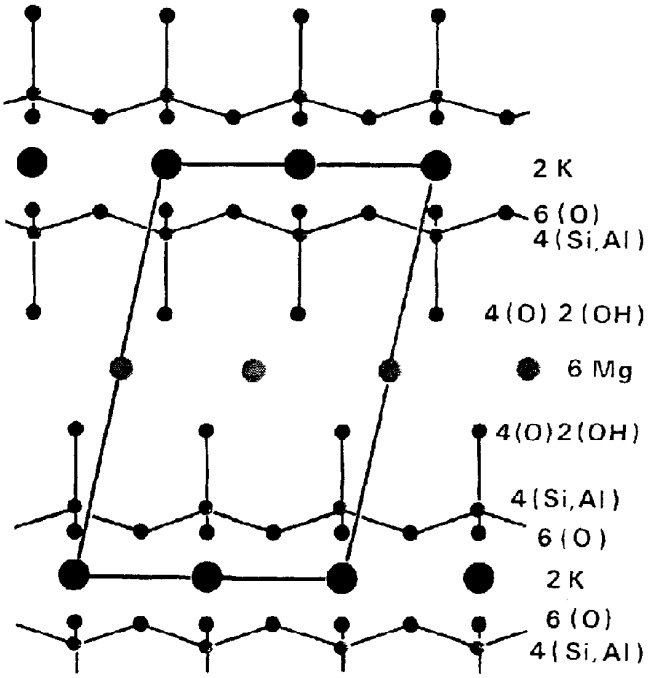


Figure A II-3: Structure de la phlogopite (micas) selon le plan (010): la substitution de Si par Al introduit un déséquilibre de charges compensé par l'insertion entre les feuillets de gros alcalins, ici K.

Finalement, si on se penche sur les éléments d'un réseau silicaté, on peut distinguer d'une part les éléments constitutifs du réseau, soient Si, ses substituts (Al, Fe, Ti), et les oxygènes, et d'autre part les éléments interstitiels dans le réseau que sont tous les cations liés par des liaisons ioniques avec la matrice silicatée.

VII.2 Les minéraux non silicatés

Ces minéraux existent pour la plupart dans les roches en faible quantité. On classe ces minéraux en fonction de leur composition chimique. Il en existe 8 groupes:

- Les éléments natifs: Ce sont les métaux ou les alliages qui se trouvent à l'état natif dans la nature. On trouve ainsi principalement l'or, le platine, l'argent, les alliages Ni-Fe provenant des météorites.
- Les halogénures: On trouve les chlorures qui sont souvent des évaporites formées à partir de solutions concentrées par évaporation en milieu marin ou continental, c'est le cas de la halite NaCl ou de la sylvite KCl. Il existe aussi des fluorures dont l'espèce commune est la fluorite CaF_2.
- Les sulfures et sulfosels: Ce sont des minéraux minerais puisque le soufre est associé à des éléments métalliques utiles à l'industrie. On y trouve ainsi la pyrite FeS_2, la chacolpyrite $CuFeS_2$, la galène PbS ou la blende ZnS.
- Les oxydes et les hydroxydes: Ce sont également des minéraux minerais, comme l'hématite αFe_2O_3, la goethite FeO(OH), le spinelle ($MgAl_2O_4$), ou la gibbsite $Al(OH)_3$.
- Les carbonates: Le plus commun $CaCO_3$ se présente sous deux formes la calcite et l'aragonite souvent fibreuse. On trouve aussi la dolomite $CaMg(CO_3)_2$ et la magnésite $MgCO_3$.

- Les sulfates: 3 espèces sont les plus communes, le gypse $CaSO_4.2H_2O$, l'anhydrite $CaSO_4$, et la barytine $BaSO_4$.
- Les tungstates: Ils présentent deux minéraux la wolframite (Fe, Mn)WO_4 et la scheelite $CaWO_4$.
- Les phosphates: L'apatite $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ est l'espèce la plus commune. Elle se présente sous forme de cristaux globuleux.

VII.3 Les minéraux présents dans les loess du Cap Vert

Pour les loess du Cap vert qui constituent la principale phase solide que nous utilisons, le tableau AII-1 présente pour chacun des minéraux recensé les caractéristiques minéralogiques.

Minéral	Formule	Famille	Genre
Quartz	SiO_2	Tectosilicate	ploymorphe de SiO_2
Muscovite	$KAl_2(Si, Al)_3O_{10}(OH, F)_2$	Phyllosicilcates	Micas
Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Phyllosilicates	Argiles
Anorthoclase	$K(Si_3Al)O_8$	Tectosilicates	Feldspaths alcalins
Augite	$(Ca, Mg, Fe)_2(Si, Al)O_6$	Inosilicates	Pyroxènes
Acmite	$NaFeSi_2O_6$	Inosilicates	Pyroxènes
(Halite	NaCl	Non silicaté	Chlorure Evaporite
Calcite	$CaCO_3$	Non silicaté	Carbonates)

Tableau A II-1: Présentation des différents minéraux présents dans les loess du Cap Vert

On retrouve dans les loess du Cap Vert aussi bien des silicates que des non silicates. Ainsi les éléments dissous pourront avoir des situations minéralogiques différentes:

- Les éléments dissous à partir des structures non silicatés, qui sont liés par des liaisons ioniques dans le minéral. C'est par exemple le cas de Na^+ dans la halite ou Ca^{2+} dans la calcite.
- Les éléments constitutifs du réseau silicaté, qui sont liés dans le minéral par des liaisons covalentes fortes avec des oxygènes afin d'assurer la stabilité du réseau. C'est le cas de Si, mais aussi de Al, Fe ou Mn qui peuvent être des substituts du silicium.
- Les éléments interstitiels du réseau silicaté qui servent à équilibrer le déficit de charge induit par la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} par exemple. Les éléments sont donc liés dans la matrice par des liaisons ioniques, beaucoup plus fragiles que les liaisons covalentes. C'est le cas de beaucoup d'ions, comme Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} ou Mn^{2+}.

Annexe III.

Résumé des Expériences menées en Réacteur de Dissolution

Les valeurs données pour chaque expérience sont des concentrations en ppb (µg/L)

Expérience n°1:

pH	4,7	*Phase solide*	aucune
Espèces ajoutées	H_2SO_4	*Température(°C)*	21,0
Débit moyen (mL)	20,5 ± 0,2	*Masse de particules (mg)*	0

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
1,5	0,61	0,15	1,66	0,28	0,36	-1,00	0,01	1,85	2,25	0,10
3,5	-0,01	0,05	1,49	0,17	0,26	-1,40	-0,03	0,65	2,05	0,10
5,5	0,21	-0,05	0,88	0,40	2,00	-1,40	-0,06	0,15	1,85	0,10
7,5	0,15	-0,15	0,90	0,10	-0,47	0,00	-0,01	-0,05	1,55	0,10
9,5	0,05	-0,15	0,87	-0,13	-0,16	0,10	0,00	0,35	0,55	0,00
11,5	0,06	-0,05	0,72	-0,04	0,05	0,80	-0,02	0,25	0,15	-0,20
13,5	0,32	-0,05	0,68	-0,02	-0,49	0,60	-0,01	0,35	-0,35	-0,10
15,5	0,02	-0,05	0,73	-0,12	-0,38	0,10	0,00	0,35	-0,45	0,00
20	0,04	-0,05	0,72	-0,03	-0,16	1,10	-0,01	0,85	-0,95	-0,10
25	0,06	-0,05	0,73	-0,05	-0,04	0,20	0,00	0,35	-1,15	-0,10
30	0,39	-0,05	0,85	-0,03	-0,45	0,10	-0,01	0,15	-1,55	-0,20
45	0,01	-0,15	0,76	-0,03	-0,08	-1,10	0,00	-0,05	-1,65	0,00
60	0,13	-0,05	0,79	-0,09	-0,37	-1,40	-0,02	-0,15	-1,55	-0,10
90	0,11	-0,05	0,81	-0,08	-0,34	0,00	-0,02	-0,35	-1,45	0,00
120	0,04	-0,05	3,94	-0,03	-0,28	-0,10	-0,01	-4,75	-1,35	0,00

Expérience n°2:

pH	4,7	*Phase solide*	loess
Espèces ajoutées	H_2SO_4	*Température(°C)*	21,3
Débit moyen (mL)	18,4 ± 0,1	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr	Cu
3,75	3,82	0,07	1,60	3,32	106,91	2,09	0,24	751,89	52,37	0,07	0,18
5,5	1,64	0,03	3,90	1,13	141,52	5,18	0,11	558,35	45,51	0,12	0,13
7,25	1,15	0,03	47,84	0,86	191,01	23,76	0,14	405,31	43,65	0,54	0,12
9	0,82	0,03	82,96	0,58	182,54	39,58	0,20	274,19	41,92	1,01	0,11
10,75	0,83	0,04	98,95	0,36	155,16	44,31	0,25	188,80	38,27	1,35	0,10
12,5	0,60	0,04	111,68	0,36	135,63	43,06	0,29	139,21	37,98	1,56	0,09
14,25	0,56	0,05	108,61	0,22	110,52	37,65	0,31	98,48	35,60	1,65	0,08
15,75	0,56	0,05	109,92	0,19	99,45	35,30	0,32	80,78	34,39	1,73	0,11
17,25	0,62	0,06	98,59	0,30	87,77	30,82	0,33	67,75	34,05	1,73	0,07
18,5	0,67	0,06	92,40	0,26	80,45	28,21	0,33	59,50	32,91	1,73	0,09
20	0,58	0,07	88,21	0,25	69,85	25,72	0,34	50,31	31,51	1,70	0,09
22	0,52	0,07	77,39	0,12	58,62	22,32	0,34	42,56	29,93	1,62	0,06
24	0,67	0,08	72,12	0,30	50,02	19,20	0,32	36,73	30,60	1,53	0,05
26	0,50	0,09	59,69	0,11	44,64	16,82	0,31	32,65	27,17	1,40	0,05
28	0,55	0,09	50,00	0,14	38,47	14,43	0,30	28,38	27,32	1,29	0,06
30	0,46	0,10	42,22	0,08	34,20	11,63	0,28	25,90	25,43	1,14	0,03
45	0,54	0,12	22,13	0,14	22,23	7,15	0,20	34,66	19,26	0,61	0,02
60	0,59	0,12	16,66	0,16	20,85	6,34	0,17	20,33	16,41	0,46	0,01
90	0,59	0,11	3,34	0,09	6,51	4,16	0,13	10,45	11,84	0,26	0,01
120	0,71	0,09	1,97	0,04	4,17	2,89	0,10	5,41	9,20	0,17	0,01

Expérience n°3:

pH	4,7	*Phase solide*	loess
Espèces ajoutées	H_2SO_4	*Température(°C)*	20,2
Débit moyen (mL)	18,3 ± 0,1	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
3,75	3,77	0,07	1,39	3,11	105,49	2,12	0,25	747,89	53,69	0,06
5,5	1,55	0,04	4,01	1,13	140,25	6,42	0,13	554,64	44,85	0,14
7,25	1,16	0,03	45,18	0,86	192,50	25,08	0,15	409,03	42,76	0,55
9	0,92	0,03	81,70	0,58	184,44	41,06	0,21	272,72	41,47	1,02
10,75	0,83	0,04	99,85	0,39	153,92	43,93	0,26	190,58	37,93	1,39
12,5	0,63	0,04	112,17	0,41	137,46	42,61	0,29	141,21	36,78	1,62
14,25	0,56	0,05	106,56	0,39	111,15	36,47	0,31	100,15	35,43	1,69
15,75	0,52	0,05	105,19	0,30	100,15	34,48	0,31	82,88	34,39	1,77
17,25	0,61	0,06	100,36	0,40	88,98	29,85	0,33	66,37	33,80	1,77
18,5	0,64	0,07	93,84	0,39	82,05	27,52	0,33	58,75	32,75	1,74
20	0,53	0,07	87,91	0,28	67,83	24,97	0,34	52,03	31,23	1,72
22	0,50	0,07	76,19	0,19	55,96	23,73	0,34	44,06	30,89	1,64
24	0,60	0,08	70,12	0,28	50,02	20,62	0,33	37,57	30,12	1,52
26	0,50	0,09	58,27	0,29	45,46	17,48	0,32	32,18	28,04	1,41
28	0,53	0,09	48,80	0,17	36,55	14,43	0,30	27,94	26,73	1,28
30	0,48	0,10	43,22	0,15	34,82	10,16	0,28	26,15	25,37	1,13
45	0,53	0,11	23,51	0,14	24,62	7,45	0,20	33,79	19,17	0,61
60	0,62	0,12	15,87	0,15	21,09	6,27	0,17	21,03	16,64	0,46
90	0,56	0,11	5,03	0,10	5,91	4,68	0,12	11,94	11,00	0,28
120	0,65	0,10	1,47	0,04	4,24	3,01	0,09	5,71	9,44	0,18

Expérience n°4:

pH	4,7	*Phase solide*	loess
Espèces ajoutées	H_2SO_4	*Température(°C)*	21,9
Débit moyen (mL)	18,4 ± 0,1	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
3,75	3,52	0,08	1,35	3,23	104,63	2,06	0,24	753,36	52,45	0,05
5,5	1,47	0,05	4,12	1,14	138,95	6,37	0,12	556,23	42,10	0,13
7,25	1,13	0,04	46,01	0,88	187,99	24,98	0,14	410,25	41,52	0,56
9	0,94	0,05	82,45	0,56	182,36	40,25	0,20	269,89	40,23	1,04
10,75	0,81	0,04	97,58	0,41	152,24	42,36	0,26	186,25	36,52	1,41
12,5	0,64	0,05	111,47	0,40	138,78	43,52	0,29	140,69	35,42	1,63
14,25	0,57	0,06	105,48	0,39	113,00	37,85	0,30	99,85	33,87	1,71
15,75	0,60	0,06	103,69	0,32	99,86	35,26	0,32	83,12	35,02	1,76
17,25	0,58	0,07	99,87	0,36	87,56	30,14	0,33	67,45	34,12	1,77
18,5	0,54	0,07	94,52	0,37	84,03	28,41	0,33	59,10	33,52	1,73
20	0,58	0,07	88,45	0,34	68,45	25,30	0,34	52,45	31,78	1,72
22	0,49	0,08	75,69	0,21	54,12	24,10	0,34	45,69	30,52	1,65
24	0,57	0,08	69,36	0,26	51,69	21,14	0,33	38,02	29,65	1,53
26	0,54	0,09	57,12	0,24	42,68	18,47	0,31	31,99	27,45	1,42
28	0,62	0,10	49,57	0,20	35,74	15,00	0,30	26,84	24,88	1,29
30	0,57	0,10	46,23	0,19	33,98	10,65	0,27	25,42	24,42	1,11
45	0,52	0,11	25,01	0,17	25,01	7,63	0,20	31,25	20,63	0,63
60	0,60	0,12	16,57	0,13	22,11	7,01	0,16	23,10	15,99	0,47
90	0,55	0,10	4,87	0,11	6,03	4,23	0,12	10,55	10,76	0,29
120	0,61	0,09	1,38	0,06	4,36	2,89	0,09	5,42	9,26	0,17

Expérience n°5:

pH	3,8	*Phase solide*	loess
Espèces ajoutées	H_2SO_4	*Température(°C)*	21,4
Débit moyen (mL)	18,2 ± 0,1	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	Fe	Mn	Cu
2,5	2,65	0,74	0,20
4,5	1,41	0,70	0,11
6,5	0,67	0,56	0,09
8,5	0,62	0,47	0,09
15	0,74	0,36	0,05
20	0,37	0,27	0,02
25	0,35	0,22	0,06
30	0,32	0,18	0,02
40	0,40	0,19	0,02
50	0,31	0,14	
65	0,32	0,16	
80	0,29	0,11	
95	0,29	0,12	
125	0,27	0,06	
155	0,32	0,08	
165	0,29	0,07	

Expérience n°6:

pH	4,0	*Phase solide*	loess
Espèces ajoutées	H_2SO_4	*Température(°C)*	20,6
Débit moyen (mL)	18,1 ± 0,1	*Masse de particules (mg)*	20,1

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr	Cu
1	14,20	0,22	19,80	8,72	433,90	10,94	1,28	1988,42	10,84	2,21	0,16
2,75	11,79	0,17	155,40	2,70	409,90	52,30	1,17	930,45	9,71	4,55	0,08
4,5	11,72	0,20	278,40	2,44	347,90	86,00	1,23	621,43	8,24	5,13	0,07
6,25	11,65	0,24	284,40	2,01	307,90	89,80	1,25	479,41	3,83	5,26	0,05
8	11,63	0,28	269,40	1,79	255,90	82,50	1,27	337,42	3,06	5,08	0,03
9,75	10,91	0,34	245,40	1,15	186,90	74,70	1,19	203,42	2,30	4,42	0,03
11,5	10,91	0,39	196,40	1,57	154,90	58,10	1,19	151,46	2,00	4,09	0,03
13,25	9,78	0,44	169,40	1,54	126,90	50,40	1,15	113,42	1,98	3,65	0,02
15	9,41	0,47	142,40	1,63	100,90	46,00	1,11	82,43	1,97	3,15	0,02
16,75	9,02	0,49	114,40	1,54	83,90	34,50	1,08	65,65	1,59	2,79	0,02
18,5	8,37	0,51	95,40	2,12	73,90	29,50	1,07	57,83	1,30	2,55	0,02
20,5	7,85	0,50	83,40	1,12	60,50	26,50	1,02	43,86	1,19	2,18	0,02
22,5	5,20	0,51	66,40	1,72	46,30	21,40	0,99	29,63	1,08	1,85	0,01
24,5	4,51	0,53	50,20	1,49	34,30	16,80	0,94	19,61	0,69	1,47	0,01
26,5	4,05	0,53	34,80	1,73	26,20	12,40	0,89	14,23	0,56	1,24	0,01
28,5	3,07	0,52	26,20	2,18	19,40	10,30	0,85	10,22	0,42	1,01	0,01
35	3,06	0,55	28,40	1,47	4,90	8,10	0,84	9,54	0,77	0,62	0,01
40	1,38	0,54	15,10	1,18	4,30	6,30	0,80	7,33	0,32	0,62	0,01
45	1,13	0,49	12,30	1,54	3,00	5,20	0,69	4,51	0,32	0,60	
60	0,97	0,45	8,28	1,32	2,20	2,90	0,38	0,60	0,31	0,36	
90	0,85	0,42	1,56	1,23	1,30	0,80	0,61	0,39	0,35	0,25	

Expérience n°7:

pH	4,3	*Phase solide*	loess
Espèces ajoutées	H_2SO_4	*Température(°C)*	20,3
Débit moyen (mL)	18,4 ± 0,1	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	Fe	Mn	Cu
1,75	5,01	0,45	0,14
3,5	2,76	0,46	0,07
5,25	1,61	0,41	0,05
7	1,01	0,40	0,05
8,75	0,60	0,30	0,03
10,5	0,43	0,29	0,04
12,25	0,31	0,25	0,03
14	0,18	0,24	0,02
15,75	0,17	0,22	0,02
17,5	0,32	0,20	0,02
19,25	0,15	0,22	0,01
21,25	0,10	0,19	0,01
23,25	0,06	0,19	0,01
25,25	0,14	0,16	0,01
27,25	0,09	0,16	
29,25	0,02	0,17	
35,75	0,19	0,17	
42,25	0,03	0,18	
60,25	0,00	0,26	
88,25	0,00	0,15	
104,75	0,00	0,11	

Expérience n°8:

pH	5,3	*Phase solide*	loess
Espèces ajoutées	H_2SO_4	*Température(°C)*	20,7
Débit moyen (mL)	18,5 ± 0,2	*Masse de particules (mg)*	20,2

temps (min)	Fe	Mn	Cu
0,75	4,78	0,14	0,18
2,5	3,82	0,12	0,10
4,25	1,98	0,07	0,07
6	1,20	0,05	0,04
7,75	0,97	0,04	0,04
9,5	0,83	0,05	0,04
11,25	0,73	0,05	0,03
13	0,66	0,06	0,03
14,75	0,56	0,07	0,02
16,5	0,50	0,08	0,02
18,25	0,44	0,09	0,02
20,25	0,38	0,09	0,02
22,25	0,36	0,10	0,01
24,25	0,31	0,11	0,01
26,25	0,28	0,11	0,01
28,25	0,27	0,11	
34,75	0,25	0,11	
41,25	0,20	0,12	
47,75	0,20	0,10	
59,25	0,21	0,12	
70,75	0,20	0,11	

87,25	0,16	0,11	
103,75	0,15	0,10	
135,25	0,15	0,09	
166,75	0,13	0,09	

Expérience n°9:

pH	5 puis 3	*Phase solide*	loess
Espèces ajoutées	H_2SO_4	*Température(°C)*	21,8
Débit moyen (mL)	18,5 ± 0,1	*Masse de particules (mg)*	20,2

temps (min)	**Al**	**Ba**	**Ca**	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Si**	**Sr**	**Cu**
4	8,74	0,10	3,51	6,13	44,75	2,24	0,38	584,80	42,76	0,07	0,17
5,75	4,27	0,04	0,60	1,40	32,15	1,04	0,12	392,80	32,36	0,02	0,12
7,5	1,25	0,07	1,28	0,74	54,75	0,21	0,05	294,80	23,26	0,02	0,14
9,25	0,15	0,01	8,23	0,46	103,85	4,96	0,05	207,80	19,86	0,10	0,08
11	0,43	0,00	23,86	0,30	112,85	16,06	0,08	138,80	17,76	0,28	0,23
12,75	0,53	0,02	39,86	0,60	95,65	21,86	0,12	96,80	16,76	0,48	0,08
14,5	0,52	0,02	50,46	0,12	83,45	27,66	0,16	79,40	28,06	0,71	0,09
16,25	1,28	0,03	56,56	0,18	68,25	27,66	0,19	64,20	16,16	0,85	0,09
18	0,80	0,02	58,76	0,12	59,85	23,56	0,22	54,40	15,16	0,95	0,08
20	0,67	0,03	59,26	0,10	54,25	22,76	0,24	47,90	15,06	1,01	0,23
22	2,22	0,02	55,96	0,38	47,75	24,26	0,26	44,80	14,46	1,08	0,09
24	0,96	0,02	54,46	0,10	43,05	16,96	0,25	38,50	13,26	1,11	0,07
26	0,94	0,04	50,56	0,62	35,85	17,36	0,27	37,30	17,26	1,12	0,13
28	0,58	0,05	46,66	0,05	33,75	14,76	0,26	34,90	15,16	1,06	0,12
30	0,22	0,05	43,46	0,07	28,75	14,36	0,27	32,30	14,96	1,09	0,21
45	0,27	0,05	21,16	0,05	16,95	6,92	0,19	19,10	10,52	0,61	0,08
60	0,45	0,06	12,61	0,07	11,56	3,65	0,15	13,50	7,23	0,43	0,05
88	0,54	0,07	7,41	0,73	10,72	4,05	0,13	11,90	5,41	0,26	0,03
90,5	6,36	0,07	6,89	0,07	9,81	3,96	0,13	13,20	5,20	0,25	0,02
92,25	60,94	1,71	63,46	0,55	35,65	26,66	0,84	39,70	17,86	2,98	0,19
94	99,84	4,32	97,46	1,25	60,65	43,36	0,91	82,60	41,06	4,28	0,13
95,75	101,84	5,53	98,96	1,82	65,05	41,76	0,86	88,90	58,66	4,24	0,39
97,5	99,84	5,76	89,26	1,56	63,05	36,96	0,81	80,00	65,16	3,69	0,16
99,25	96,94	5,47	79,16	1,53	58,45	30,36	0,75	66,10	67,06	3,06	0,21
101	90,44	5,12	66,76	1,55	51,35	26,76	0,71	58,30	67,56	2,67	0,22
102,75	80,04	4,74	54,76	1,53	49,65	23,56	0,67	51,50	64,76	2,35	0,24
104,5	78,14	4,37	47,16	1,46	43,85	21,36	0,63	44,40	61,16	2,07	0,23
106,25	73,64	4,14	41,36	1,46	42,35	18,46	0,61	41,40	61,66	1,85	0,28
108	70,64	3,87	36,86	1,50	36,55	17,16	0,59	37,90	61,96	1,68	0,12
110	66,94	3,71	32,26	1,57	33,45	24,56	0,57	32,30	59,86	1,55	0,14
112	59,64	3,33	27,46	1,40	32,95	14,96	0,53	31,90	53,76	1,30	0,13
114	56,14	2,98	25,26	1,39	33,55	13,56	0,49	28,90	50,66	1,24	0,15
116	54,04	2,84	23,46	1,43	27,05	13,76	0,48	26,30	49,76	1,09	0,25
118	56,24	2,85	23,26	1,52	27,45	25,86	0,50	25,90	49,46	1,11	0,12
120	48,34	2,60	21,56	1,43	24,15	14,06	0,46	24,50	46,16	0,96	0,25
135	35,74	1,79	13,34	1,36	17,35	10,56	0,37	16,40	35,96	0,64	0,10
150	29,84	1,40	10,36	1,79	13,53	10,56	0,33	12,60	34,46	0,49	0,28
180	20,04	0,99	7,64	1,31	7,54	9,16	0,27	8,72	22,36	0,37	0,11

Expérience n°10:

pH	3 puis 5	*Phase solide*	loess
Espèces ajoutées	H_2SO_4	*Température(°C)*	20,3
Débit moyen (mL)	18,5 ± 0,1	*Masse de particules (mg)*	20,1

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr	Cu
3	142,10	5,71	858,80	3,57	965,95	291,66	3,80	1459,96	194,45	28,28	0,29
4,75	133,10	5,67	421,80	2,33	446,95	143,66	2,43	566,96	158,45	14,48	0,18
6,5	130,10	5,35	235,80	1,92	250,95	85,96	1,65	272,96	126,45	8,70	0,15
8,25	115,10	5,24	138,80	1,84	153,95	54,66	1,31	148,96	111,45	5,14	0,13
10	108,10	5,13	95,00	1,81	102,95	41,06	1,12	90,26	102,45	3,90	0,11
11,75	95,40	4,68	68,20	1,49	70,35	31,86	0,94	57,26	88,95	2,84	0,09
13,5	88,10	4,21	52,20	1,45	56,85	26,96	0,80	43,06	75,95	2,17	0,08
15,25	81,60	4,07	42,60	1,53	47,25	23,66	0,75	35,76	71,65	1,75	0,09
17	73,70	3,76	35,70	1,34	37,45	20,76	0,68	27,36	67,35	1,50	0,05
18,5	69,70	3,61	31,60	1,29	35,55	19,46	0,65	26,16	64,15	1,37	0,06
20	67,30	3,44	31,60	1,49	31,35	18,56	0,62	25,26	61,35	1,32	0,10
22	61,80	3,30	25,00	1,33	28,85	16,96	0,60	22,56	58,25	1,14	0,06
24	57,60	3,02	22,60	1,25	24,45	15,86	0,56	18,86	54,35	1,01	0,04
26	53,80	2,87	20,10	1,24	24,75	14,66	0,54	18,26	51,95	0,98	0,04
28	52,40	2,94	19,10	1,67	16,65	14,36	0,55	11,86	54,85	0,95	0,12
30	48,80	2,62	17,00	1,28	19,95	13,26	0,49	15,76	45,55	0,82	0,05
45	34,50	1,83	13,69	1,24	13,15	10,62	0,39	10,96	34,95	0,63	0,08
60	27,50	1,32	27,50	1,16	9,30	10,07	0,31	8,06	27,95	0,42	0,05
88	21,00	0,99	21,00	1,00	9,46	6,44	0,27	5,88	20,95	0,35	0,02
90,5	20,60	1,02	20,60	1,19	9,28	6,60	0,28	5,97	20,95	0,34	0,02
92,25	14,30	0,74	14,30	0,92	7,53	5,27	0,23	4,88	17,05	0,28	0,07
94	4,14	0,28	4,14	0,30	4,04	3,23	0,13	2,78	14,05	0,13	0,02
95,75	1,21	0,09	1,21	0,15	2,57	1,74	0,07	1,85	11,35	0,06	0,01
97,5	0,57	0,05	0,57	0,09	1,74	1,15	0,04	1,68	9,83	0,03	0,01
99,25	0,53	0,02	0,53	0,15	1,49	0,77	0,02	1,25	9,34	0,02	0,00
101	0,27	0,01	0,27	0,01	1,01	0,53	0,02	0,92	7,20	0,02	0,00
102,75	0,42	0,01	0,42	0,21	1,22	0,64	0,02	0,95	14,25	0,02	0,02
104,5	0,25	0,01	0,25	0,04	1,14	0,70	0,02	0,93	9,68	0,02	0,01
106,25	0,41	0,01	0,41	0,09	1,36	0,77	0,02	1,45	8,81	0,02	0,01
108	0,26	0,02	0,26	0,14	1,14	0,77	0,02	1,27	8,01	0,02	0,01
110	0,11	0,01	0,11	0,02	0,70	0,70	0,02	0,95	7,60	0,01	0,01
112	0,09	0,00	0,09	0,06	0,71	0,63	0,02	0,70	5,53	0,01	0,00
114	0,08	0,00	0,08	0,10	0,78	0,68	0,02	0,55	5,89	0,01	0,00
116	0,06	0,01	0,06	0,01	0,77	0,68	0,02	0,75	5,09	0,01	0,02
118	0,18	0,00	0,18	0,12	0,78	0,81	0,02	0,65	6,89	0,01	0,03
120	0,16	0,07	0,16	0,35	0,96	0,91	0,03	0,83	18,35	0,01	0,01
135	0,10	0,00	0,10	0,81	0,80	1,29	0,04	1,07	5,59	0,01	0,07
150	0,03	0,01	0,03	0,06	0,99	1,14	0,04	0,63	6,39	0,01	0,02
180	0,00	0,01	0,00	0,03	0,92	1,24	0,05	0,57	6,38	0,02	0,01

Expérience n°11:

pH	3, 5 puis 3	*Phase solide*	loess
Espèces ajoutées	H_2SO_4	*Température(°C)*	20,4
Débit moyen (mL)	18,3 ± 0,1	*Masse de particules (mg)*	19,9

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr	Cu
1	106,09	4,45	821,56	3,29	2030,00	413,14	3,75	2989,72	231,47	27,97	0,58
2,75	192,09	6,49	657,56	3,01	1340,00	336,14	3,74	1449,72	255,47	24,87	0,53
4,5	217,09	7,64	388,56	2,98	708,00	200,14	3,07	638,72	251,47	16,27	0,52
6,25	206,09	7,76	219,56	2,53	379,00	118,14	2,39	292,72	219,47	10,02	0,48
8	191,09	7,64	132,56	2,92	234,00	77,64	1,97	158,72	196,47	6,62	0,43
10	159,09	7,11	77,86	2,28	137,00	48,94	1,60	86,02	163,47	4,14	0,40
12	138,09	6,71	53,26	2,33	95,40	36,44	1,40	57,02	143,47	2,95	0,35
14	128,09	6,42	39,66	2,07	77,20	30,94	1,30	44,62	132,47	2,38	0,37
16	116,09	6,04	31,56	2,03	65,30	26,74	1,19	37,82	122,47	2,00	0,37
18	108,09	5,79	26,76	2,05	58,70	24,04	1,14	32,72	112,47	1,74	0,39
20	95,99	5,34	22,66	2,07	47,40	21,24	1,07	28,72	105,47	1,50	0,32
25	80,09	4,64	17,66	1,89	38,10	17,84	0,96	22,82	89,17	1,20	0,30
30	69,09	4,07	14,46	1,91	32,00	15,44	0,89	19,22	80,17	1,04	0,31
45	47,99	2,98	11,26	1,97	23,50	12,44	0,77	13,32	58,87	0,78	0,35
60	35,79	2,21	7,10	2,14	18,00	9,18	0,67	7,89	46,57	0,56	0,29
88	25,49	1,64	4,80	1,74	11,90	7,00	0,61	5,40	36,57	0,43	0,28
91	26,49	1,41	5,01	2,07	13,80	7,99	0,38	5,01	29,77	0,38	0,10
92,75	12,39	0,80	3,53	0,84	13,70	6,01	0,27	4,63	23,97	0,26	0,07
94,5	2,59	0,26	1,31	0,24	3,03	3,16	0,14	1,73	22,77	0,10	0,04
96,25	0,44	0,10	1,10	0,34	4,47	2,02	0,07	2,19	19,47	0,05	0,08
98	0,07	0,03	0,10	0,10	2,77	1,04	0,04	1,24	16,47	0,02	0,06
100	0,00	0,02	0,16	0,10	3,48	0,73	0,02	1,08	15,97	0,01	0,07
102	0,10	0,01	0,03	0,03	2,64	0,56	0,01	1,07	14,17	0,00	0,04
104	0,07	0,00	0,70	0,11	0,90	0,49	0,02	1,08	12,37	0,00	0,06
106	0,23	0,01	0,08	0,09	0,83	0,49	0,02	0,89	11,67	0,00	0,02
108	0,12	0,01	0,12	0,09	1,00	0,65	0,02	1,25	11,47	0,00	0,06
110	0,33	0,01	0,05	0,01	0,77	0,67	0,02	0,82	10,03	0,00	0,03
115	0,11	0,01	0,07	0,06	1,00	1,11	0,04	1,03	11,77	0,01	0,03
120	0,36	0,00	0,13	0,29	1,20	1,41	0,04	1,01	10,13	0,01	0,03
135	0,18	0,01	0,56	0,03	0,66	1,69	0,06	0,80	8,99	0,01	0,01
150	0,47	0,01	0,41	0,31	0,94	1,83	0,07	0,50	7,80	0,01	0,05
178	0,17	0,02	0,65	0,24	1,11	1,75	0,08	0,59	6,22	0,02	0,04
181	0,17	0,03	10,16	0,07	6,02	3,22	0,12	6,43	5,69	0,05	0,07
182,75	13,19	0,99	8,80	0,72	7,13	31,64	1,35	2,31	8,03	0,65	0,03
184,5	37,29	1,98	9,53	1,82	10,90	25,64	1,00	4,03	14,67	0,69	0,05
186,5	42,29	1,99	8,26	2,24	11,70	16,74	0,75	4,17	17,97	0,56	0,09
188,5	40,09	0,50	1,83	0,48	3,45	3,29	0,16	0,86	5,04	0,16	0,14
190,25	38,09	1,42	6,33	1,86	9,96	8,42	0,45	3,25	19,07	0,39	0,01
192	32,39	1,41	5,10	1,94	9,79	7,38	0,43	3,53	21,47	0,39	0,01
194	28,69	1,32	4,55	2,49	8,65	6,70	0,39	2,99	22,47	0,34	0,04
196	25,79	1,18	3,92	1,73	8,54	5,60	0,34	2,96	19,17	0,32	0,04
198	24,19	1,11	3,48	1,83	7,83	5,22	0,31	2,56	19,67	0,29	0,02
200	23,19	1,08	3,34	1,66	6,85	5,08	0,31	2,41	19,77	0,27	0,04
205	24,29	1,08	3,67	2,18	7,43	7,81	0,30	2,80	20,17	0,28	0,11
210	23,39	1,03	3,03	1,72	6,42	9,93	0,28	2,39	19,87	0,25	0,15
225	15,99	0,15	0,10	0,30	1,99	3,44	0,03	0,20	0,05	0,07	0,11
240	15,89	0,63	1,58	1,37	4,50	8,76	0,19	1,38	13,17	0,17	0,01
260	13,62	0,66	1,55	1,40	4,13	9,55	0,20	1,39	12,85	0,16	0,06

Expérience n°12:

pH	4,7	*Phase solide*	loess
Espèces ajoutées	CH_3COO^- et NH_3	*Température(°C)*	21,9
Débit moyen (mL)	18,0 ± 0,1	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
3,75	15,35	10,62	764,04	1,03	1985,93	213,50	1,47	2157,26	53,27	30,21
5,5	11,88	7,85	408,95	0,68	864,19	111,32	1,03	930,43	37,98	16,89
5,5	10,34	5,55	216,80	0,49	385,50	59,48	0,72	400,67	27,52	9,26
7,25	8,22	4,12	115,22	0,38	193,87	34,81	0,54	185,94	20,97	5,54
9	6,98	3,23	73,23	0,39	106,38	23,27	0,44	92,45	16,66	3,66
10,75	5,88	2,65	55,20	0,32	63,37	17,01	0,36	48,35	13,27	2,63
12,5	5,18	2,26	41,09	0,25	40,96	15,99	0,32	29,51	11,85	1,99
14,25	4,86	2,02	34,82	0,26	28,06	13,22	0,29	17,46	10,87	1,62
16	4,46	1,80	23,12	0,22	21,67	11,31	0,27	12,47	9,92	1,34
18	4,25	1,63	21,30	0,25	16,98	9,98	0,26	10,01	8,80	1,13
20	3,97	1,47	16,31	0,21	14,22	8,91	0,24	7,88	8,04	0,98
22	3,81	1,39	15,81	0,20	12,28	8,30	0,23	6,73	8,02	0,89
24	3,69	1,30	17,39	0,25	9,42	7,68	0,22	5,79	7,62	0,80
26	3,49	1,20	17,05	0,24	8,36	7,12	0,21	5,12	7,55	0,72
28	3,25	1,14	13,86	0,18	7,51	6,51	0,19	4,53	7,09	0,66
30	3,22	1,08	11,99	0,18	6,88	6,19	0,19	4,01	6,54	0,61
45	2,01	0,67	3,59	0,13	2,71	3,42	0,12	1,03	1,85	0,33
60	1,33	0,42	2,50	0,06	1,42	2,56	0,10	0,23	1,92	0,18
90	1,42	0,53	2,30	0,08	6,19	1,99	0,16	7,67	10,18	0,15
120	1,16	0,40	1,73	0,21	5,58	1,54	0,16	7,24	7,48	0,10

Expérience n°13:

pH	4,7	*Phase solide*	loess lessivé
Espèces ajoutées	H_2SO_4	*Température(°C)*	21,6
Débit moyen (mL)	18,3 ± 0,1	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	Ba	Ca	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
0,75	0,18	21,31	97,73	64,51	2,03	53,49	20,64	1,45
2,5	0,18	23,82	59,52	49,31	2,06	19,79	19,16	1,56
4,25	0,16	19,72	41,12	49,31	1,59	10,79	19,90	1,33
6	0,14	16,22	31,12	35,51	1,28	7,16	14,28	1,15
7,75	0,13	12,92	24,22	33,01	1,03	4,95	11,09	0,92
9,5	0,14	11,42	21,02	31,61	0,89	3,88	11,45	0,88
11,25	0,12	9,27	17,42	23,11	0,72	3,25	9,96	0,70
13	0,12	8,24	15,32	9,71	0,64	2,37	9,75	0,63
14,75	0,11	7,05	13,33	13,11	0,54	2,14	10,04	0,55
16,5	0,12	5,98	11,97	10,41	0,49	1,82	7,59	0,52
18,25	0,10	5,51	13,14	10,11	0,44	1,48	8,25	0,44
20	0,10	4,98	11,47	4,73	0,39	1,62	8,21	0,43
22	0,09	3,63	9,28	3,62	0,32	0,96	6,24	0,34
24	0,09	3,42	7,74	7,11	0,30	1,16	3,25	0,32
26	0,08	3,18	6,76	1,18	0,28	0,73	4,35	0,26
28	0,10	2,94	5,78	6,01	0,27	0,74	8,77	0,23
30	0,10	2,80	6,37	0,47	0,25	0,98	5,25	0,26
45	0,08	2,19	4,05	10,41	0,17	1,20	4,85	0,15
60	0,09	1,38	3,31	0,10	0,15	0,52	4,55	0,13
90	0,07	1,00	2,61	1,26	0,12	0,43	3,75	0,09
120	0,07	0,94	1,70	0,56	0,10	0,17	4,85	0,08

Expérience n°14:

pH	4,7	*Phase solide*	AD
Espèces ajoutées	H_2SO_4	*Température(°C)*	20,6
Débit moyen (mL)	17,9 ± 0,2	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
2,25	6,72	0,42	506,46	2,83	148,47	47,84	0,52	68,88	9,05	2,17
4	4,23	0,33	441,84	0,96	77,65	31,68	0,46	37,80	4,60	1,70
5,75	1,72	0,32	405,12	0,68	59,12	24,75	1,32	23,31	3,51	1,57
7,5	2,30	0,58	378,42	1,28	52,02	24,01	3,01	16,71	19,64	1,62
9,25	2,28	1,14	339,12	2,73	41,54	22,26	3,21	12,24	32,04	1,51
11	1,85	1,88	266,77	4,07	30,38	21,08	2,52	8,28	48,59	1,19
12,75	1,99	2,74	168,74	5,48	28,22	17,86	1,79	8,40	50,60	0,77
14,5	3,16	2,42	91,43	6,26	23,24	13,08	1,10	6,42	33,05	0,43
16,25	5,39	1,77	51,06	6,13	18,36	9,32	0,77	4,59	27,52	0,26
18	6,52	1,20	30,41	5,12	15,50	7,92	0,55	3,36	17,59	0,17
20	7,70	0,93	20,67	4,71	11,52	7,97	0,44	3,23	14,39	0,13
22	6,31	0,76	15,61	4,28	10,72	5,27	0,39	2,59	10,98	0,11
24	6,34	0,67	14,09	4,17	11,96	5,22	0,38	3,01	11,35	0,11
26	6,22	0,59	10,91	3,93	8,81	4,56	0,33	2,78	11,80	0,10
28	5,97	0,52	9,60	3,84	9,37	4,30	0,31	2,79	14,31	0,08
30	5,44	0,44	8,26	3,48	6,91	4,12	0,28	2,11	10,12	0,07
45	3,70	0,22	3,34	2,65	4,96	2,19	0,15	1,41	7,38	0,03
60	2,99	0,13	2,97	2,41	4,89	1,92	0,14	1,59	3,93	0,03
90	1,90	0,10	1,91	1,96	2,90	1,00	0,09	0,82	2,50	0,02
120	1,74	0,07	1,72	1,89	5,67	0,80	0,08	1,32	4,40	0,01

Expérience n°15:

pH	4,7	*Phase solide*	AD
Espèces ajoutées	CH_3COO^- et NH_3	*Température(°C)*	20,0
Débit moyen (mL)	17,8 ± 0,2	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
2,25	19,29	9,22	1047,92	0,18	16,68	353,71	4,39	96,98	28,21	5,67
4	14,90	5,48	464,07	0,11	15,25	170,03	2,79	46,51	25,77	2,76
5,75	12,30	3,33	210,87	0,09	13,18	83,44	1,76	24,29	21,85	1,43
7,5	9,89	2,13	94,50	0,08	11,27	43,74	1,16	13,18	18,93	0,80
9,25	8,37	1,45	48,84	0,07	9,66	22,84	0,80	6,98	15,52	0,50
11	7,42	1,07	16,42	0,05	8,68	11,95	0,61	4,42	13,94	0,34
12,75	6,74	0,84	9,87	0,06	7,78	7,90	0,48	3,08	12,90	0,26
14,5	6,12	0,69	6,65	0,06	6,94	6,01	0,40	2,44	11,96	0,22
16,25	5,63	0,57	4,96	0,04	6,25	4,62	0,34	2,01	9,52	0,18
18	5,24	0,49	4,02	0,04	5,68	3,67	0,29	1,56	8,75	0,16
20	5,02	0,44	3,56	0,03	5,33	3,28	0,27	1,45	8,28	0,15
22	4,78	0,39	3,30	0,03	4,93	2,94	0,24	1,30	7,73	0,14
24	4,54	0,36	3,08	0,03	4,69	2,64	0,23	1,17	6,69	0,13
26	4,44	0,34	2,97	0,04	4,51	2,74	0,22	1,30	6,19	0,13
28	4,23	0,30	2,84	0,02	4,30	2,37	0,20	1,09	5,74	0,12
30	4,20	0,28	2,70	0,02	4,14	2,14	0,19	0,96	5,79	0,11
45	3,14	0,18	1,90	0,02	2,99	1,43	0,15	0,65	3,37	0,08
60	2,52	0,13	1,42	0,01	2,54	0,98	0,13	0,46	2,39	0,07
90	1,89	0,09	0,94	0,01	2,15	0,64	0,11	0,35	1,57	0,05
120	1,31	0,07	0,57	0,03	1,72	0,44	0,08	0,30	0,93	0,04

Expérience n°16:

pH	4,7	*Phase solide*	UP
Espèces ajoutées	H_2SO_4	*Température(°C)*	20,6
Débit moyen (mL)	18,0 ± 0,3	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
2,5	51,41	9,66	16384,58	51,08	1035,43	1016,56	83,54	515,38	4,92	28,09
4,25	27,11	6,01	5445,48	23,95	359,26	323,85	31,49	179,44	3,12	10,45
6	19,13	4,54	2591,05	15,62	160,87	149,65	15,33	78,37	1,97	5,45
7,75	13,35	3,88	1362,61	13,69	83,80	77,38	8,57	37,25	1,63	3,19
9,5	10,74	3,69	800,36	11,36	44,25	47,42	5,14	19,13	2,10	2,10
11,25	9,47	3,88	565,36	11,45	26,30	36,65	3,44	9,16	1,42	1,62
13	9,06	4,11	437,34	10,69	18,58	32,88	2,49	5,71	1,69	1,31
14,75	8,23	4,31	363,43	10,17	13,72	31,88	1,87	3,87	1,60	1,09
16,5	7,79	4,60	299,35	9,67	6,10	31,34	1,49	2,92	1,25	0,96
18,25	7,29	4,50	252,17	9,56	4,76	31,53	1,20	2,17	1,52	0,79
20	6,74	4,50	214,80	9,40	4,05	31,49	1,00	1,71	1,01	0,69
22	6,27	4,36	189,94	9,22	3,47	31,86	0,84	1,49	1,33	0,58
24	5,84	4,16	169,52	8,98	2,94	31,87	0,71	1,16	1,46	0,50
26	5,72	4,01	154,45	9,09	2,69	32,63	0,64	1,07	1,01	0,45
28	5,46	3,85	138,37	8,75	2,38	32,73	0,57	0,95	0,84	0,41
30	5,17	3,68	123,99	8,53	2,15	31,81	0,52	0,81	1,51	0,37
45	4,42	2,51	79,29	7,45	1,19	29,87	0,32	0,44	0,35	0,20
60	3,89	1,85	58,83	6,99	0,91	24,84	0,24	0,30	0,94	0,12
90	3,15	1,14	32,75	5,61	0,50	15,78	0,14	0,18	1,20	0,06
120	2,56	0,80	22,45	5,07	0,37	8,07	0,12	0,12	1,21	0,04

Expérience n°17:

pH	4,7	*Phase solide*	FAV
Espèces ajoutées	H_2SO_4	*Température(°C)*	20,3
Débit moyen (mL)	18,6 ± 0,2	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
2	63,15	6,60	1883,46	5,49	161,99	264,57	0,80	47,12	63,55	7,47
3,75	33,79	3,71	1068,77	2,63	68,48	117,45	0,65	18,48	44,01	3,96
5,5	11,99	2,92	619,18	1,04	32,02	60,15	0,89	7,28	28,06	2,08
7,25	4,56	3,20	384,43	0,61	10,49	37,03	0,84	3,56	30,44	1,32
9	5,18	1,80	242,69	0,71	4,72	25,12	0,55	1,53	23,68	0,80
10,75	4,76	1,18	157,20	0,84	2,61	19,28	0,39	0,85	18,95	0,53
12,5	4,02	0,89	114,61	0,87	1,72	17,03	0,30	0,54	17,62	0,40
14,25	3,45	0,70	86,39	0,91	1,11	16,19	0,24	0,35	13,80	0,31
16	2,90	0,55	70,83	0,94	0,77	15,78	0,19	0,31	9,85	0,24
18	2,58	0,47	56,98	0,89	0,65	15,85	0,15	0,19	8,34	0,20
20	2,18	0,39	42,75	0,88	0,51	15,78	0,14	0,13	6,66	0,16
22	2,07	0,35	37,72	0,98	0,56	15,98	0,12	0,15	6,62	0,14
24	1,94	0,33	31,31	0,97	0,38	15,91	0,12	0,11	7,74	0,13
26	1,66	0,31	32,47	0,91	0,36	16,83	0,10	0,08	6,07	0,12
28	1,54	0,28	27,14	0,86	0,32	16,39	0,10	0,09	5,18	0,11
30	1,46	0,27	23,74	0,84	0,31	17,67	0,09	0,08	4,12	0,10
45	1,25	0,22	16,82	0,95	0,30	20,07	0,08	0,04	2,25	0,08
60	1,17	0,19	3,30	0,92	0,21	21,35	0,08	0,06	2,74	0,06
90	1,16	0,18	2,30	0,89	0,28	18,42	0,08	0,29	2,32	0,05

Expérience n°18:

pH	4,7	*Phase solide*	FAP
Espèces ajoutées	H_2SO_4	*Température(°C)*	21,1
Débit moyen (mL)	17,8 ± 0,2	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
2,75	1422,56	42,77	3977,54	2431,46	370,06	666,63	77,66	8166,11	32,35	23,54
4,5	444,93	24,32	1906,06	917,46	142,23	225,57	28,87	2735,65	15,22	11,12
6,25	224,27	16,18	1219,15	544,35	77,63	119,84	16,09	1444,84	10,46	7,37
8	123,37	10,79	813,42	344,15	46,31	69,91	10,04	854,54	6,82	4,74
9,75	64,26	7,00	535,64	212,73	26,03	38,98	5,67	454,56	4,59	2,97
11,5	35,06	4,72	350,84	136,76	9,50	22,63	3,32	250,46	3,18	1,89
13,25	19,88	3,26	228,24	88,11	5,38	12,69	1,89	135,11	2,02	1,21
15,25	13,61	2,49	155,05	64,91	3,32	7,45	1,22	79,47	2,21	0,86
16,75	11,29	2,09	133,95	54,60	2,49	5,28	0,90	58,94	1,90	0,68
18,15	7,70	1,78	109,92	47,10	1,83	3,93	0,69	39,88	1,90	0,55
20	6,65	1,53	95,35	39,87	1,95	2,96	0,53	29,82	2,60	0,46
22	6,08	1,42	77,14	36,19	1,22	2,38	0,45	21,13	2,06	0,41
24	5,34	1,26	69,84	32,00	0,95	1,88	0,38	15,62	1,56	0,35
26	5,10	1,15	63,60	28,94	1,05	1,61	0,31	12,95	1,69	0,30
28	4,72	1,07	54,83	27,43	0,79	1,40	0,27	8,13	2,07	0,28
30	4,46	1,00	53,31	25,80	0,83	1,26	0,24	7,14	1,45	0,26
45	3,39	0,63	27,21	18,58	0,56	0,66	0,13	3,41	1,07	0,14
60	2,65	0,43	16,03	13,22	0,64	0,47	0,09	2,54	0,94	0,09
90	2,01	0,30	3,33	10,15	0,22	0,31	0,06	1,48	0,79	0,05
120	1,69	0,21	1,95	8,64	0,16	0,26	0,05	1,48	0,92	0,03

Expérience n°19:

pH	4,7	*Phase solide*	loess
Espèces ajoutées	H_2SO_4 et NaCl (10^{-3}M)	*Température(°C)*	20,3
Débit moyen (mL)	18,1 ± 0,1	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Si	Sr
1	2,68	0,09	24,63	2,33	351,16	10,12	0,22	17,10	0,47
2,75	1,83	0,07	31,22	1,36	321,60	13,18	0,16	12,31	0,57
4,5	1,32	0,06	47,16	0,93	268,07	19,47	0,15	10,98	0,81
6,25	1,02	0,06	62,61	0,68	228,26	25,57	0,17	10,31	1,11
8	0,78	0,06	78,82	0,50	194,27	31,63	0,21	9,62	1,39
9,75	0,67	0,06	87,91	0,36	162,22	33,94	0,25	9,60	1,64
11,5	0,58	0,07	93,07	0,32	131,39	34,56	0,29	9,18	1,80
13,25	0,52	0,07	92,19	0,25	113,46	34,07	0,32	8,16	1,88
15	0,71	0,07	89,59	0,36	92,06	31,40	0,33	7,95	1,92
17	0,52	0,07	77,54	0,17	73,39	27,29	0,34	7,51	1,83
20	0,52	0,07	69,64	0,18	54,48	23,16	0,33	7,07	1,70
22	0,52	0,07	63,32	0,19	48,17	20,15	0,33	6,42	1,56
24	0,55	0,07	57,04	0,16	45,30	18,52	0,31	6,17	1,46
26	0,63	0,06	51,45	0,18	36,14	16,72	0,31	5,77	1,34
28	0,56	0,06	43,93	0,16	33,61	15,40	0,29	5,49	1,23
30	0,43	0,06	38,23	0,12	31,77	13,27	0,29	5,12	1,16
45	0,40	0,06	20,97	0,09	19,77	8,03	0,22	3,51	0,72
60	0,51	0,06	14,58	0,04	16,20	7,23	0,20	3,31	0,54
90	0,57	0,05	7,98	0,06	9,27	4,68	0,13	2,30	0,30
120	0,82	0,05	6,08	0,05	6,22	3,61	0,12	1,34	0,22

Expérience n°20:

pH	4,7	*Phase solide*	loess
Espèces ajoutées	H_2SO_4 et NaCl ($5\ 10^{-4}$M)	*Température(°C)*	20,3
Débit moyen (mL)	18,2 ± 0,1	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Si	Sr
2,75	4,06	0,08	7,91	3,43	257,61	3,29	0,25	21,73	0,14
4,5	2,19	0,05	12,48	1,49	243,47	5,45	0,12	18,05	0,20
6,25	1,36	0,03	27,82	0,95	230,40	12,76	0,10	16,75	0,43
8	0,96	0,04	55,07	0,58	220,11	24,23	0,13	15,57	0,82
9,75	0,73	0,04	81,37	0,47	180,89	34,27	0,19	13,98	1,25
11,5	0,62	0,04	98,29	0,34	157,85	39,76	0,24	13,31	1,57
13,25	0,65	0,05	106,95	0,33	132,70	40,86	0,29	13,00	1,80
15	0,74	0,05	106,26	0,35	110,53	37,63	0,32	11,92	1,93
16,75	0,72	0,05	103,85	0,31	97,53	35,06	0,34	11,20	2,01
18,5	0,61	0,05	96,21	0,25	82,47	30,18	0,36	10,73	1,97
20	0,78	0,05	93,31	0,29	74,54	28,78	0,36	10,60	1,96
22	0,55	0,06	83,07	0,16	67,75	25,15	0,36	9,40	1,90
24	0,54	0,06	75,40	0,16	58,78	22,57	0,37	9,17	1,79
26	0,57	0,06	68,06	0,17	55,38	19,52	0,35	8,35	1,68
28	0,55	0,05	62,05	0,19	49,21	18,73	0,37	8,32	1,61
30	0,61	0,06	57,41	0,16	43,11	16,39	0,36	8,21	1,56
45	0,57	0,07	30,21	0,22	30,63	10,38	0,30	5,78	1,04
60	0,48	0,08	21,70	0,12	23,55	8,03	0,27	5,04	0,78
90	0,50	0,08	11,30	0,11	13,57	5,68	0,19	3,57	0,43
120	0,64	0,08	8,43	0,13	9,97	4,01	0,16	3,00	0,30

Expérience n°21:

pH	4,7	*Phase solide*	loess
Espèces ajoutées	H_2SO_4 et NaCl ($7,5\ 10^{-5}$M)	*Température(°C)*	21,3
Débit moyen (mL)	18,3 ± 0,1	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Si	Sr
3,5	3,27	0,06	2,48	2,66	133,51	1,17	0,19	22,92	0,04
5,25	1,57	0,03	17,39	1,07	155,74	8,69	0,10	18,75	0,20
7	1,05	0,03	55,23	0,57	170,25	25,70	0,13	17,98	0,66
8,75	0,62	0,03	85,73	0,30	157,47	35,35	0,21	15,45	1,15
10,5	0,68	0,04	106,87	0,24	136,11	37,22	0,27	14,41	1,54
12,25	0,54	0,04	111,46	0,17	120,95	37,59	0,33	13,76	1,85
14	0,54	0,05	110,18	0,16	96,91	32,62	0,35	18,33	1,94
15,75	0,50	0,06	97,97	0,09	85,34	28,48	0,35	11,85	1,84
17,25	0,54	0,06	90,90	0,15	68,78	25,73	0,34	11,81	1,80
18,75	0,51	0,06	81,61	0,14	60,32	21,84	0,34	11,38	1,71
20,25	0,50	0,07	72,65	0,10	54,27	19,89	0,33	10,09	1,63
22	0,46	0,07	66,00	0,12	45,99	17,91	0,32	13,47	1,50
24	0,54	0,08	55,71	0,08	42,04	15,50	0,31	8,82	1,37
26	0,53	0,09	48,10	0,10	35,20	13,33	0,29	8,13	1,25
28	0,46	0,09	43,30	0,08	31,41	11,69	0,28	8,52	1,14
30	0,53	0,09	37,48	0,07	30,73	10,53	0,26	7,59	1,02
45	0,38	0,11	19,09	0,07	18,22	6,93	0,18	5,31	0,57
60	0,43	0,12	12,17	0,05	12,78	5,46	0,15	5,20	0,39
90	0,40	0,10	13,98	0,49	9,05	3,70	0,13	3,00	0,33
120	0,40	0,09	6,41	0,33	7,66	3,67	0,12	2,54	0,30

Expérience n°22:

pH	4,7	*Phase solide*	loess
Espèces ajoutées	HNO_3	*Température(°C)*	21,6
Débit moyen (mL)	18,0 ± 0,1	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
6	7,63	0,25	11,76	3,67	127,30	4,37	0,29	769,08	5,52	0,11
7,75	1,89	0,11	37,71	1,19	151,30	19,61	0,15	504,08	3,07	0,41
9,5	1,47	0,11	82,07	0,96	149,30	34,61	0,22	332,08	2,64	0,99
11,25	0,89	0,18	111,58	0,65	136,30	38,51	0,30	236,08	2,30	1,52
13	0,97	0,17	121,70	0,44	118,30	37,01	0,33	164,08	1,77	1,86
14,75	0,80	0,19	119,45	0,38	104,30	33,91	0,34	127,08	1,75	2,03
16,5	0,80	0,23	110,36	0,30	91,20	30,41	0,37	97,48	1,43	2,04
18,25	0,88	0,24	99,11	0,70	77,80	26,91	0,38	74,68	1,90	1,97
20	0,66	0,28	87,19	0,39	61,90	23,41	0,35	58,88	1,40	1,85
22	0,77	0,30	74,04	0,28	53,60	19,91	0,33	51,38	1,36	1,75
24,2	0,74	0,33	61,89	0,19	47,30	16,81	0,32	44,68	0,89	1,48
26,2	0,85	0,38	52,83	0,28	36,40	14,51	0,29	36,38	0,90	1,32
28	0,59	0,37	45,02	0,29	36,00	12,61	0,27	37,38	0,79	1,17
30	0,83	0,38	38,13	0,15	34,00	11,05	0,27	34,48	0,99	1,02
35	0,50	0,37	23,60	0,15	21,50	7,32	0,18	28,48	0,69	0,67
45	0,58	0,38	14,63	0,20	13,89	5,31	0,15	21,08	0,51	0,45
60	1,02	0,39	9,24	0,25	10,76	3,98	0,12	16,08	0,25	0,29
90	0,72	0,34	10,37	0,15	10,46	4,44	0,10	19,08	0,14	0,15
120	1,04	0,36	5,99	0,20	6,51	2,92	0,08	9,75	0,24	0,16

Expérience n°23:

pH	4,7	*Phase solide*	loess
Espèces ajoutées	HCl	*Température(°C)*	20,4
Débit moyen (mL)	18,2 ± 0,1	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
5	7,69	0,29	5,13	3,73	128,80	0,87	0,34	831,00	7,40	0,36
6,75	1,74	0,11	23,77	0,98	129,80	12,52	0,16	474,00	4,22	0,84
8,5	0,83	0,10	60,19	0,55	133,80	26,52	0,19	343,00	3,76	1,38
10,25	0,44	0,11	87,84	0,16	123,80	32,42	0,25	249,00	3,73	1,72
12	0,25	0,16	103,64	0,13	119,80	31,22	0,30	189,00	2,63	1,86
13,75	0,76	0,19	105,84	0,14	102,20	28,32	0,33	142,00	2,36	1,82
15,5	3,37	0,21	100,69	0,17	92,00	34,92	0,34	112,00	2,38	1,71
17,25	2,76	0,25	90,66	0,42	83,30	30,72	0,35	91,20	2,43	1,59
19	0,55	0,26	80,23	0,08	70,90	20,72	0,32	80,50	1,81	1,46
20,75	0,04	0,28	69,61	0,14	64,60	19,82	0,31	90,60	1,76	1,30
23	0,08	0,32	64,13	0,22	64,20	18,12	0,31	90,00	1,71	1,16
25	1,20	0,34	59,04	0,01	59,30	15,02	0,30	78,60	1,16	1,05
27	0,11	0,37	53,00	0,13	50,00	16,12	0,26	59,70	1,20	0,91
29	0,70	0,39	47,84	0,10	43,00	13,12	0,25	44,70	2,04	0,84
35	0,30	0,42	34,83	0,49	29,80	10,32	0,23	26,40	0,69	0,56
40	0,07	0,43	26,88	0,34	22,70	8,42	0,21	19,00	0,39	0,50
45	0,12	0,42	20,67	0,03	19,00	5,87	0,19	18,10	0,34	0,41
60	0,46	0,36	14,26	0,05	15,30	6,09	0,14	18,00	0,15	0,28
90	0,10	0,32	7,59	0,15	9,02	2,61	0,11	10,30	0,24	0,18
120	0,37	0,26	6,11	0,39	6,84	2,42	0,08	7,71	0,06	0,12

Expérience n°24:

pH	4,7	*Phase solide*	loess évapocondensés 1 cycle non acide
Espèces ajoutées	H_2SO_4	*Température(°C)*	20,5
Débit moyen (mL)	18,5 ± 0,1	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
2,5	4,04	0,03	58,56	2,74	328,71	28,99	0,30	1091,30	108,70	0,71
4,25	1,63	0,02	59,57	1,20	235,73	32,25	0,20	594,93	72,79	0,68
6	0,99	0,01	71,45	0,69	199,77	38,36	0,21	378,75	55,72	0,84
7,75	0,66	0,01	91,67	0,60	173,71	42,76	0,25	251,10	47,35	1,05
9,5	0,56	0,01	110,08	0,33	159,85	45,32	0,29	184,83	43,85	1,26
11,25	0,53	0,02	117,96	0,29	144,53	44,25	0,34	135,59	43,33	1,47
13	0,56	0,02	120,40	0,21	132,28	42,72	0,37	104,84	41,09	1,63
14,75	0,50	0,02	118,49	0,18	122,54	41,84	0,39	83,42	40,48	1,74
16,5	0,48	0,02	117,93	0,16	114,25	41,03	0,41	72,33	40,63	1,79
18,25	0,58	0,03	115,47	0,16	101,99	36,92	0,42	60,42	40,64	1,81
20	0,56	0,03	107,04	0,16	92,68	34,20	0,43	53,50	39,49	1,80
22	0,55	0,04	102,08	0,16	81,26	32,65	0,44	47,17	39,38	1,76
24	0,57	0,04	99,20	0,16	79,90	32,15	0,45	45,21	39,90	1,73
26	0,62	0,05	89,62	0,17	77,25	30,91	0,45	43,79	39,57	1,73
28	0,55	0,05	85,85	0,34	68,49	28,27	0,44	37,89	38,18	1,66
30	0,54	0,05	78,98	0,11	63,24	25,59	0,40	32,80	32,37	1,51
45	0,42	0,08	44,84	0,09	30,83	14,79	0,29	14,19	23,18	0,88
60	0,41	0,10	22,48	0,30	19,10	6,76	0,23	5,67	17,42	0,56
90	0,53	0,10	13,05	0,09	13,37	5,35	0,18	4,32	14,27	0,35
120	0,57	0,09	8,56	0,08	9,24	3,76	0,14	2,61	9,72	0,22

Expérience n°25:

pH	4,7	*Phase solide*	loess évapocondensés 2 cycles non acides
Espèces ajoutées	H_2SO_4	*Température(°C)*	20,2
Débit moyen (mL)	18,1 ± 0,1	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
4	7,71	0,06	0,89	6,91	119,89	3,12	0,50	870,93	70,69	0,06
5,75	2,08	0,01	0,49	1,67	112,36	1,45	0,12	602,20	51,19	0,02
7,5	1,15	0,01	1,95	0,90	177,33	4,23	0,08	461,62	44,89	0,07
9,25	0,72	0,01	28,84	0,49	186,73	17,94	0,09	236,92	39,72	0,24
11	0,50	0,00	61,14	0,31	246,44	38,55	0,15	229,09	37,53	0,51
12,75	0,43	0,01	98,24	0,29	210,69	54,34	0,21	174,85	36,73	0,78
14,25	0,39	0,01	113,60	0,25	190,02	58,24	0,24	141,72	36,54	0,98
15,75	0,47	0,01	122,52	0,27	171,44	55,81	0,28	117,65	36,76	1,13
17,25	0,47	0,01	117,13	0,20	154,96	52,00	0,32	97,45	34,58	1,27
18,75	0,46	0,01	124,31	0,24	140,12	50,91	0,34	85,65	36,48	1,37
20	0,47	0,01	136,09	0,17	96,94	49,86	0,37	57,13	38,04	1,45
22	0,48	0,02	128,04	0,16	85,53	44,79	0,40	47,26	36,50	1,59
24	0,53	0,02	122,41	0,16	109,55	39,53	0,41	56,87	37,17	1,64
26	0,53	0,02	120,38	0,18	96,09	35,93	0,43	48,63	37,68	1,66
28	0,54	0,03	111,76	0,17	85,65	32,27	0,44	42,23	34,59	1,65
30	0,49	0,03	106,49	0,09	70,03	29,36	0,43	33,54	33,62	1,64
45	0,52	0,06	55,17	0,08	46,20	15,32	0,37	21,22	28,84	1,21
60	0,55	0,08	30,18	0,05	28,65	8,54	0,29	15,36	22,67	0,83
90	0,51	0,09	10,14	0,11	17,12	5,12	0,18	5,36	16,38	0,41
120	0,53	0,08	4,56	0,14	11,73	3,46	0,15	3,34	11,96	0,27

Expérience n°26:

pH	4,7	*Phase solide*	loess évapocondensés 3 cycles non acides
Espèces ajoutées	H_2SO_4	*Température(°C)*	20,7
Débit moyen (mL)	18,4 ± 0,1	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
3,25	3,35	0,03	7,29	2,86	183,09	2,91	0,23	757,16	47,56	0,06
5	1,47	0,02	13,53	1,19	185,25	6,67	0,12	482,21	47,27	0,11
6,75	1,15	0,01	37,13	1,03	194,07	21,62	0,16	340,74	45,60	0,34
8,5	1,01	0,03	64,36	0,78	175,38	34,10	0,22	244,96	43,54	0,64
10,25	1,05	0,03	90,31	0,76	164,91	42,06	0,28	189,12	41,65	0,88
12	0,96	0,02	114,51	1,02	155,50	46,46	0,34	142,46	41,59	1,09
13,5	0,80	0,02	117,03	0,64	143,78	47,47	0,37	110,99	40,85	1,30
15	0,70	0,03	126,19	0,50	124,57	45,26	0,40	84,94	39,26	1,44
16,75	0,65	0,02	121,45	0,41	122,37	43,14	0,41	72,73	38,20	1,52
18,25	0,65	0,03	132,10	0,37	102,91	41,56	0,44	58,33	37,91	1,62
20	0,63	0,03	128,05	0,32	94,58	38,40	0,44	51,07	36,97	1,65
22	0,68	0,03	109,92	0,35	83,09	32,94	0,45	43,14	37,13	1,68
24	0,68	0,04	101,18	0,32	72,16	29,28	0,45	36,23	36,06	1,67
26	0,77	0,04	94,85	0,32	63,28	27,32	0,44	32,13	34,48	1,60
28	0,66	0,05	89,38	0,35	58,49	24,63	0,43	29,34	33,27	1,54
30	0,65	0,06	88,36	0,24	53,35	22,55	0,41	25,36	32,19	1,45
45	0,61	0,08	29,95	0,23	25,60	10,43	0,27	13,27	21,35	0,80
60	0,63	0,09	21,49	0,15	17,28	6,41	0,22	6,72	18,20	0,53
90	0,82	0,09	9,18	0,14	9,67	3,86	0,15	4,40	12,47	0,28
120	0,84	0,08	7,56	0,15	6,07	2,60	0,10	3,01	10,55	0,17

Expérience n°27:

pH	4,7	*Phase solide*	loess évapocondensés 1 cycle acide
Espèces ajoutées	H_2SO_4	*Température(°C)*	21,6
Débit moyen (mL)	18,1 ± 0,1	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
2	3204,45	77,55	1368,09	3896,74	1591,03	2056,74	191,38	1518,94	37,49	45,50
3,75	1765,14	42,59	729,91	2061,35	864,50	1150,12	106,42	851,51	34,66	24,72
5,5	852,92	21,84	391,33	987,70	430,93	584,15	54,26	416,83	28,98	12,68
7,25	387,02	10,50	176,87	426,18	195,15	267,19	24,91	191,22	20,67	7,49
9	160,81	4,33	74,75	174,66	82,64	115,29	10,92	78,12	12,98	3,85
10,75	64,49	1,78	34,86	67,55	39,63	49,01	39,46	33,30	11,16	2,34
12,5	29,19	0,86	22,39	30,24	20,73	22,15	20,56	14,96	10,90	1,77
14,25	14,69	0,48	1,47	14,89	13,96	10,58	13,79	4,76	11,05	1,52
16	6,69	0,33	0,78	7,55	3,06	5,47	2,89	2,52	10,75	1,42
18	4,20	0,25	0,41	5,06	2,08	2,82	1,91	1,25	8,59	1,36
20	4,60	0,21	0,22	3,75	1,61	1,64	1,44	0,64	7,71	1,33
22	2,08	0,17	0,14	2,82	1,22	0,95	1,06	0,34	6,85	1,32
24	1,81	0,17	0,08	2,68	1,05	0,71	0,89	0,24	6,68	1,31
26	1,52	0,16	0,06	2,39	0,94	0,54	0,77	0,19	6,39	1,30
28	1,33	0,14	0,04	2,18	0,80	0,44	0,64	0,14	6,17	1,30
30	1,22	0,14	0,20	2,04	0,74	0,38	0,57	0,13	5,95	1,30
45	0,85	0,11	0,04	1,61	0,50	0,24	0,34	0,12	5,55	1,29
60	0,71	0,09	0,00	1,38	0,34	0,16	0,18	0,07	70,74	1,29
90	0,50	0,08	0,02	1,14	0,26	0,12	0,10	0,07	43,66	1,29
120	0,39	0,06	0,02	0,94	0,18	0,10	0,02	0,13	16,98	1,28

Expérience n°28:

pH	4,7	*Phase solide*	loess évapocondensés 2 cycles acides
Espèces ajoutées	H_2SO_4	*Température(°C)*	21,4
Débit moyen (mL)	18,3 ± 0,1	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
4,25	1225,72	20,64	627,80	1018,75	762,46	928,17	80,73	695,06	33,16	19,25
6	374,23	6,66	185,86	262,88	242,26	298,69	25,37	218,34	21,27	6,07
7,75	128,21	2,53	71,66	85,65	97,02	113,37	9,42	81,58	12,35	2,36
9,5	45,18	1,06	30,42	30,99	41,97	43,17	3,47	29,21	11,87	0,89
11,25	18,51	0,54	2,15	14,30	21,22	17,33	1,34	11,46	9,95	0,37
18,75	10,07	0,37	1,02	6,71	12,69	7,13	0,63	3,36	9,64	0,19
14,25	4,64	0,29	0,56	5,18	3,38	3,66	0,32	1,65	8,78	0,11
15,75	3,41	0,25	0,32	4,43	2,62	2,05	0,18	0,81	7,99	0,07
17,25	2,69	0,22	0,50	3,88	2,17	1,22	0,10	0,50	8,04	0,05
18,75	2,29	0,21	0,11	3,60	1,90	0,82	0,06	0,30	7,30	0,04
20	2,09	0,19	0,07	3,43	1,59	0,62	0,05	0,17	7,07	0,03
22	1,92	0,17	0,07	3,29	1,42	0,49	0,04	0,13	6,65	0,03
24	1,78	0,17	0,17	3,19	1,33	0,42	0,03	0,11	6,62	0,02
26	1,68	0,17	0,12	3,12	1,25	0,38	0,02	0,11	6,88	0,02
28	1,58	0,16	0,06	3,05	1,11	0,34	0,02	0,16	6,67	0,02
30	1,49	0,16	0,01	2,96	1,08	0,34	0,02	0,10	6,15	0,02
45	1,14	0,11	0,01	2,49	0,64	0,21	0,01	0,04	4,46	0,01
60	1,03	0,11	0,01	2,37	0,52	0,19	0,01	0,07	4,65	0,01
90	0,83	0,13	0,01	2,15	0,39	0,18	0,02	0,13	6,10	0,00
120	0,66	0,11	0,01	1,83	0,30	0,13	0,01	0,09	4,76	0,00

Expérience n°29:

pH	4,7	*Phase solide*	loess évapocondensés 3 cycles acides
Espèces ajoutées	H_2SO_4	*Température(°C)*	21,8
Débit moyen (mL)	18,2 ± 0,1	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
3,75	776,99	15,49	488,08	1033,80	659,62	830,86	68,00	575,35	29,79	20,53
5,5	299,05	7,36	193,15	359,59	253,73	327,60	27,45	216,06	21,89	8,86
7,25	119,76	3,54	77,60	129,10	118,64	140,24	11,26	95,39	14,16	4,74
9	51,84	1,86	29,30	51,70	54,58	59,54	4,86	39,28	12,59	3,22
10,75	27,38	1,07	3,47	26,16	30,06	28,60	2,17	19,00	10,70	2,60
12,5	17,39	0,75	1,88	16,63	19,54	16,45	1,17	6,28	9,75	2,36
14	12,51	0,57	1,16	12,16	14,23	8,61	0,70	3,72	8,83	2,25
15,5	7,60	0,49	0,76	7,80	3,58	5,90	0,47	2,44	8,68	2,20
17	6,43	0,44	0,62	6,78	2,99	4,47	0,34	1,74	8,66	2,17
18,5	5,57	0,38	0,42	5,79	2,50	3,35	0,24	1,24	7,76	2,14
20	5,07	0,35	0,33	5,29	2,26	2,84	0,21	1,01	7,53	2,13
22	4,48	0,32	0,42	4,67	2,02	2,32	0,16	0,92	6,76	2,12
24	4,33	0,31	0,25	4,52	1,85	2,13	0,15	0,78	6,90	2,12
26	3,87	0,28	0,21	4,06	1,64	1,85	0,13	0,64	6,76	2,11
28	3,64	0,26	0,20	3,76	1,54	1,64	0,11	0,56	6,42	2,10
30	3,53	0,25	0,12	3,67	1,43	1,44	0,09	0,45	6,04	2,10
45	2,41	0,17	0,04	2,53	0,88	0,74	0,05	0,22	5,25	2,08
60	2,22	0,13	0,06	2,37	0,77	0,77	0,05	0,23	4,87	2,08
90	1,43	0,09	0,03	1,76	0,46	0,35	0,02	0,06	4,06	2,07
120	1,18	0,07	0,00	1,58	0,37	0,21	0,01	0,10	3,69	2,07

Expérience n°30:

pH	4,7	*Phase solide*	FAP évapocondensés 1 cycle acide
Espèces ajoutées	H_2SO_4	*Température(°C)*	20,3
Débit moyen (mL)	17,5 ± 0,2	*Masse de particules (mg)*	20,0

temps (min)	**Al**	**Ba**	**Ca**	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Si**	**Sr**
2,5	1164,48	21,05	2895,80	1418,64	359,94	474,39	62,40	4789,56	35,37	18,02
4,25	743,35	24,23	2654,86	1049,16	242,56	322,28	41,84	3176,35	16,03	15,54
6	491,65	23,09	2231,97	826,80	168,74	218,16	29,75	2214,83	9,98	13,05
7,75	319,67	19,51	1860,04	623,30	114,95	148,33	20,61	1467,68	7,01	10,00
9,5	203,32	15,69	1480,25	446,70	78,54	99,53	13,26	982,63	4,46	7,35
11,25	124,77	12,45	1127,95	316,87	51,04	64,18	8,26	628,26	3,33	5,37
13	77,18	9,47	822,91	216,61	35,85	41,60	5,45	415,02	2,95	4,01
14,75	47,60	7,45	582,89	144,30	23,45	26,35	3,54	269,96	2,20	3,01
16,5	32,49	5,76	447,52	102,85	16,95	17,72	2,32	179,30	1,74	2,15
18,25	23,37	4,59	334,86	76,86	12,75	11,58	1,53	122,37	1,71	1,61
20	17,71	3,77	266,94	58,59	7,66	8,36	1,06	81,18	1,89	1,28
22	13,64	3,09	198,37	42,08	2,93	4,94	0,68	52,24	1,66	0,92
24	9,52	2,45	141,40	31,86	1,89	3,10	0,44	34,17	1,55	0,68
26	8,64	2,07	113,03	27,16	2,17	2,37	0,29	23,84	1,59	0,56
28	7,54	1,74	88,93	22,70	1,66	1,54	0,20	15,90	1,46	0,45
30	6,85	1,48	70,12	20,68	1,12	0,98	0,13	8,74	1,36	0,33
45	4,97	0,81	29,36	12,23	0,25	0,41	0,04	2,16	1,12	0,12
60	3,24	0,53	20,07	11,71	0,27	0,05	0,02	1,37	0,99	0,07
90	2,34	0,31	1,47	10,07	0,01	0,03	0,01	0,81	0,85	0,03

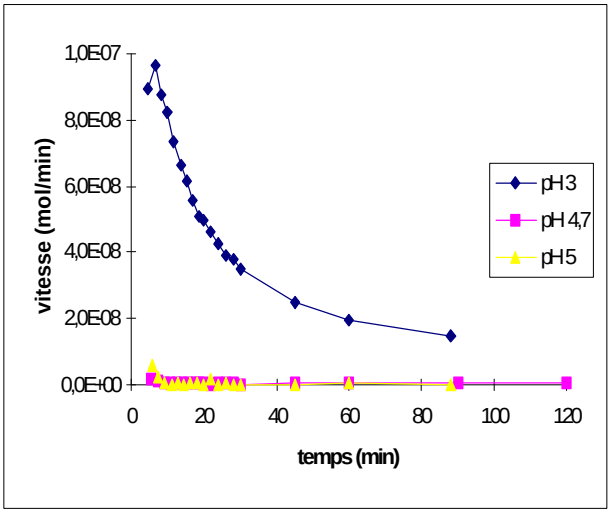
Annexe IV.

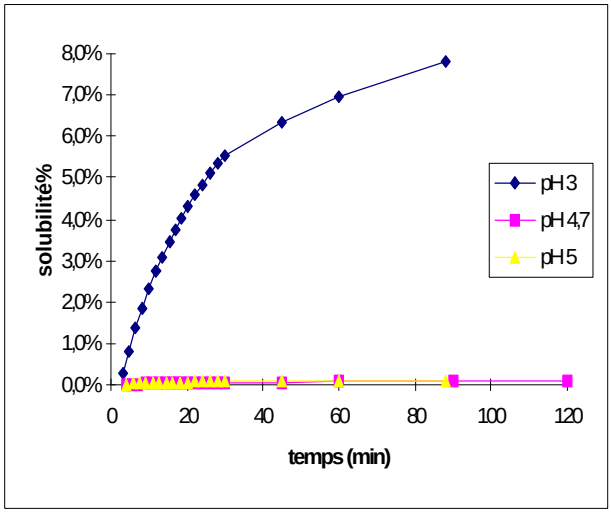
Résultats des Expériences de Dissolution menées à Différents pH

Les résultats présentés ici correspondent à des vitesses de dissolution en mol/min et à des solubilités en %.

Aluminium:

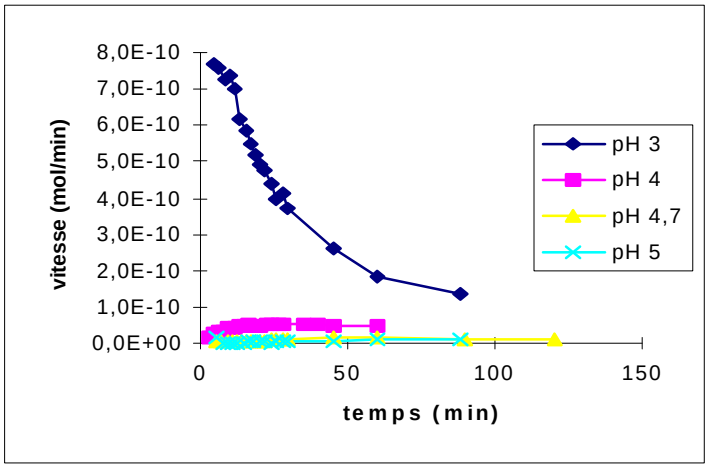
pH=3			***pH=4.7***			***pH=5***		
temps	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*
3		0,26%	3,75		0,01%	4		0,02%
4,75	8,94E-08	0,81%	5,5	1,95E-09	0,02%	5,75	5,67E-09	0,04%
6,5	9,67E-08	1,35%	7,25	9,89E-10	0,02%	7,5	2,36E-09	0,05%
8,25	8,77E-08	1,85%	9	6,06E-10	0,02%	9,25	4,01E-10	0,05%
10	8,21E-08	2,31%	10,75	5,81E-10	0,03%	11	1,60E-10	0,05%
11,75	7,34E-08	2,72%	12,5	4,62E-10	0,03%	12,75	3,35E-10	0,05%
13,5	6,61E-08	3,10%	14,25	3,51E-10	0,03%	14,5	8,88E-11	0,06%
15,25	6,18E-08	3,45%	15,75	3,10E-10	0,04%	16,25	7,87E-10	0,06%
17	5,57E-08	3,76%	17,25	3,26E-10	0,04%	18	7,59E-10	0,07%
18,5	5,10E-08	4,04%	18,5	4,26E-10	0,04%	20	1,34E-11	0,07%
20	4,95E-08	4,30%	20	4,00E-10	0,04%	22	1,93E-09	0,08%
22	4,59E-08	4,58%	22	2,86E-10	0,04%	24	1,54E-11	0,08%
24	4,25E-08	4,85%	24	4,11E-10	0,05%	26	4,48E-10	0,08%
26	3,89E-08	5,09%	26	3,36E-10	0,05%	28	2,84E-10	0,08%
28	3,79E-08	5,33%	28	3,47E-10	0,05%	30	1,38E-10	0,08%
30	3,52E-08	5,55%	30	2,76E-10	0,05%	45	1,77E-10	0,09%
45	2,48E-08	6,35%	45	3,23E-10	0,06%	60	3,04E-10	0,09%
60	1,95E-08	6,96%	60	3,56E-10	0,07%	88	1,29E-10	0,11%
88	1,48E-08	7,80%	90	3,52E-10	0,09%			
			120	3,52E-10	0,11%			

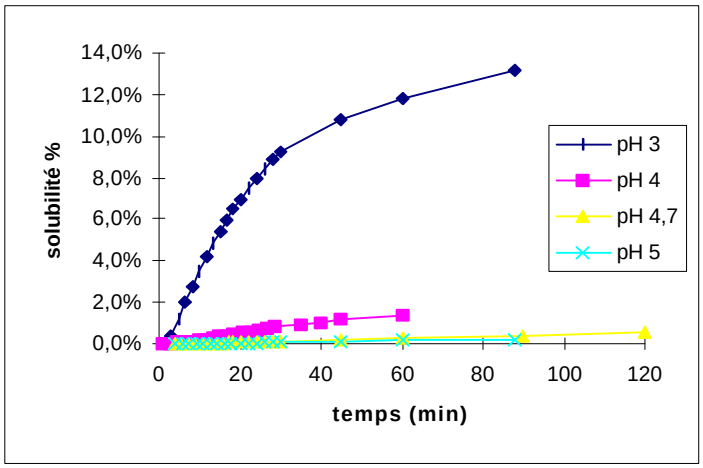




Baryum:

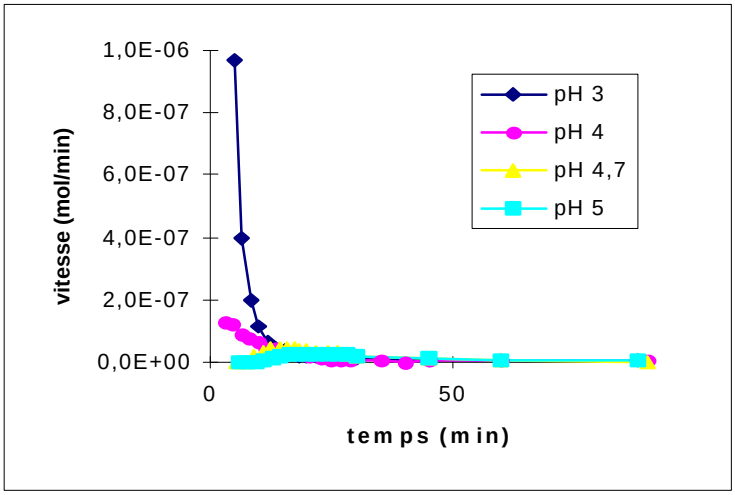
pH=3			*pH=4*			*pH=4.7*			*pH=5*		
temps	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*
3		0,39%	1		0,02%	3,75		0,01%	4		0,01%
4,75	7,69E-10	1,21%	2,75	1,41E-11	0,04%	5,5	6,31E-12	0,01%	5,75	1,34E-11	0,02%
6,5	7,59E-10	2,00%	4,5	2,43E-11	0,06%	7,25	3,11E-12	0,01%	7,5	1,46E-12	0,02%
8,25	7,29E-10	2,76%	6,25	2,92E-11	0,09%	9	3,42E-12	0,02%	9,25	5,11E-13	0,02%
10	7,38E-10	3,51%	8	3,35E-11	0,12%	10,75	3,84E-12	0,02%	11	9,88E-14	0,02%
11,75	7,02E-10	4,21%	9,75	3,94E-11	0,17%	12,5	4,31E-12	0,03%	12,75	1,73E-12	0,02%
13,5	6,16E-10	4,84%	11,5	4,41E-11	0,21%	14,25	4,80E-12	0,04%	14,5	1,60E-12	0,02%
15,25	5,86E-10	5,43%	13,25	4,74E-11	0,27%	15,75	4,86E-12	0,04%	16,25	3,80E-12	0,03%
17	5,47E-10	5,99%	15	4,86E-11	0,32%	17,25	5,71E-12	0,05%	18	3,06E-12	0,03%
18,5	5,18E-10	6,48%	16,75	4,99E-11	0,38%	18,5	6,46E-12	0,06%	20	4,09E-12	0,04%
20	4,90E-10	6,95%	18,5	4,88E-11	0,45%	20	7,12E-12	0,06%	22	3,95E-12	0,04%
22	4,75E-10	7,47%	20,5	4,74E-11	0,51%	22	7,74E-12	0,07%	24	1,65E-12	0,04%
24	4,38E-10	7,95%	22,5	5,04E-11	0,58%	24	8,68E-12	0,09%	26	3,43E-12	0,05%
26	3,95E-10	8,41%	24,5	5,16E-11	0,65%	26	9,41E-12	0,10%	28	5,33E-12	0,05%
28	4,16E-10	8,86%	26,5	4,98E-11	0,72%	28	1,04E-11	0,11%	30	6,88E-12	0,06%
30	3,73E-10	9,28%	28,5	5,00E-11	0,78%	30	1,14E-11	0,13%	45	7,33E-12	0,10%
45	2,60E-10	10,77%	35	5,27E-11	0,92%	45	1,41E-11	0,19%	60	8,40E-12	0,14%
60	1,84E-10	11,83%	40	4,99E-11	1,04%	60	1,44E-11	0,27%	88	1,01E-11	0,22%
88	1,37E-10	13,21%	45	4,55E-11	1,15%	90	1,27E-11	0,39%			
			60	4,55E-11	1,39%	120	1,13E-11	0,51%			

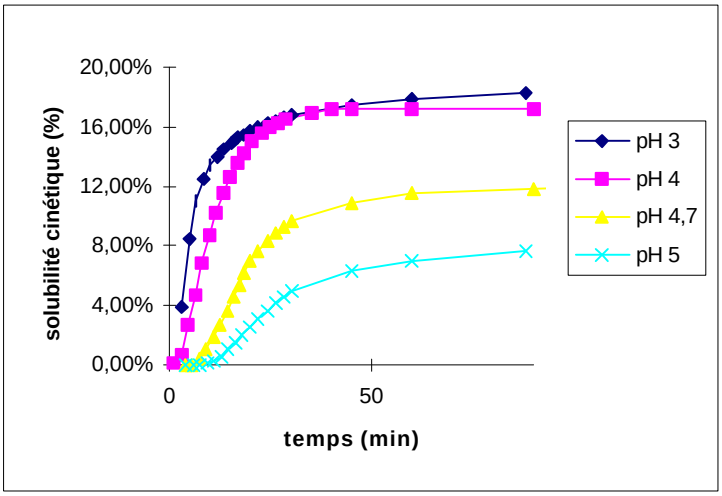




Calcium:

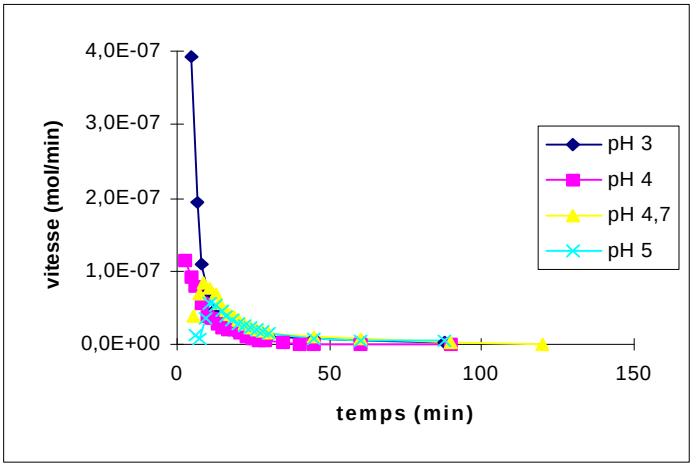
pH=3			*pH=4*			*pH=4.7*			*pH=5*		
temps	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*
3		3,86%	1		0,16%	3,75		0,01%	4		0,02%
4,75	3,49E-07	8,52%	2,75	1,27E-07	0,72%	5,5	2,45E-09	0,04%	5,75	8,21E-10	0,03%
6,5	1,79E-07	11,00%	4,5	1,22E-07	2,63%	7,25	1,27E-09	0,41%	7,5	1,27E-09	0,04%
8,25	9,91E-08	12,43%	6,25	9,04E-08	4,75%	9	2,12E-08	1,03%	9,25	1,67E-09	0,09%
10	6,15E-08	13,36%	8	7,82E-08	6,80%	10,75	3,32E-08	1,81%	11	3,42E-09	0,27%
11,75	4,23E-08	14,02%	9,75	6,21E-08	8,68%	12,5	4,30E-08	2,71%	12,75	1,21E-08	0,59%
13,5	3,06E-08	14,51%	11,5	4,54E-08	10,22%	14,25	4,45E-08	3,61%	14,5	1,95E-08	1,01%
15,25	2,39E-08	14,91%	13,25	4,20E-08	11,54%	15,75	4,71E-08	4,52%	16,25	2,44E-08	1,49%
17	1,95E-08	15,24%	15	3,30E-08	12,64%	17,25	4,40E-08	5,35%	18	2,68E-08	2,01%
18,5	1,59E-08	15,50%	16,75	2,58E-08	13,55%	18,5	3,97E-08	6,18%	20	2,82E-08	2,56%
20	1,64E-08	15,76%	18,5	2,40E-08	14,29%	20	3,90E-08	6,96%	22	2,71E-08	3,10%
22	1,36E-08	16,01%	20,5	2,10E-08	14,97%	22	3,48E-08	7,66%	24	2,66E-08	3,62%
24	1,16E-08	16,23%	22,5	1,45E-08	15,53%	24	3,31E-08	8,31%	26	2,53E-08	4,10%
26	1,01E-08	16,43%	24,5	9,60E-09	15,95%	26	2,90E-08	8,86%	28	2,33E-08	4,55%
28	9,57E-09	16,61%	26,5	6,21E-09	16,26%	28	2,40E-08	9,32%	30	2,16E-08	4,97%
30	8,20E-09	16,78%	28,5	6,89E-09	16,48%	30	1,85E-08	9,70%	45	1,07E-08	6,26%
45	6,68E-09	17,40%	35	4,47E-09	16,91%	45	9,71E-09	10,84%	60	6,15E-09	6,93%
60	3,35E-09	17,81%	40	7,30E-10	17,17%	60	6,97E-09	11,54%	88	3,61E-09	7,66%
88	2,12E-09	18,22%	45	4,57E-09	17,23%	90	1,42E-09	11,86%			
			60	3,82E-09	17,23%	120	8,99E-10	12,04%			
			90	3,91E-09	17,23%						

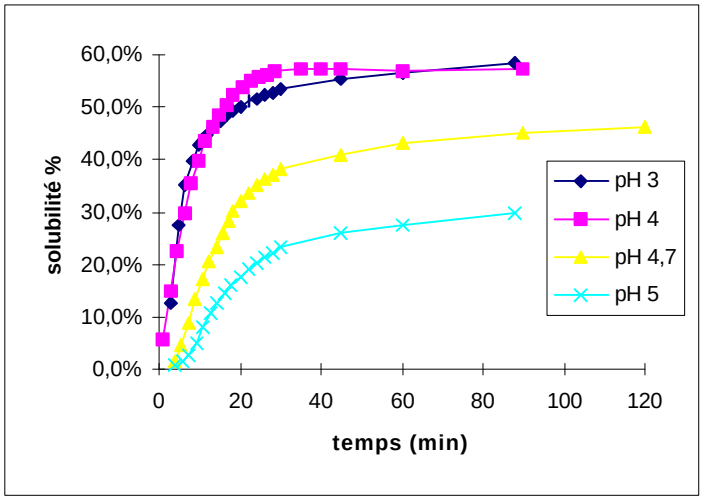




Potassium:

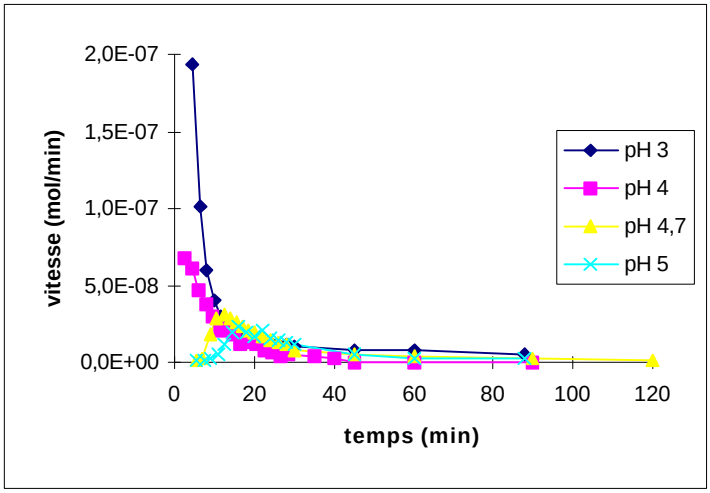
pH=3			*pH=4*			*pH=4.7*			*pH=5*		
temps	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*
3		12,71%	1		5,71%	3,75		1,41%	4		0,59%
4,75	3,92E-07	27,48%	2,75	1,15E-07	14,81%	5,5	3,79E-08	4,63%	5,75	1,29E-08	1,50%
6,5	1,93E-07	35,17%	4,5	9,06E-08	22,71%	7,25	6,92E-08	8,96%	7,5	8,27E-09	2,76%
8,25	1,11E-07	39,74%	6,25	7,98E-08	29,64%	9	8,49E-08	13,41%	9,25	3,51E-08	5,13%
10	7,01E-08	42,71%	8	5,52E-08	35,48%	10,75	7,63E-08	17,30%	11	5,60E-08	7,97%
11,75	4,52E-08	44,73%	9,75	3,71E-08	39,88%	12,5	6,76E-08	20,67%	12,75	5,31E-08	10,55%
13,5	3,30E-08	46,28%	11,5	3,67E-08	43,42%	14,25	5,50E-08	23,48%	14,5	4,68E-08	12,77%
15,25	2,74E-08	47,55%	13,25	2,89E-08	46,33%	15,75	4,71E-08	25,93%	16,25	3,85E-08	14,62%
17	2,11E-08	48,58%	15	2,29E-08	48,66%	17,25	4,10E-08	28,11%	18	3,19E-08	16,22%
18,5	1,88E-08	49,44%	16,75	2,13E-08	50,57%	18,5	3,74E-08	30,22%	20	2,86E-08	17,75%
20	1,67E-08	50,21%	18,5	1,92E-08	52,24%	20	3,38E-08	32,08%	22	2,53E-08	19,11%
22	1,53E-08	51,03%	20,5	1,42E-08	53,71%	22	2,87E-08	33,66%	24	2,32E-08	20,33%
24	1,26E-08	51,73%	22,5	9,72E-09	54,85%	24	2,39E-08	35,00%	26	1,92E-08	21,37%
26	1,35E-08	52,41%	24,5	7,05E-09	55,71%	26	2,11E-08	36,18%	28	1,77E-08	22,31%
28	9,01E-09	52,93%	26,5	5,49E-09	56,36%	28	1,83E-08	37,20%	30	1,46E-08	23,14%
30	9,72E-09	53,45%	28,5	4,28E-09	56,84%	30	1,51E-08	38,11%	45	8,61E-09	25,83%
45	6,60E-09	55,41%	35	1,60E-09	57,30%	45	9,64E-09	41,05%	60	5,66E-09	27,52%
60	4,58E-09	56,74%	40	1,13E-09	57,36%	60	8,86E-09	43,34%	88	5,18E-09	29,90%
88	3,30E-09	58,45%	45	9,57E-10	57,16%	90	2,81E-09	45,07%			
			60	8,90E-10	56,97%	120	1,24E-09	46,13%			
			90	3,21E-11	57,13%						

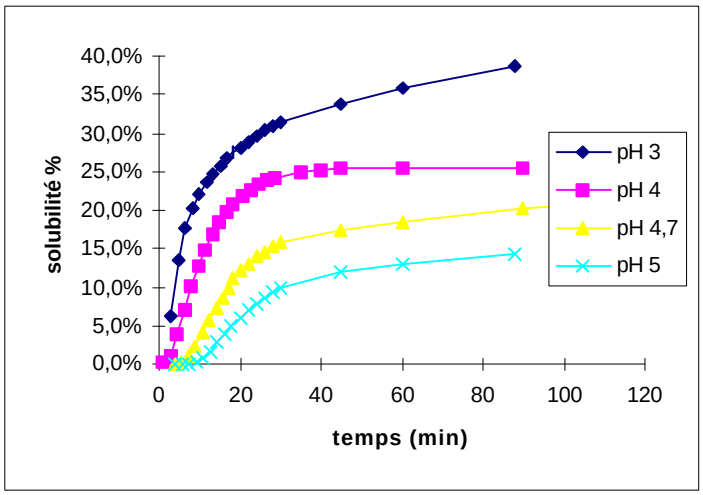




Magnésium:

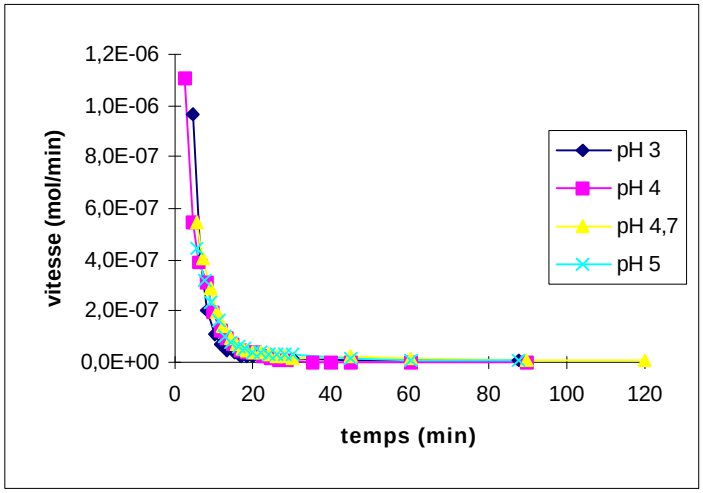
pH=3			*pH=4*			*pH=4.7*			*pH=5*		
temps	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*
3		6,17%	1		0,23%	3,75		0,04%	4		0,05%
4,75	1,93E-07	13,62%	2,75	6,70E-08	1,17%	5,5	1,82E-09	0,22%	5,75	1,62E-09	0,10%
6,5	1,02E-07	17,76%	4,5	6,12E-08	3,96%	7,25	2,12E-09	0,98%	7,5	1,41E-09	0,12%
8,25	6,01E-08	20,34%	6,25	4,68E-08	7,11%	9	1,82E-08	2,38%	9,25	2,56E-09	0,28%
10	4,07E-08	22,18%	8	3,82E-08	10,07%	10,75	2,83E-08	4,05%	11	5,56E-09	0,83%
11,75	3,02E-08	23,59%	9,75	3,03E-08	12,76%	12,5	3,15E-08	5,73%	12,75	1,22E-08	1,68%
13,5	2,40E-08	24,75%	11,5	2,14E-08	14,93%	14,25	2,83E-08	7,24%	14,5	1,89E-08	2,76%
15,25	2,07E-08	25,77%	13,25	2,22E-08	16,76%	15,75	2,64E-08	8,63%	16,25	2,29E-08	3,91%
17	1,78E-08	26,65%	15	1,83E-08	18,41%	17,25	2,33E-08	9,86%	18	2,00E-08	4,92%
18,5	1,60E-08	27,41%	16,75	1,19E-08	19,71%	18,5	2,07E-08	11,05%	20	1,73E-08	5,94%
20	1,53E-08	28,14%	18,5	1,28E-08	20,79%	20	1,93E-08	12,14%	22	2,07E-08	7,00%
22	1,40E-08	28,91%	20,5	1,14E-08	21,80%	22	1,72E-08	13,10%	24	1,55E-08	7,83%
24	1,30E-08	29,62%	22,5	8,08E-09	22,64%	24	1,48E-08	13,92%	26	1,41E-08	8,60%
26	1,18E-08	30,28%	24,5	5,85E-09	23,30%	26	1,29E-08	14,64%	28	1,24E-08	9,28%
28	1,15E-08	30,92%	26,5	4,37E-09	23,80%	28	1,11E-08	15,26%	30	1,17E-08	9,92%
30	1,05E-08	31,52%	28,5	4,82E-09	24,20%	30	8,31E-09	15,76%	45	5,83E-09	11,92%
45	8,31E-09	33,82%	35	3,86E-09	24,86%	45	5,03E-09	17,33%	60	2,90E-09	12,91%
60	7,88E-09	35,83%	40	2,24E-09	25,28%	60	4,34E-09	18,48%	88	3,10E-09	14,24%
88	5,11E-09	38,63%	45	5,06E-10	25,41%	90	2,86E-09	20,15%			
			60	4,58E-10	25,33%	120	1,24E-09	21,28%			
			90	4,08E-10	25,34%						

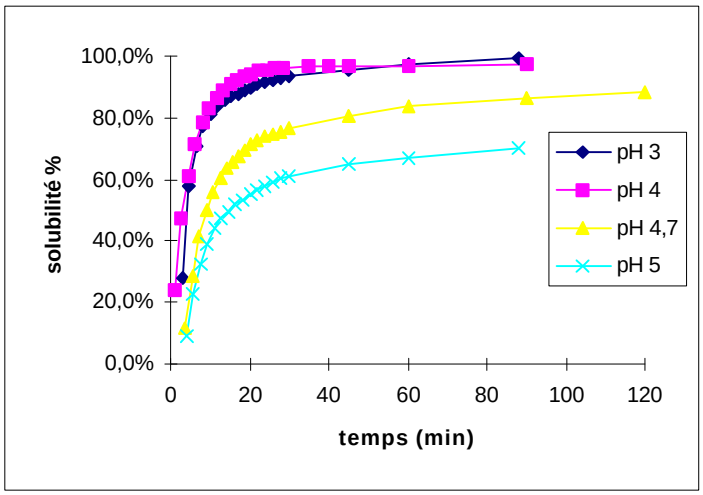




Sodium:

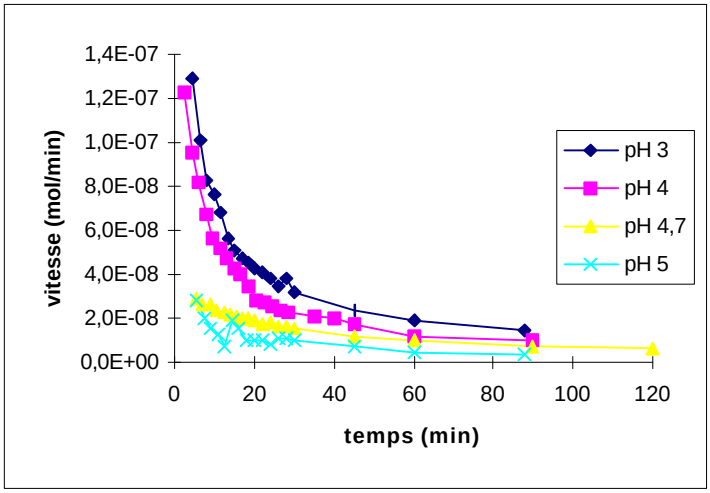
pH=3			*pH=4*			*pH=4.7*			*pH=5*		
temps	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*
3		28,05%	1		24,11%	3,75		11,69%	4		9,09%
4,75	9,66E-07	57,58%	2,75	1,11E-06	47,22%	5,5	5,42E-07	28,85%	5,75	4,43E-07	22,47%
6,5	4,00E-07	70,54%	4,5	5,44E-07	61,04%	7,25	4,08E-07	41,38%	7,5	3,18E-07	32,16%
8,25	1,99E-07	77,28%	6,25	3,93E-07	71,31%	9	2,86E-07	50,04%	9,25	2,35E-07	39,13%
10	1,12E-07	81,21%	8	3,09E-07	78,71%	10,75	1,91E-07	55,97%	11	1,60E-07	43,87%
11,75	6,66E-08	83,67%	9,75	1,95E-07	83,36%	12,5	1,37E-07	60,26%	12,75	1,04E-07	47,13%
13,5	4,42E-08	85,42%	11,5	1,24E-07	86,64%	14,25	9,45E-08	63,33%	14,5	7,84E-08	49,67%
15,25	3,58E-08	86,83%	13,25	9,37E-08	89,08%	15,75	7,02E-08	65,75%	16,25	6,28E-08	51,74%
17	2,66E-08	87,94%	15	6,71E-08	90,88%	17,25	5,64E-08	67,76%	18	5,07E-08	53,46%
18,5	2,23E-08	88,86%	16,75	4,77E-08	92,27%	18,5	4,86E-08	69,63%	20	4,25E-08	55,08%
20	2,21E-08	89,75%	18,5	4,15E-08	93,47%	20	4,19E-08	71,22%	22	3,99E-08	56,56%
22	2,07E-08	90,69%	20,5	3,54E-08	94,47%	22	3,52E-08	72,57%	24	3,41E-08	57,87%
24	1,69E-08	91,49%	22,5	2,58E-08	95,17%	24	2,97E-08	73,73%	26	3,17E-08	59,09%
26	1,75E-08	92,23%	24,5	1,69E-08	95,39%	26	2,62E-08	74,75%	28	3,02E-08	60,25%
28	1,06E-08	92,77%	26,5	1,16E-08	95,97%	28	2,26E-08	75,64%	30	2,77E-08	61,32%
30	1,29E-08	93,36%	28,5	7,73E-09	96,20%	30	1,78E-08	76,44%	45	1,65E-08	64,90%
45	9,29E-09	95,68%	35	3,54E-09	96,44%	45	2,48E-08	80,34%	60	1,12E-08	67,18%
60	6,73E-09	97,33%	40	6,30E-10	96,72%	60	1,51E-08	83,71%	88	9,69E-09	70,39%
88	4,88E-09	99,49%	45	3,61E-09	97,01%	90	7,63E-09	86,68%			
			60	2,41E-09	97,02%	120	7,63E-09	88,52%			
			90	2,44E-10	97,10%						

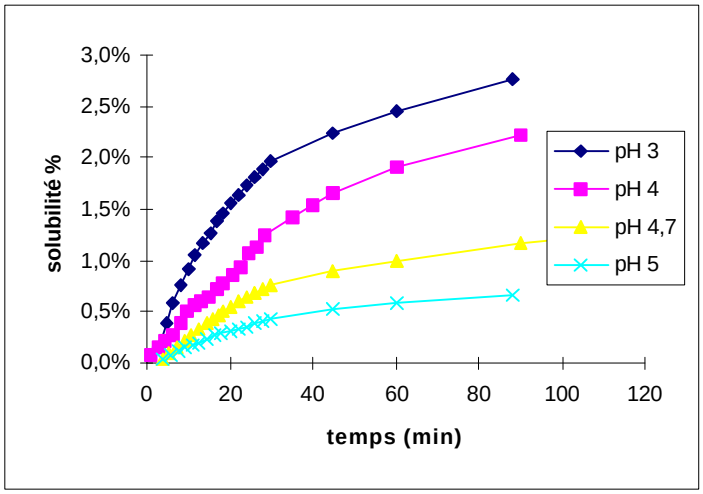




Silicium:

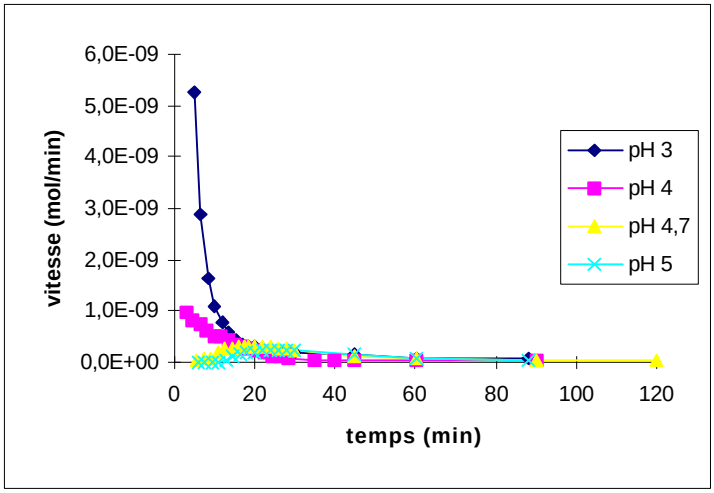
pH=3			*pH=4*			*pH=4.7*			*pH=5*		
temps	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*
3		0,15%	1		0,07%	3,75		0,04%	4		0,03%
4,75	1,29E-07	0,39%	2,75	1,23E-07	0,15%	5,5	2,94E-08	0,10%	5,75	2,83E-08	0,08%
6,5	1,01E-07	0,59%	4,5	9,56E-08	0,21%	7,25	2,65E-08	0,17%	7,5	1,98E-08	0,12%
8,25	8,25E-08	0,76%	6,25	8,16E-08	0,27%	9	2,62E-08	0,22%	9,25	1,51E-08	0,15%
10	7,60E-08	0,91%	8	6,69E-08	0,38%	10,75	2,35E-08	0,28%	11	1,29E-08	0,18%
11,75	6,84E-08	1,05%	9,75	5,60E-08	0,50%	12,5	2,29E-08	0,33%	12,75	7,57E-09	0,20%
13,5	5,66E-08	1,17%	11,5	5,16E-08	0,57%	14,25	2,20E-08	0,38%	14,5	1,89E-08	0,24%
15,25	5,07E-08	1,27%	13,25	4,76E-08	0,61%	15,75	2,05E-08	0,42%	16,25	1,52E-08	0,27%
17	4,76E-08	1,38%	15	4,29E-08	0,64%	17,25	2,04E-08	0,47%	18	1,04E-08	0,29%
18,5	4,51E-08	1,46%	16,75	3,96E-08	0,72%	18,5	2,02E-08	0,51%	20	1,02E-08	0,32%
20	4,29E-08	1,55%	18,5	3,44E-08	0,78%	20	1,93E-08	0,55%	22	1,02E-08	0,34%
22	4,09E-08	1,64%	20,5	2,86E-08	0,85%	22	1,76E-08	0,59%	24	7,98E-09	0,36%
24	3,81E-08	1,73%	22,5	2,70E-08	0,93%	24	1,86E-08	0,64%	26	1,09E-08	0,39%
26	3,44E-08	1,81%	24,5	2,52E-08	1,07%	26	1,67E-08	0,68%	28	1,08E-08	0,41%
28	3,85E-08	1,90%	26,5	2,38E-08	1,13%	28	1,64E-08	0,72%	30	1,03E-08	0,43%
30	3,17E-08	1,97%	28,5	2,25E-08	1,24%	30	1,53E-08	0,76%	45	7,32E-09	0,52%
45	2,40E-08	2,25%	35	2,13E-08	1,42%	45	1,15E-08	0,89%	60	4,96E-09	0,58%
60	1,90E-08	2,46%	40	2,02E-08	1,54%	60	9,71E-09	1,00%	88	3,68E-09	0,66%
88	1,42E-08	2,76%	45	1,73E-08	1,66%	90	7,00E-09	1,16%			
			60	1,20E-08	1,91%	120	5,97E-09	1,28%			
			90	1,00E-08	2,22%						

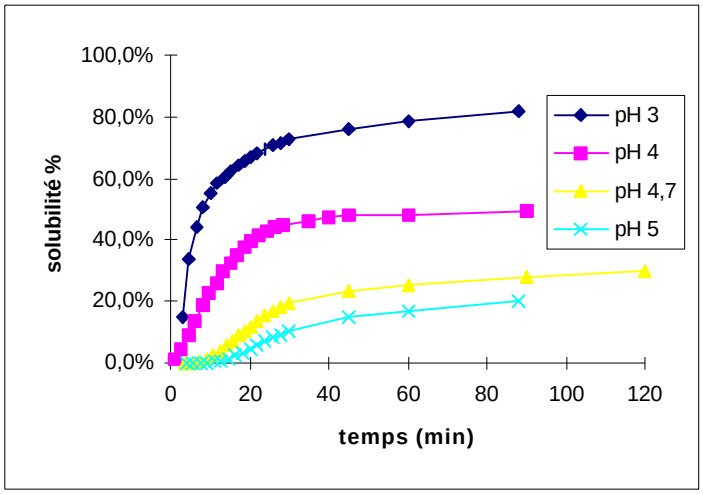




Strontium:

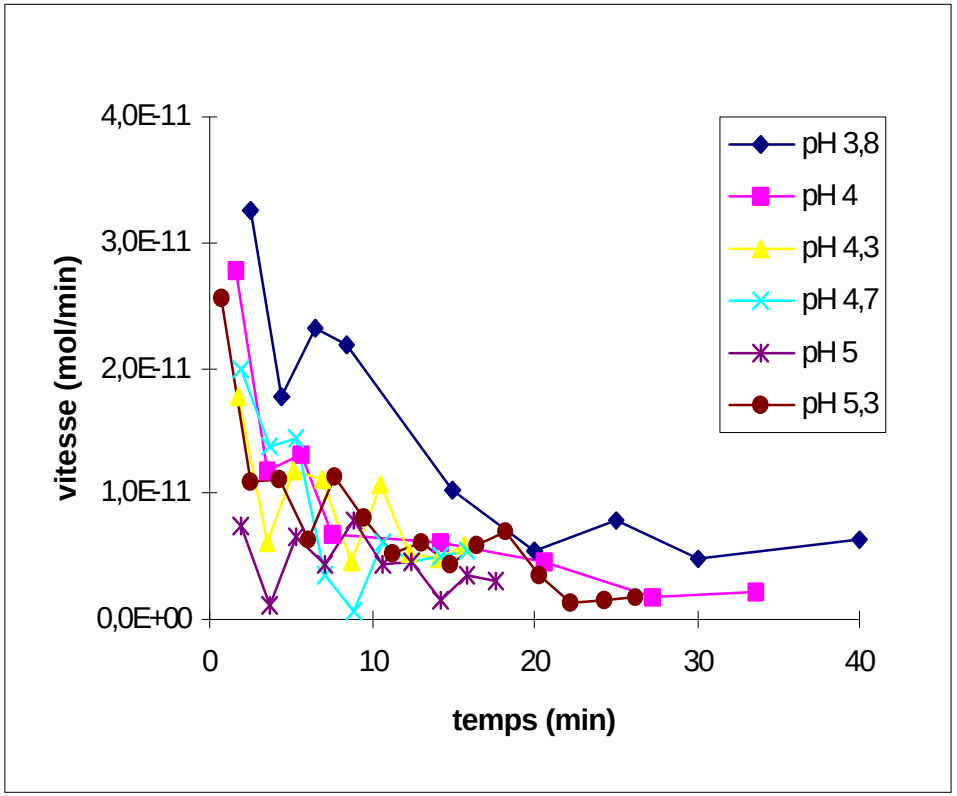
pH=3			*pH=4*			*pH=4.7*			*pH=5*		
temps	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*
3		15,11%	1		1,18%	3,75		0,04%	4		0,04%
4,75	5,27E-09	33,78%	2,75	9,78E-10	4,82%	5,5	3,12E-11	0,14%	5,75	8,96E-12	0,07%
6,5	2,90E-09	44,35%	4,5	8,18E-10	9,29%	7,25	7,83E-11	0,57%	7,5	4,13E-12	0,09%
8,25	1,63E-09	50,63%	6,25	7,53E-10	13,95%	9	9,69E-11	1,46%	9,25	7,00E-12	0,18%
10	1,09E-09	55,02%	8	6,38E-10	18,52%	10,75	1,89E-10	2,71%	11	1,78E-11	0,43%
11,75	7,98E-10	58,26%	9,75	5,23E-10	22,57%	12,5	2,58E-10	4,19%	12,75	5,43E-11	0,87%
13,5	5,84E-10	60,70%	11,5	4,98E-10	26,28%	14,25	2,86E-10	5,79%	14,5	1,10E-10	1,56%
15,25	4,48E-10	62,63%	13,25	4,13E-10	29,61%	15,75	3,11E-10	7,36%	16,25	1,55E-10	2,41%
17	3,65E-10	64,26%	15	3,48E-10	32,51%	17,25	3,21E-10	8,94%	18	1,86E-10	3,38%
18,5	3,15E-10	65,62%	16,75	3,23E-10	35,06%	18,5	3,26E-10	10,41%	20	2,03E-10	4,49%
20	3,07E-10	66,91%	18,5	2,91E-10	37,38%	20	3,28E-10	11,97%	22	2,21E-10	5,68%
22	2,73E-10	68,24%	20,5	2,31E-10	39,51%	22	3,16E-10	13,68%	24	2,33E-10	6,91%
24	2,31E-10	69,40%	22,5	1,81E-10	41,32%	24	3,06E-10	15,30%	26	2,44E-10	8,16%
26	2,14E-10	70,50%	24,5	1,34E-10	42,78%	26	2,83E-10	16,79%	28	2,29E-10	9,36%
28	2,17E-10	71,57%	26,5	1,14E-10	44,00%	28	2,64E-10	18,16%	30	2,43E-10	10,57%
30	1,81E-10	72,52%	28,5	9,66E-11	45,00%	30	2,27E-10	19,39%	45	1,39E-10	14,62%
45	1,39E-10	76,02%	35	5,38E-11	46,41%	45	1,23E-10	23,05%	60	9,48E-11	17,13%
60	9,28E-11	78,55%	40	4,95E-11	47,37%	60	8,90E-11	25,35%	88	5,76E-11	20,08%
88	7,66E-11	81,91%	45	2,04E-11	47,87%	90	4,95E-11	28,23%			
			60	3,66E-11	48,13%	120	2,37E-11	29,93%			
			90	3,40E-11	49,04%						

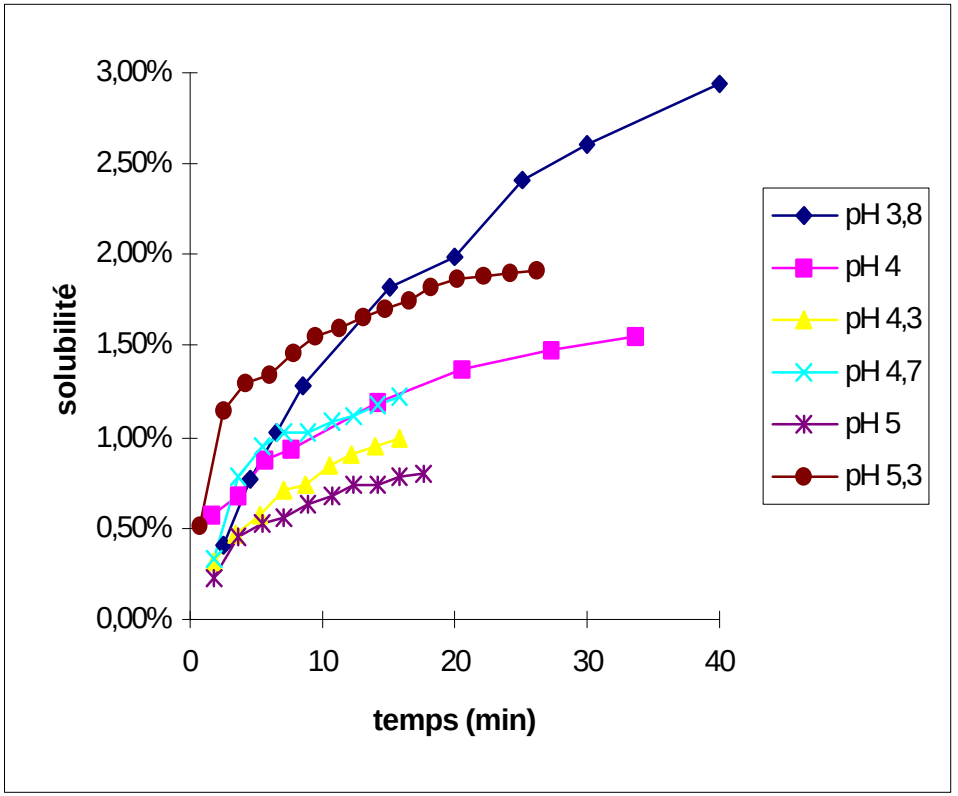




Cuivre:

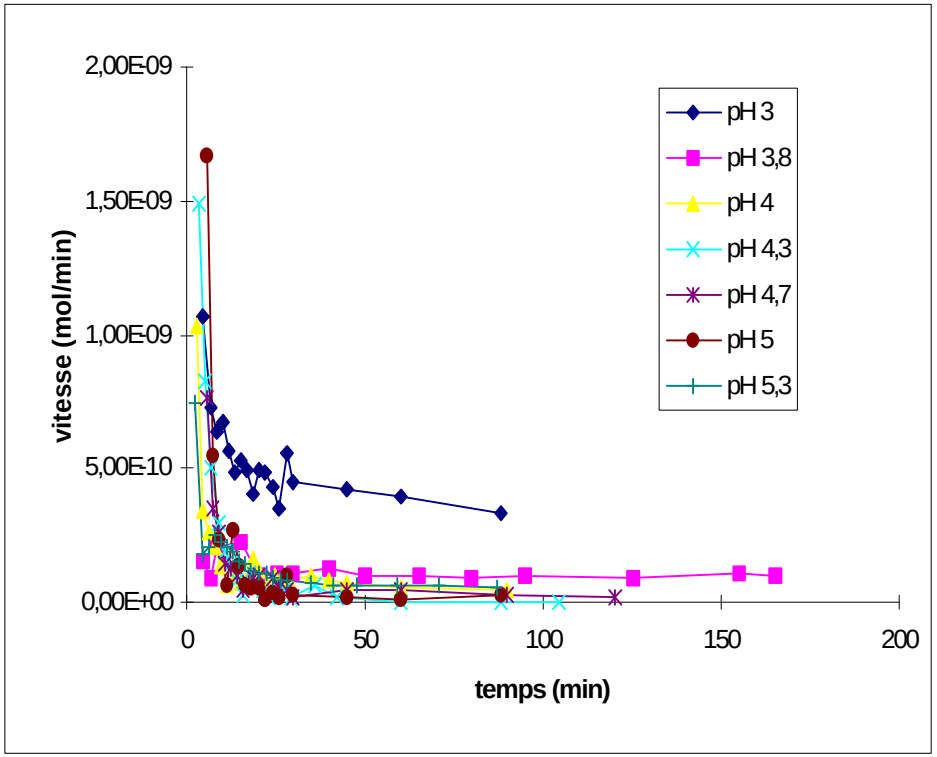
pH 3,8			***pH 4***			***pH 4,3***			***pH 4,7***			***pH 5***			***pH 5,3***		
temps	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*
2,5	3,27E-11		1,6	2,77E-11		1,75	1,76E-11		1,9	2,00E-11	0,33%	1,9	7,34E-12	0,22%	0,75	2,55E-11	0,51%
4,5	1,77E-11	0,78%	3,6	1,17E-11	0,68%	3,5	6,04E-12	0,46%	3,65	1,37E-11	0,79%	3,65	1,12E-12	0,45%	2,5	1,10E-11	1,15%
6,5	2,31E-11	1,03%	5,6	1,32E-11	0,88%	5,25	1,19E-11	0,57%	5,4	1,44E-11	0,96%	5,4	6,50E-12	0,53%	4,25	1,12E-11	1,29%
8,5	2,18E-11	1,28%	7,6	6,86E-12	0,93%	7	1,12E-11	0,71%	7,15	3,60E-12	1,03%	7,15	4,36E-12	0,55%	6	6,44E-12	1,35%
15	1,03E-11	1,83%	14,2	6,07E-12	1,19%	8,75	4,62E-12	0,73%	8,9	5,83E-13	1,02%	8,9	7,96E-12	0,64%	7,75	1,13E-11	1,46%
20	5,57E-12	1,99%	20,6	4,50E-12	1,38%	10,5	1,08E-11	0,85%	10,65	6,13E-12	1,08%	10,65	4,46E-12	0,68%	9,5	8,03E-12	1,55%
25	1,78E-11	2,41%	27,2	1,79E-12	1,48%	12,25	5,35E-12	0,90%	12,4	4,51E-12	1,12%	12,4	4,57E-12	0,74%	11,25	5,24E-12	1,59%
30	4,76E-12	2,61%	33,6	2,09E-12	1,55%	14	4,85E-12	0,95%	14,15	5,10E-12	1,17%	14,15	1,60E-12	0,74%	13	6,16E-12	1,66%
40	6,35E-12	2,93%				15,75	5,95E-12	0,99%	15,9	5,50E-12	1,21%	15,9	3,53E-12	0,78%	14,75	4,31E-12	1,70%
												17,65	2,99E-12	0,80%	16,5	5,87E-12	1,75%
															18,25	6,95E-12	1,82%
															20,25	3,50E-12	1,87%
															22,25	1,22E-12	1,89%
															24,25	1,45E-12	1,90%
															26,25	1,86E-12	1,92%

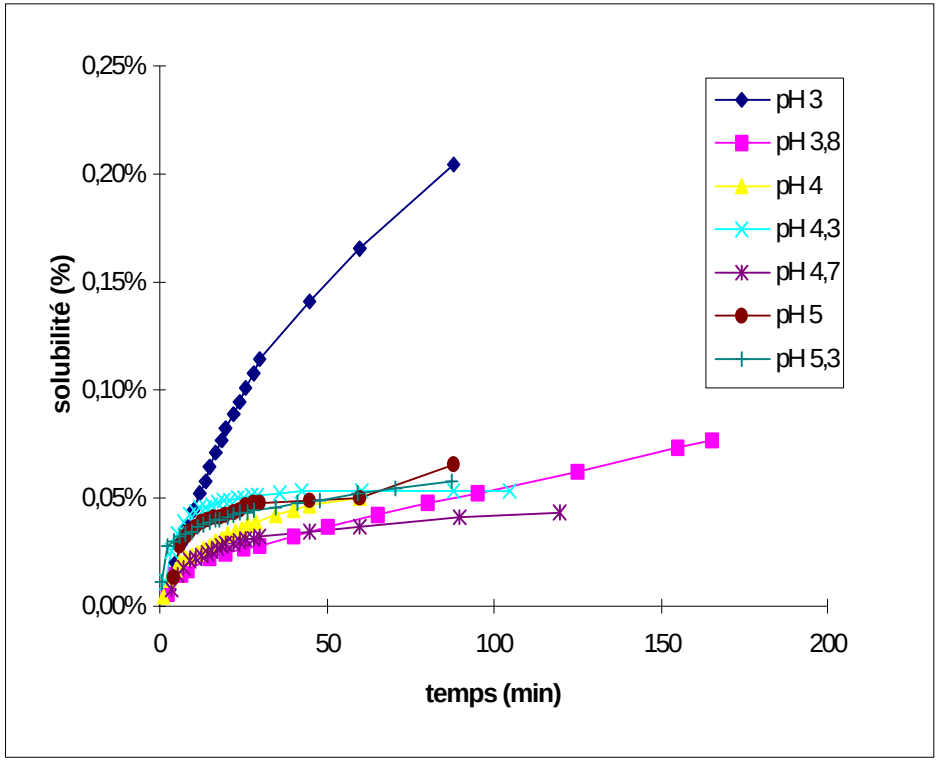

4,0E-11
3,0E-11
2,0E-11
1,0E-11
0,0E+00
vitesse (mol/min)
0
10
20
30
40
temps (min)
pH 3,8
pH 4
pH 4,3
pH 4,7
pH 5
pH 5,3


3,00%
2,50%
2,00%
1,50%
1,00%
0,50%
0,00%
solubilité
0
10
20
30
40
temps (min)
pH 3,8
pH 4
pH 4,3
pH 4,7
pH 5
pH 5,3

Fer:

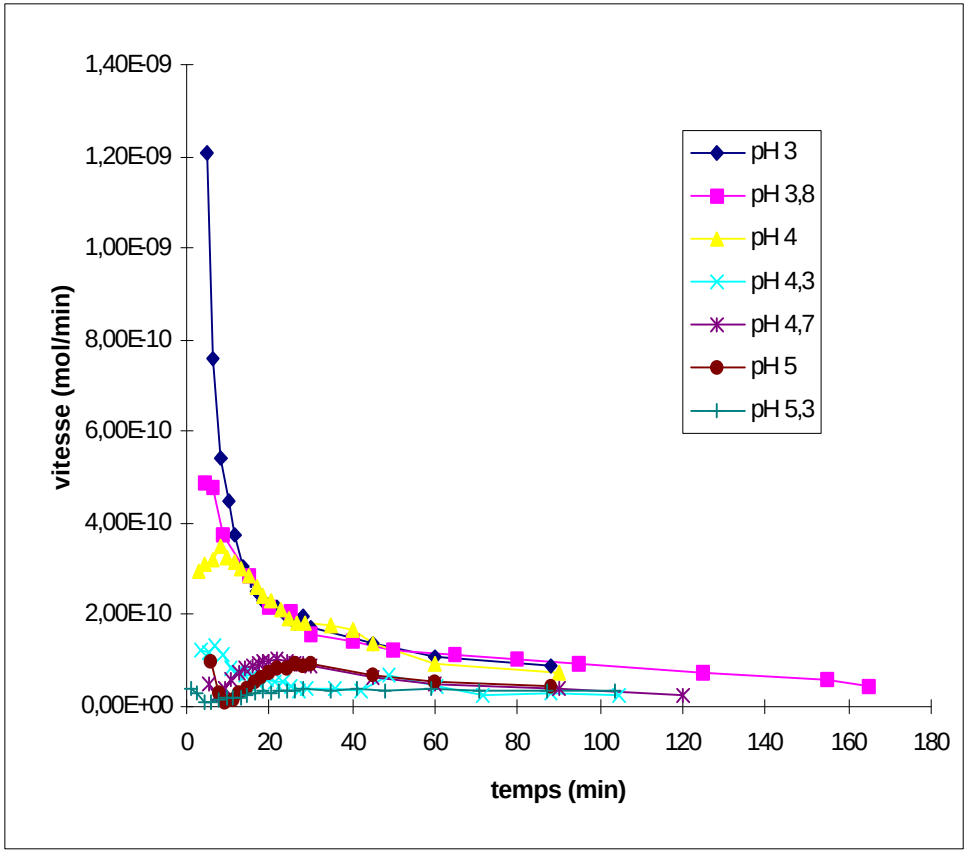
pH=3			***pH=3,8***			***pH=4***			***pH=4,3***			***pH=4.7***			***pH=5***			***pH =5,3***		
temps	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*
3		0,01%	2,5		0,01%	1		0,00%	1,75		0,01%	3,75		0,01%	4		0,01%	0,75		0,01%
4,75	1,07E-09	0,02%	4,5	1,53E-10	0,01%	2,75	1,03E-09	0,01%	3,5	1,49E-09	0,03%	5,5	7,60E-10	0,01%	5,75	1,67E-09	0,03%	2,5	7,42E-10	0,03%
6,5	7,30E-10	0,03%	6,5	9,40E-11	0,01%	4,5	3,44E-10	0,02%	5,25	8,24E-10	0,03%	7,25	3,48E-10	0,02%	7,5	5,45E-10	0,03%	4,25	1,81E-10	0,03%
8,25	6,37E-10	0,04%	8,5	2,04E-10	0,02%	6,25	2,56E-10	0,02%	7	5,01E-10	0,04%	9	2,56E-10	0,02%	9,25	2,31E-10	0,03%	6	2,10E-10	0,03%
10	6,69E-10	0,04%	15	2,25E-10	0,02%	8	2,07E-10	0,02%	8,75	2,97E-10	0,04%	10,75	1,44E-10	0,02%	11	5,83E-11	0,04%	7,75	2,48E-10	0,03%
11,75	5,63E-10	0,05%	20	9,44E-11	0,02%	9,75	1,32E-10	0,02%	10,5	1,90E-10	0,04%	12,5	1,28E-10	0,02%	12,75	2,66E-10	0,04%	9,5	2,26E-10	0,03%
13,5	4,80E-10	0,06%	25	1,10E-10	0,03%	11,5	6,21E-11	0,02%	12,25	1,41E-10	0,05%	14,25	9,46E-11	0,02%	14,5	1,30E-10	0,04%	11,25	2,07E-10	0,04%
15,25	5,33E-10	0,06%	30	1,04E-10	0,03%	13,25	9,71E-11	0,03%	14	8,33E-11	0,05%	15,75	4,07E-11	0,03%	16,25	5,97E-11	0,04%	13	1,84E-10	0,04%
17	4,95E-10	0,07%	40	1,28E-10	0,03%	15	7,49E-11	0,03%	15,75	2,97E-11	0,05%	17,25	7,35E-11	0,03%	18	5,51E-11	0,04%	14,75	1,53E-10	0,04%
18,5	4,03E-10	0,08%	50	9,70E-11	0,04%	16,75	9,38E-11	0,03%	17,5	1,07E-10	0,05%	18,5	8,56E-11	0,03%	20	5,57E-11	0,04%	16,5	1,41E-10	0,04%
20	4,93E-10	0,08%	65	1,02E-10	0,04%	18,5	1,61E-10	0,03%	19,25	8,28E-11	0,05%	20	9,60E-11	0,03%	22	1,27E-11	0,04%	18,25	1,20E-10	0,04%
22	4,83E-10	0,09%	80	9,24E-11	0,05%	20,5	1,21E-10	0,03%	21,25	4,59E-11	0,05%	22	2,85E-11	0,03%	24	3,79E-11	0,04%	20,25	1,10E-10	0,04%
24	4,34E-10	0,09%	95	9,42E-11	0,05%	22,5	6,71E-11	0,03%	23,25	1,43E-11	0,05%	24	8,97E-11	0,03%	26	2,13E-11	0,05%	22,25	1,06E-10	0,04%
26	3,52E-10	0,10%	125	8,61E-11	0,06%	24,5	9,83E-11	0,04%	25,25	3,97E-11	0,05%	26	5,80E-11	0,03%	28	1,01E-10	0,05%	24,25	8,79E-11	0,04%
28	5,54E-10	0,11%	155	1,05E-10	0,07%	26,5	7,77E-11	0,04%	27,25	4,74E-11	0,05%	28	4,51E-11	0,03%	30	2,37E-11	0,05%	26,25	8,49E-11	0,04%
30	4,45E-10	0,11%	165	9,42E-11	0,08%	28,5	8,33E-11	0,04%	29,25	1,80E-11	0,05%	30	2,19E-11	0,03%	45	1,59E-11	0,05%	28,25	8,27E-11	0,04%
45	4,19E-10	0,14%				35	1,02E-10	0,04%	35,75	6,09E-11	0,05%	45	4,04E-11	0,03%	60	1,32E-11	0,05%	34,75	7,62E-11	0,05%
60	3,93E-10	0,17%				40	7,87E-11	0,04%	42,25	1,43E-11	0,05%	60	4,85E-11	0,04%	88	2,46E-11	0,07%	41,25	6,39E-11	0,05%
88	3,33E-10	0,20%				45	7,54E-11	0,05%	60,25	1,65E-12	0,05%	90	2,78E-11	0,04%				47,75	6,60E-11	0,05%
						60	5,33E-11	0,05%	88,25	1,01E-12	0,05%	120	1,37E-11	0,04%				59,25	6,72E-11	0,05%
						90	4,24E-11		104,75	3,01E-13	0,05%							70,75	6,25E-11	0,05%
																		87,25	5,07E-11	0,06%

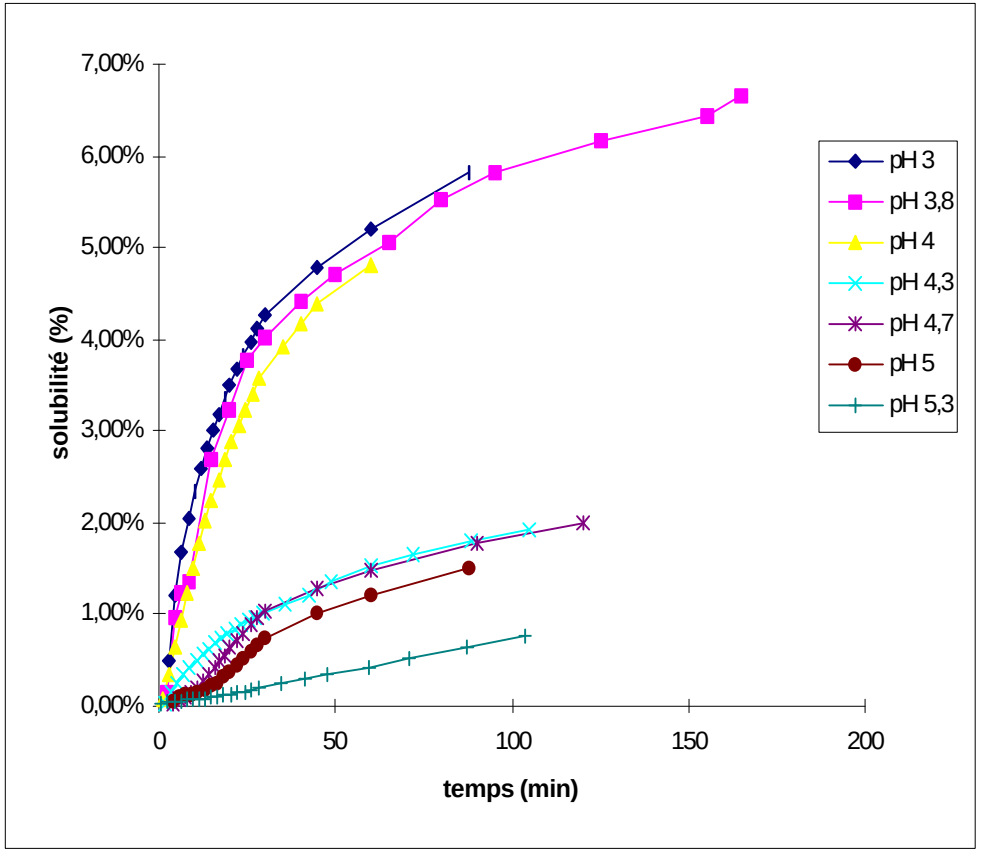

2,00E-09
1,50E-09
1,00E-09
5,00E-10
0,00E+00
vitesse (mol/min)
0
50
100
150
200
temps (min)
pH 3
pH 3,8
pH 4
pH 4,3
pH 4,7
pH 5
pH 5,3


0,25%
0,20%
0,15%
0,10%
0,05%
0,00%
solubilité (%)
0
50
100
150
200
temps (min)
pH 3
pH 3,8
pH 4
pH 4,3
pH 4,7
pH 5
pH 5,3

Manganèse:

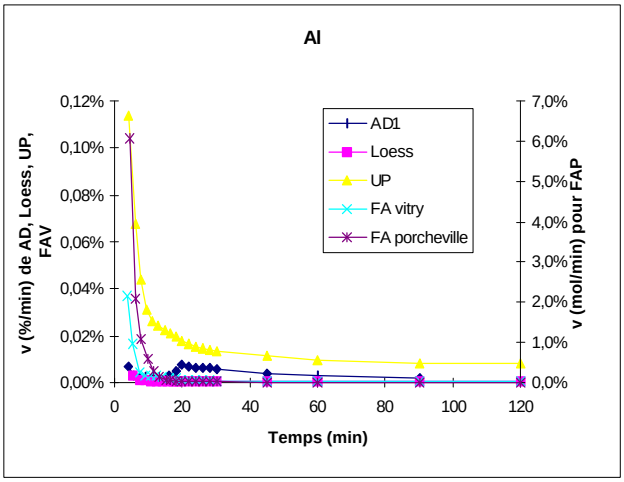
pH=3			***pH=3,8***			***pH=4***			***pH=4,3***			***pH=4.7***			***pH=5***			***pH=5,3***		
temps	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*	*temps*	*vitesse*	*solubilité*
3		0,50%	2,5		0,16%	1		0,06%	1,75		0,03%	3,75		0,03%	4		0,05%	0,75	3,85E-11	0,02%
4,75	1,21E-09	1,21%	4,5	4,86E-10	0,96%	2,75	2,93E-10	0,34%	3,5	1,24E-10	0,14%	5,5	4,89E-11	0,06%	5,75	9,98E-11	0,10%	2,5	2,78E-11	0,05%
6,5	7,61E-10	1,69%	6,5	4,77E-10	1,23%	4,5	3,12E-10	0,63%	5,25	1,20E-10	0,25%	7,25	2,62E-11	0,10%	7,5	3,02E-11	0,11%	4,25	1,20E-11	0,05%
8,25	5,41E-10	2,05%	8,5	3,75E-10	1,35%	6,25	3,23E-10	0,93%	7	1,34E-10	0,35%	9	3,94E-11	0,14%	9,25	1,08E-11	0,13%	6	1,11E-11	0,06%
10	4,49E-10	2,35%	15	2,86E-10	2,70%	8	3,51E-10	1,22%	8,75	1,12E-10	0,43%	10,75	5,76E-11	0,20%	11	1,34E-11	0,14%	7,75	1,46E-11	0,06%
11,75	3,77E-10	2,60%	20	2,15E-10	3,22%	9,75	3,25E-10	1,50%	10,5	8,58E-11	0,50%	12,5	7,38E-11	0,27%	12,75	2,75E-11	0,17%	9,5	1,83E-11	0,07%
13,5	3,04E-10	2,81%	25	2,07E-10	3,76%	11,5	3,15E-10	1,77%	12,25	7,62E-11	0,56%	14,25	8,49E-11	0,34%	14,5	4,07E-11	0,21%	11,25	1,83E-11	0,08%
15,25	2,77E-10	3,01%	30	1,59E-10	4,02%	13,25	3,00E-10	2,02%	14	7,00E-11	0,63%	15,75	8,94E-11	0,41%	16,25	5,37E-11	0,26%	13	2,10E-11	0,08%
17	2,49E-10	3,19%	40	1,44E-10	4,42%	15	2,87E-10	2,25%	15,75	6,97E-11	0,68%	17,25	9,42E-11	0,48%	18	6,55E-11	0,31%	14,75	2,62E-11	0,09%
18,5	2,34E-10	3,35%	50	1,21E-10	4,70%	16,75	2,62E-10	2,47%	17,5	5,06E-11	0,73%	18,5	9,63E-11	0,55%	20	7,30E-11	0,37%	16,5	2,98E-11	0,10%
20	2,21E-10	3,50%	65	1,14E-10	5,05%	18,5	2,42E-10	2,67%	19,25	5,68E-11	0,78%	20	1,01E-10	0,63%	22	8,55E-11	0,44%	18,25	3,28E-11	0,12%
22	2,14E-10	3,66%	80	1,06E-10	5,51%	20,5	2,29E-10	2,88%	21,25	5,39E-11	0,84%	22	1,03E-10	0,72%	24	8,44E-11	0,51%	20,25	3,16E-11	0,13%
24	1,99E-10	3,82%	95	9,25E-11	5,83%	22,5	2,10E-10	3,06%	23,25	5,38E-11	0,89%	24	1,01E-10	0,80%	26	9,17E-11	0,59%	22,25	3,38E-11	0,14%
26	1,82E-10	3,97%	125	7,46E-11	6,15%	24,5	1,91E-10	3,24%	25,25	4,52E-11	0,93%	26	9,50E-11	0,88%	28	9,01E-11	0,66%	24,25	3,65E-11	0,16%
28	1,96E-10	4,12%	155	6,15E-11	6,43%	26,5	1,82E-10	3,41%	27,25	3,50E-11	0,97%	28	9,34E-11	0,96%	30	9,36E-11	0,73%	26,25	3,57E-11	0,17%
30	1,72E-10	4,26%	165	4,37E-11	6,66%	28,5	1,81E-10	3,58%	29,25	3,91E-11	1,02%	30	8,72E-11	1,03%	45	6,67E-11	1,01%	28,25	3,72E-11	0,19%
45	1,36E-10	4,78%				35	1,79E-10	3,92%	35,75	4,07E-11	1,12%	45	6,19E-11	1,29%	60	5,30E-11	1,21%	34,75	3,56E-11	0,24%
60	1,08E-10	5,20%				40	1,68E-10	4,18%	42,25	3,63E-11	1,22%	60	5,16E-11	1,48%	88	4,34E-11	1,51%	41,25	3,76E-11	0,29%
88	9,09E-11	5,82%				45	1,36E-10	4,39%	48,75	6,69E-11	1,35%	90	3,84E-11	1,78%				47,75	3,28E-11	0,34%
						60	9,26E-11	4,81%	60,25	4,48E-11	1,53%	120	2,64E-11	2,01%				59,25	3,83E-11	0,42%
						90	7,23E-11		71,75	2,71E-11	1,65%							70,75	3,62E-11	0,51%
									88,25	3,05E-11	1,79%							87,25	3,55E-11	0,64%
									104,75	2,68E-11	1,93%							103,75	3,25E-11	0,76%

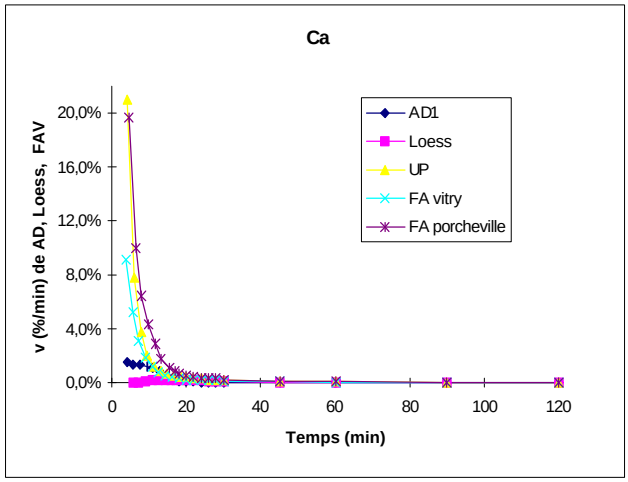

1,40E-09
1,20E-09
1,00E-09
8,00E-10
6,00E-10
4,00E-10
2,00E-10
0,00E+00
vitesse (mol/min)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
temps (min)
pH 3
pH 3,8
pH 4
pH 4,3
pH 4,7
pH 5
pH 5,3

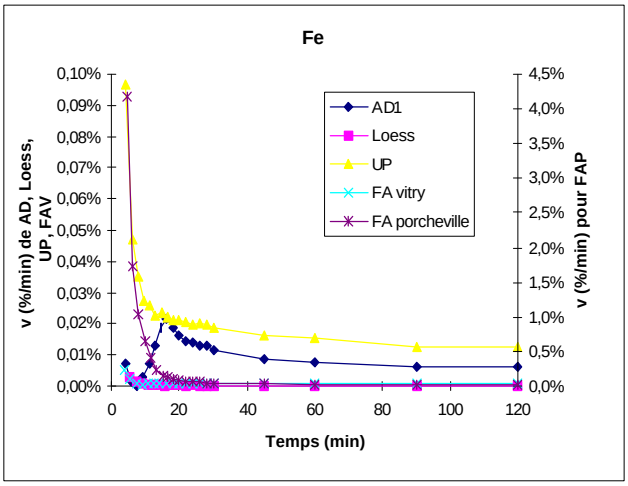

7,00%
6,00%
5,00%
4,00%
3,00%
2,00%
1,00%
0,00%
solubilité (%)
0
50
100
150
200
temps (min)
pH 3
pH 3,8
pH 4
pH 4,3
pH 4,7
pH 5
pH 5,3

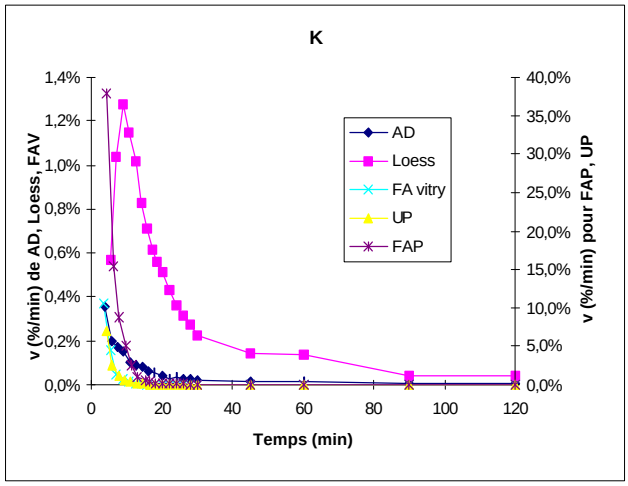
Annexe V.

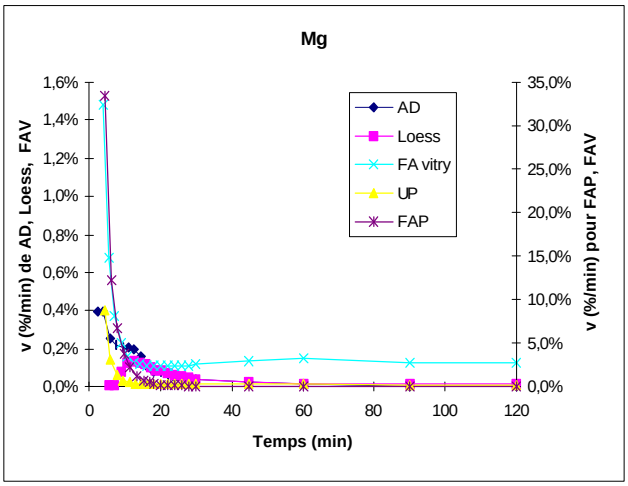
Résultats des Expériences de Dissolution menées sur Différents Types d'Aérosols

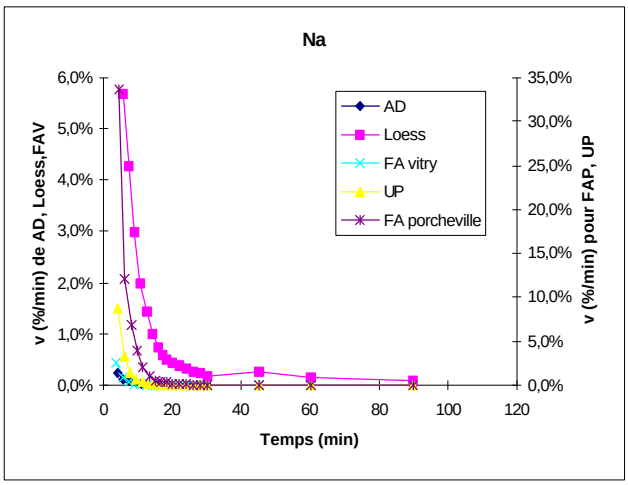


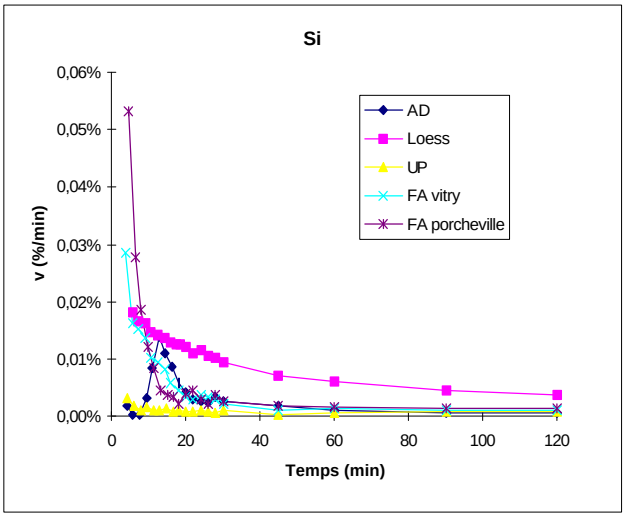


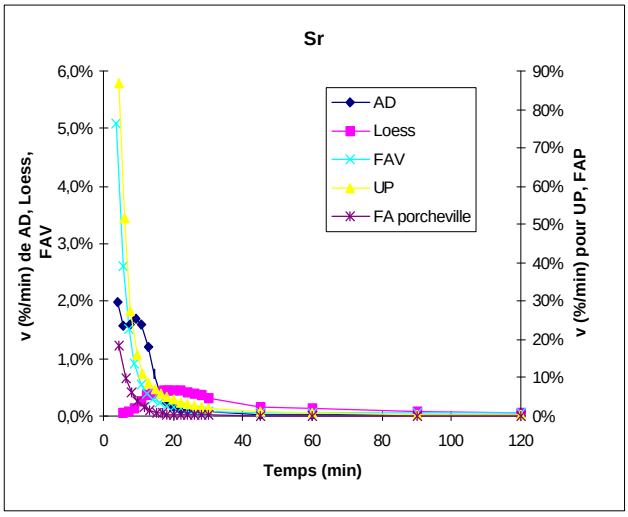






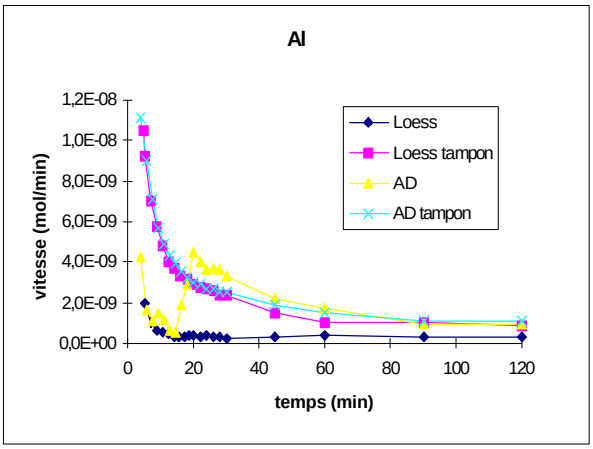


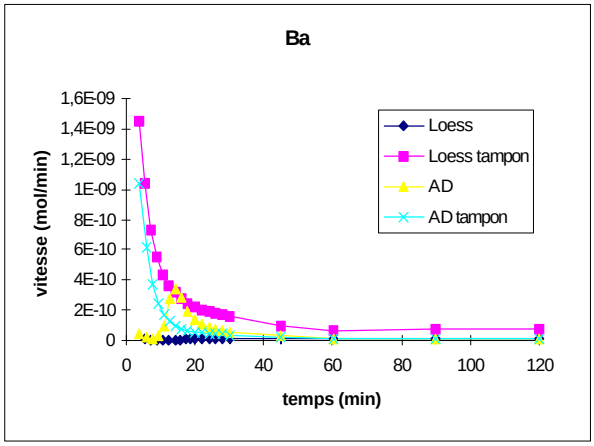

Si
0,06%
0,05%
0,04%
0,03%
0,02%
0,01%
0,00%
v (%/min)
0
20
40
60
80
100
120
Temps (min)
AD
Loess
UP
FA vitry
FA porcheville

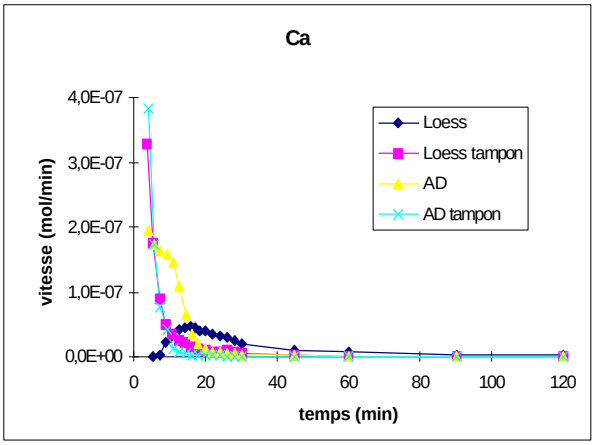

Sr
6,0%
5,0%
4,0%
3,0%
2,0%
1,0%
0,0%
v (%/min) de AD, Loess, FAV
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
v (%/min) pour UP, FAP
0
20
40
60
80
100
120
Temps (min)
AD
Loess
FAV
UP
FA porcheville

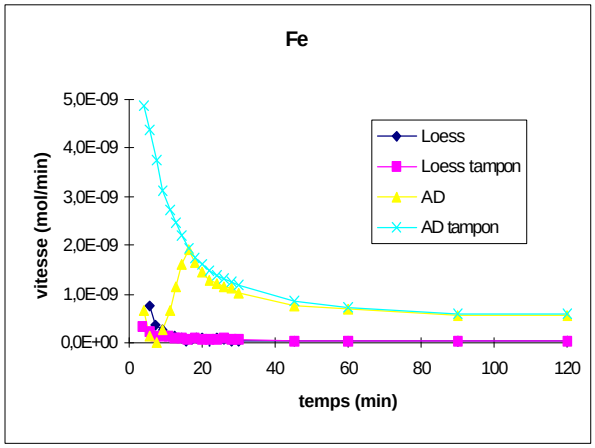
Annexe VI.

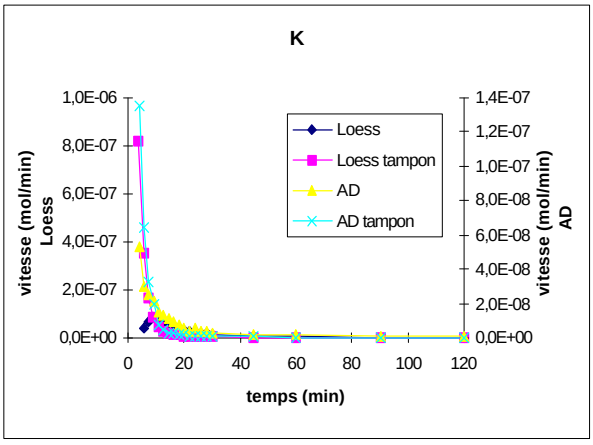
Résultats des Expériences de Dissolution menées en Milieu Tamponné ou non sur les Loess du Cap Vert et les Arizona Dust

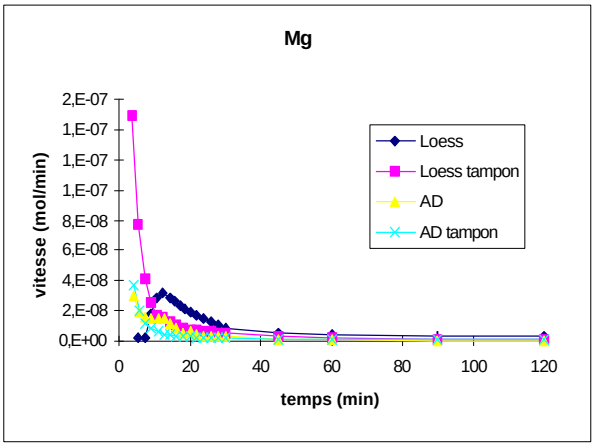


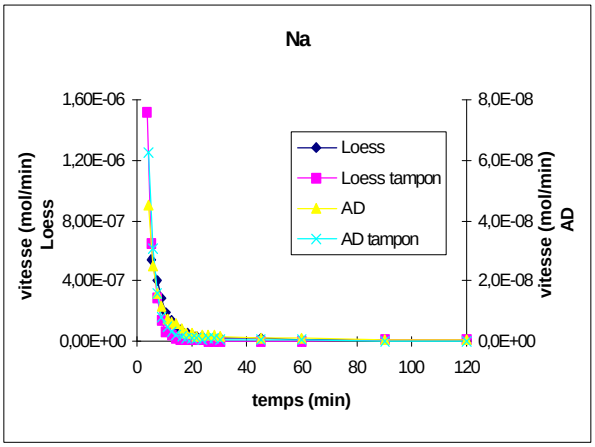


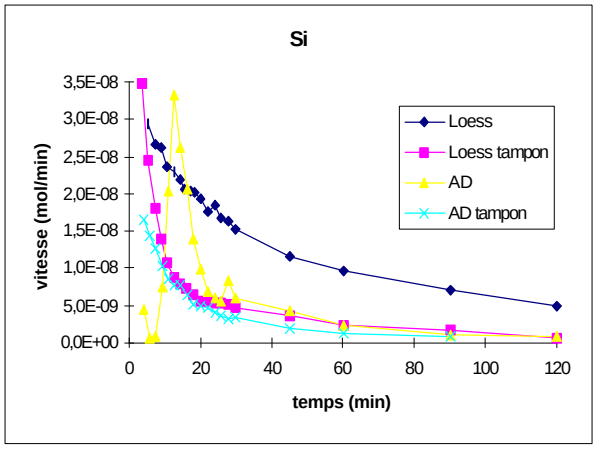


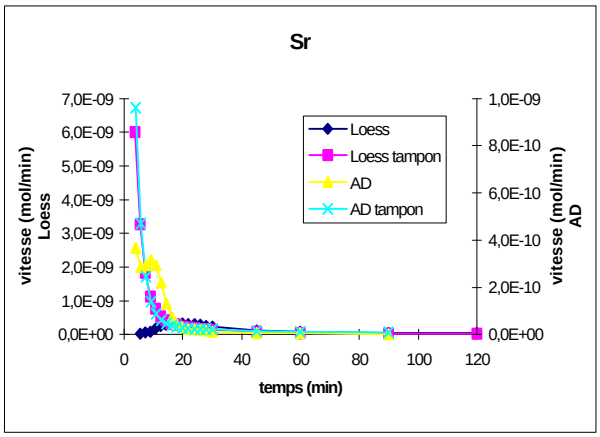







Na
1,60E-06
1,20E-06
8,00E-07
4,00E-07
0,00E+00
vitesse (mol/min) Loess
8,0E-08
6,0E-08
4,0E-08
2,0E-08
0,0E+00
vitesse (mol/min) AD
0
20
40
60
80
100
120
temps (min)
Loess
Loess tampon
AD
AD tampon

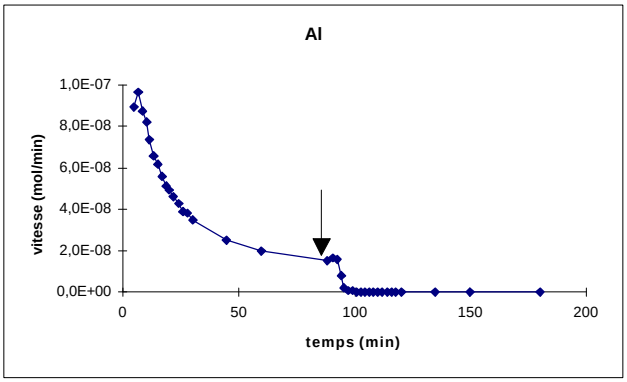

Si
3,5E-08
3,0E-08
2,5E-08
2,0E-08
1,5E-08
1,0E-08
5,0E-09
0,0E+00
vitesse (mol/min)
0
20
40
60
80
100
120
temps (min)
Loess
Loess tampon
AD
AD tampon

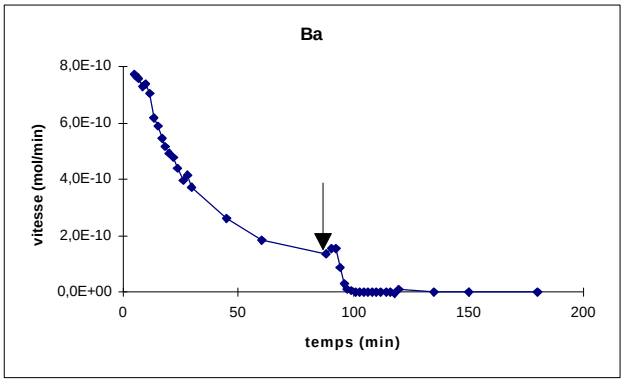

Sr
7,0E-09
6,0E-09
5,0E-09
4,0E-09
3,0E-09
2,0E-09
1,0E-09
0,0E+00
vitesse (mol/min) Loess
1,0E-09
8,0E-10
6,0E-10
4,0E-10
2,0E-10
0,0E+00
vitesse (mol/min) AD
0
20
40
60
80
100
120
temps (min)
Loess
Loess tampon
AD
AD tampon

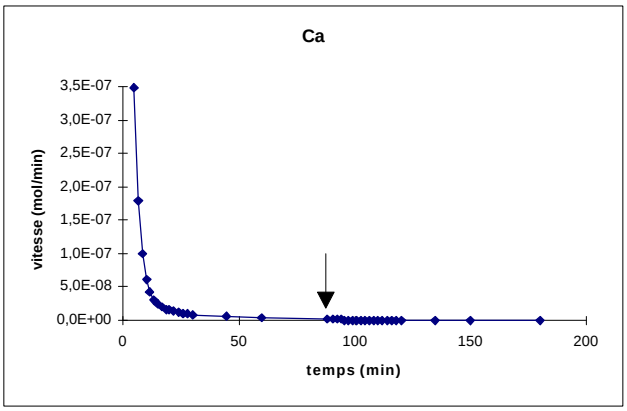
Annexe VII.

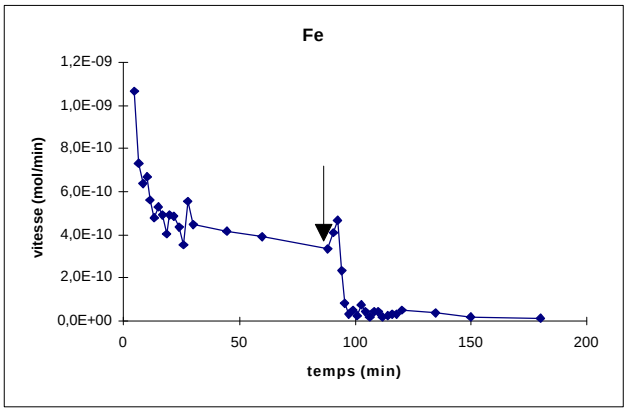
Résultats des Expériences de Dissolution avec Modifications du pH en cours d'Expérience

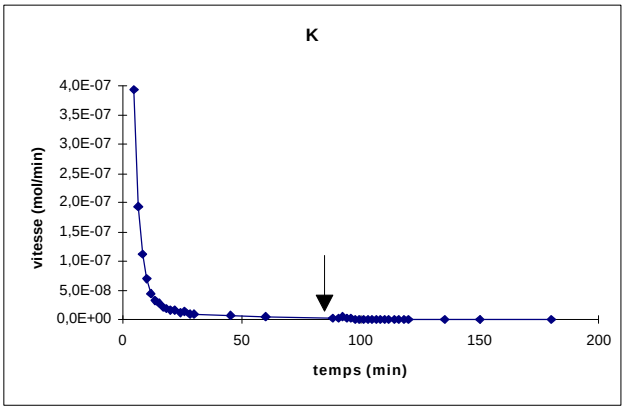
Alternance de pH 3 à pH 5: le changement de pH est marqué par la flèche.

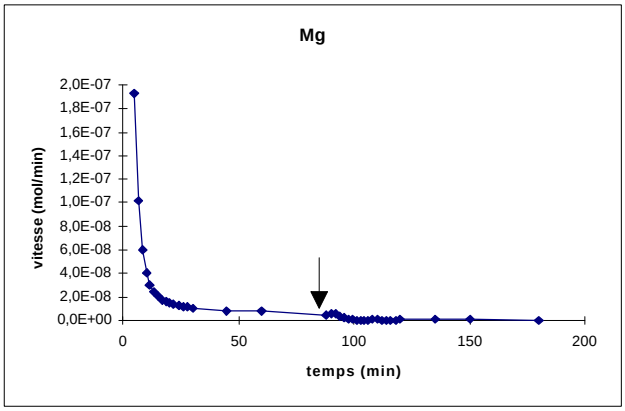


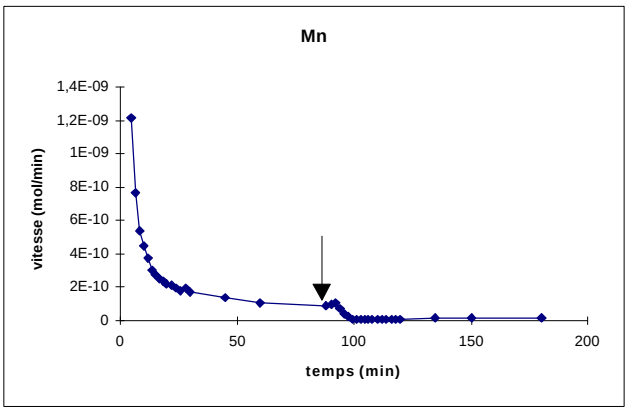


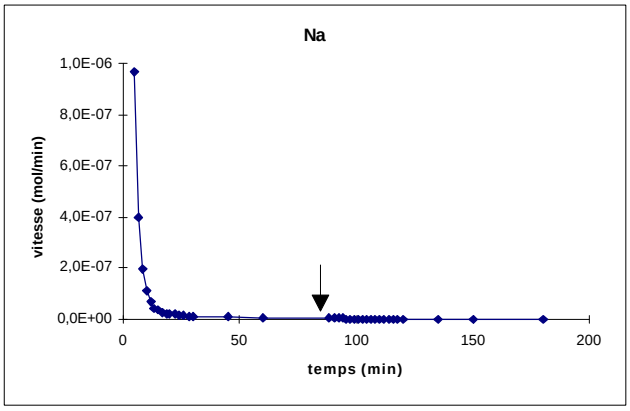


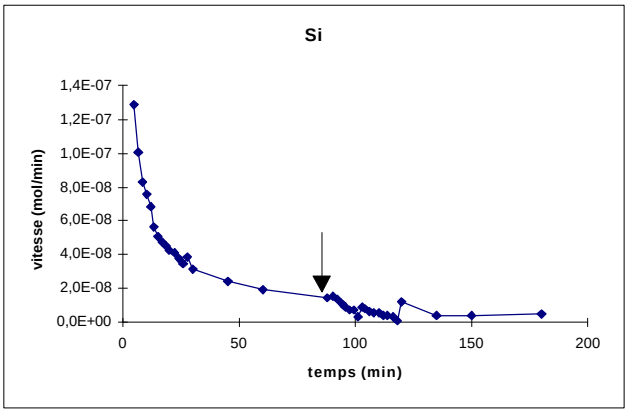


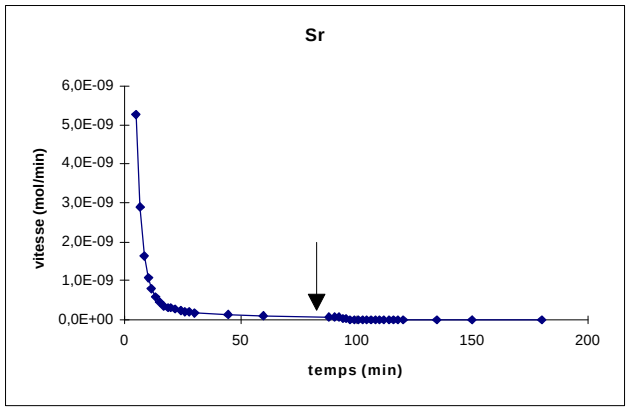




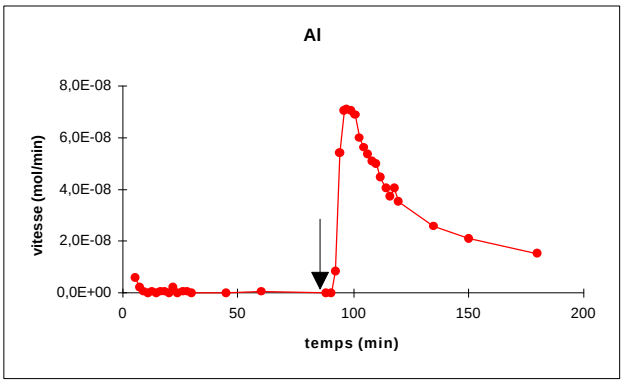


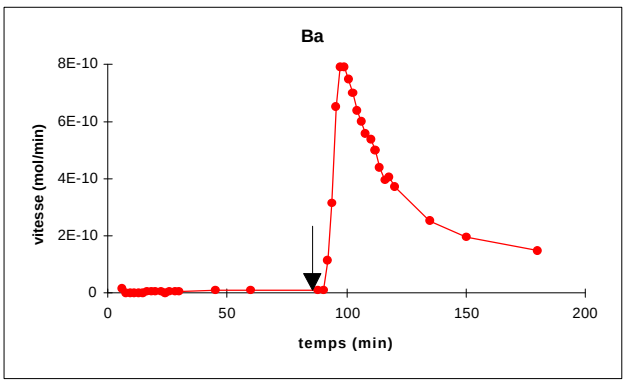


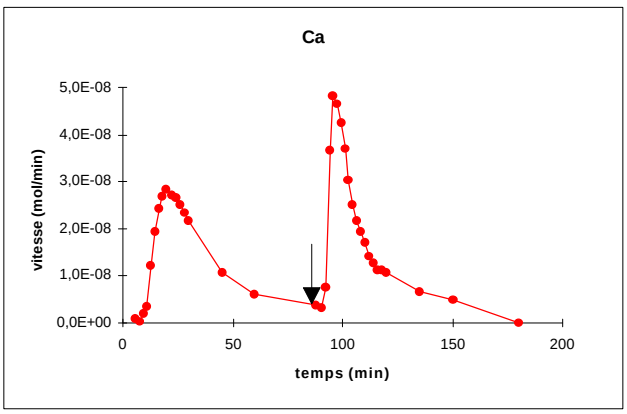


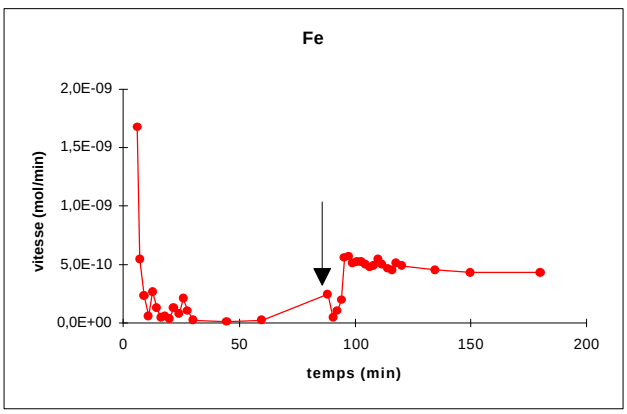


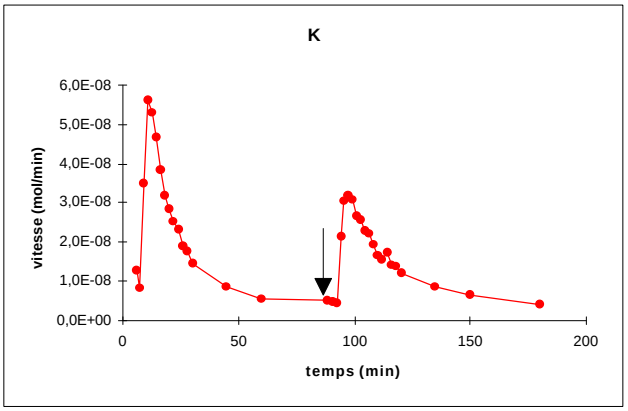
<u>Alternance de pH 5 à pH 3:</u> le changement de pH est marqué par la flèche.

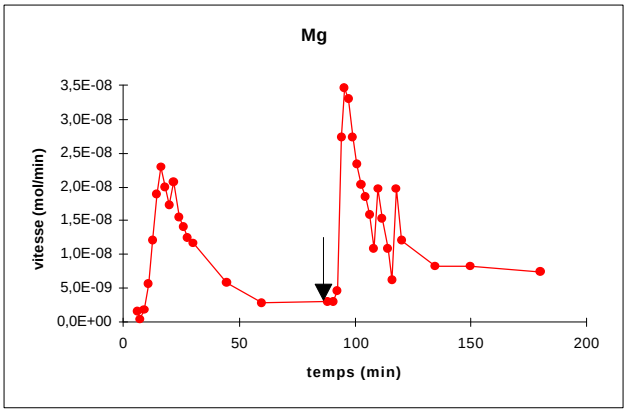


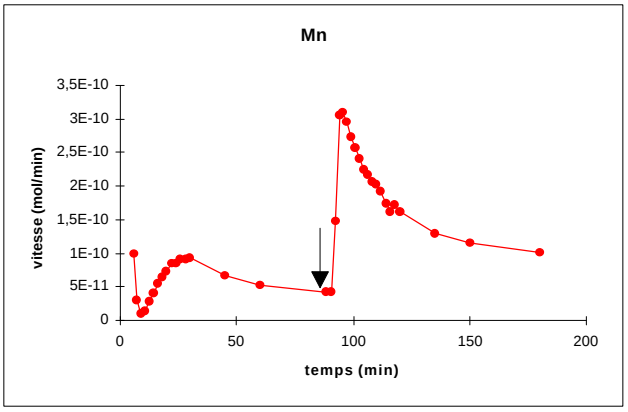


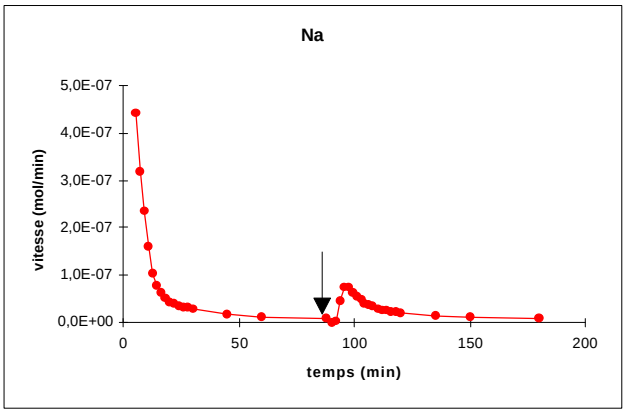


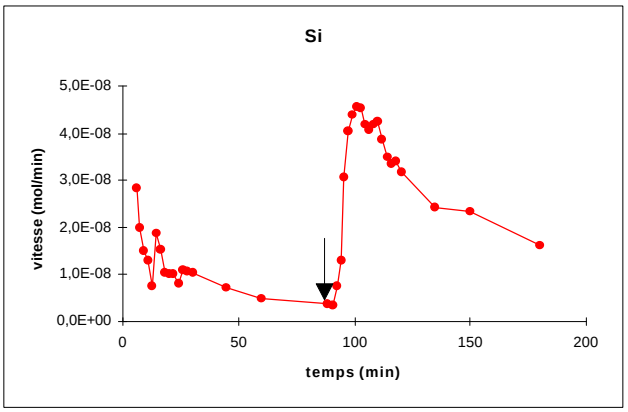


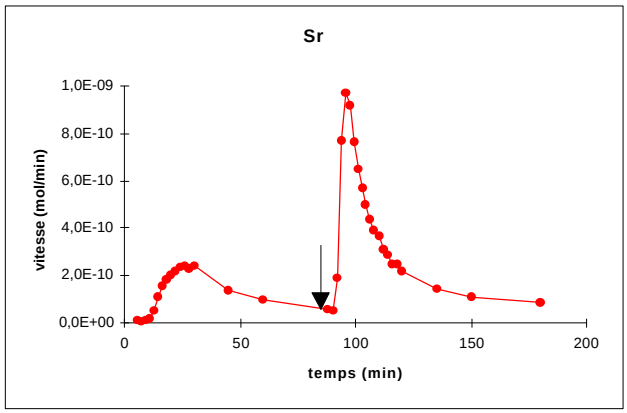




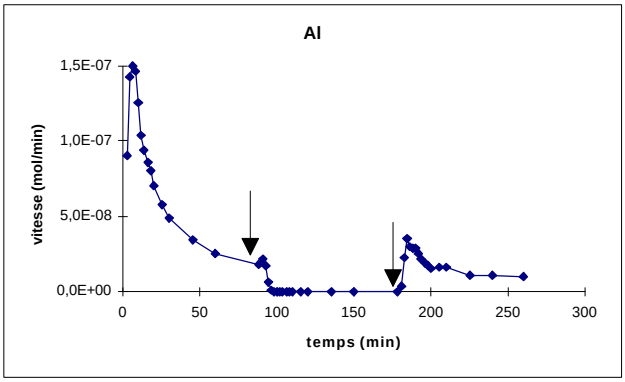


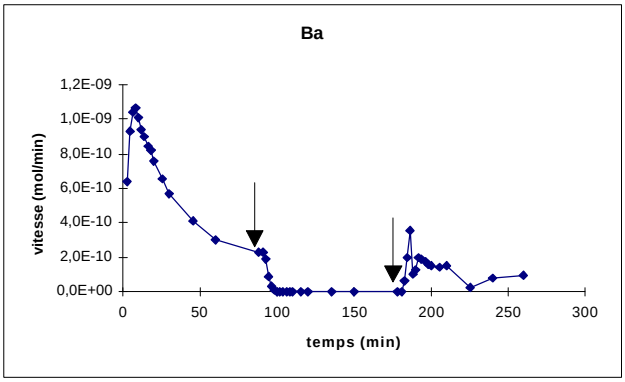


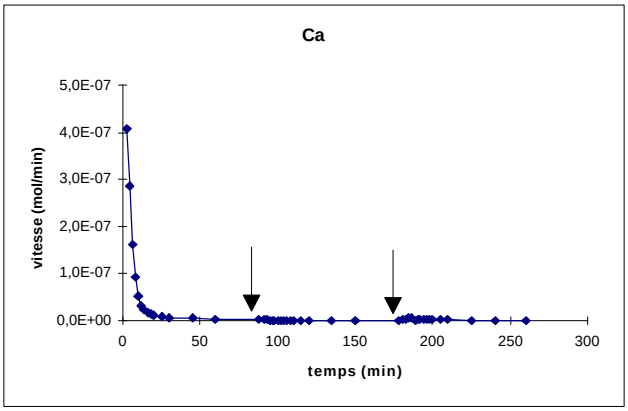


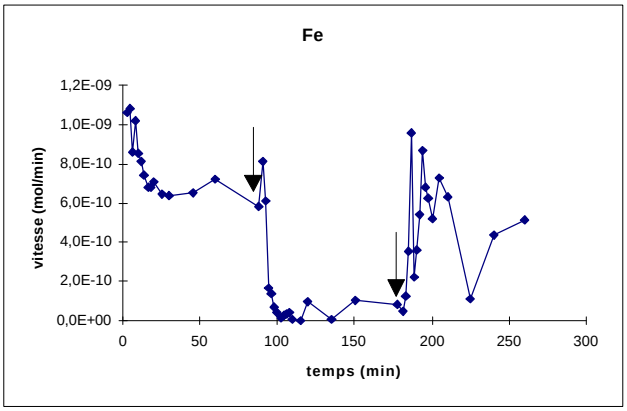


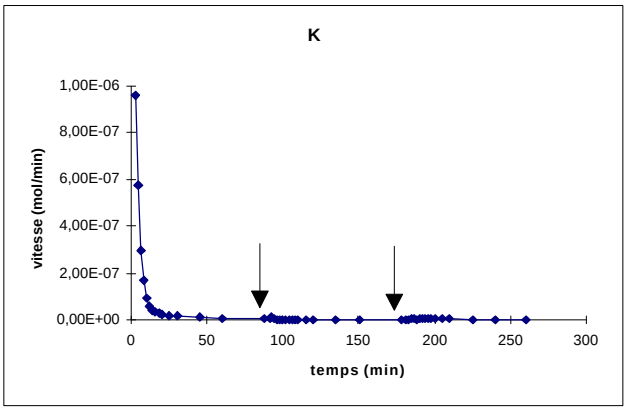
<u>Alternance de pH 3 à pH 5 puis pH 3:</u> le changement de pH est marqué par la flèche.

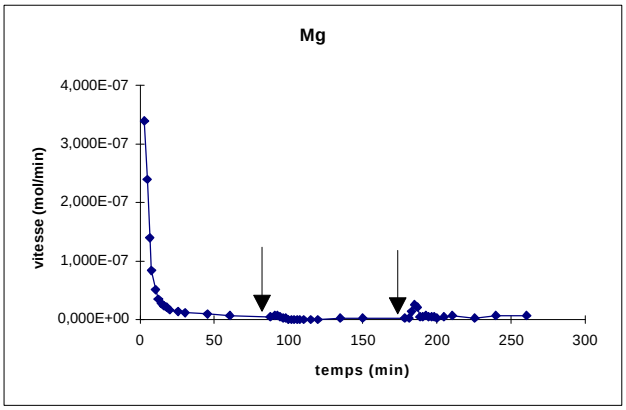


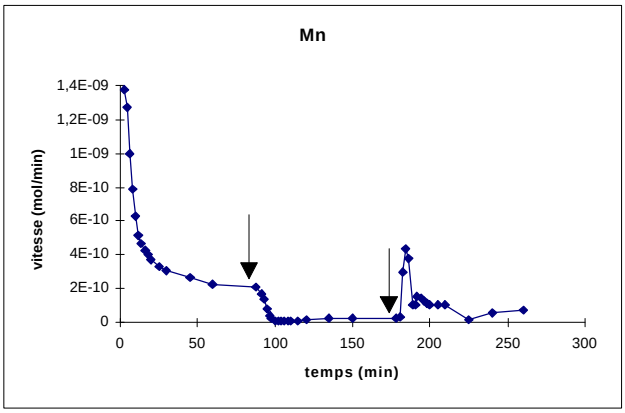


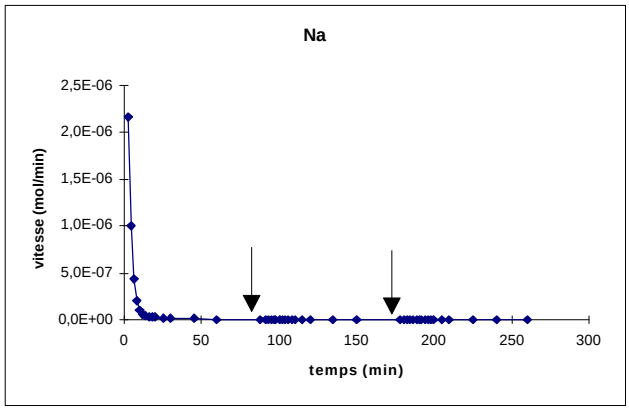

Ca
5,0E-07
4,0E-07
3,0E-07
2,0E-07
1,0E-07
0,0E+00
vitesse (mol/min)
0
50
100
150
200
250
300
temps (min)

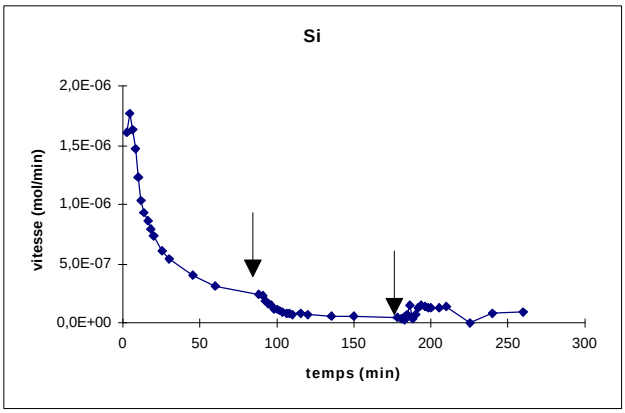

Fe
1,2E-09
1,0E-09
8,0E-10
6,0E-10
4,0E-10
2,0E-10
0,0E+00
vitesse (mol/min)
0
50
100
150
200
250
300
temps (min)

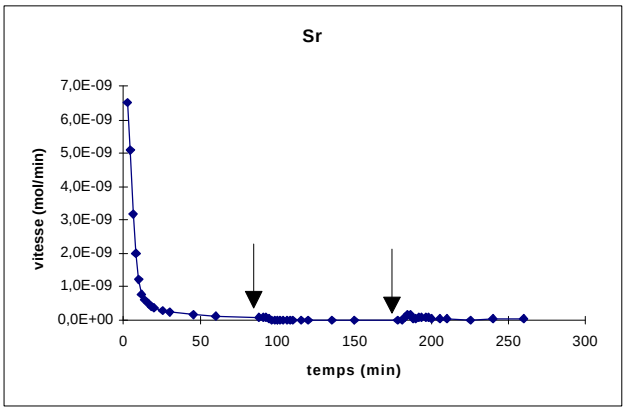

K
1,00E-06
8,00E-07
6,00E-07
4,00E-07
2,00E-07
0,00E+00
vitesse (mol/min)
0
50
100
150
200
250
300
temps (min)


Mg
4,000E-07
3,000E-07
2,000E-07
1,000E-07
0,000E+00
vitesse (mol/min)
0
50
100
150
200
250
300
temps (min)


Mn
1,4E-09
1,2E-09
1E-09
8E-10
6E-10
4E-10
2E-10
0
vitesse (mol/min)
0
50
100
150
200
250
300
temps (min)

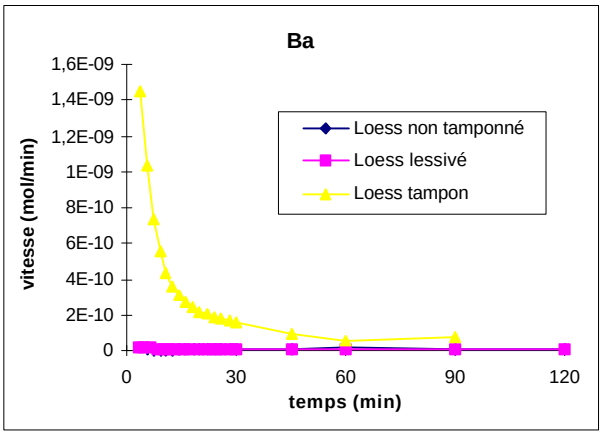

Na
2,5E-06
2,0E-06
1,5E-06
1,0E-06
5,0E-07
0,0E+00
vitesse (mol/min)
0
50
100
150
200
250
300
temps (min)

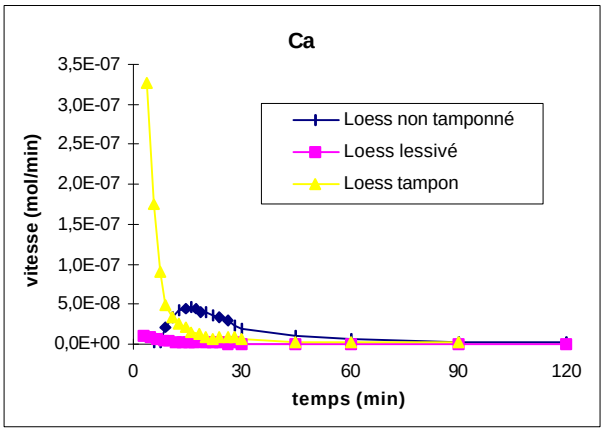

Si
2,0E-06
1,5E-06
1,0E-06
5,0E-07
0,0E+00
vitesse (mol/min)
0
50
100
150
200
250
300
temps (min)

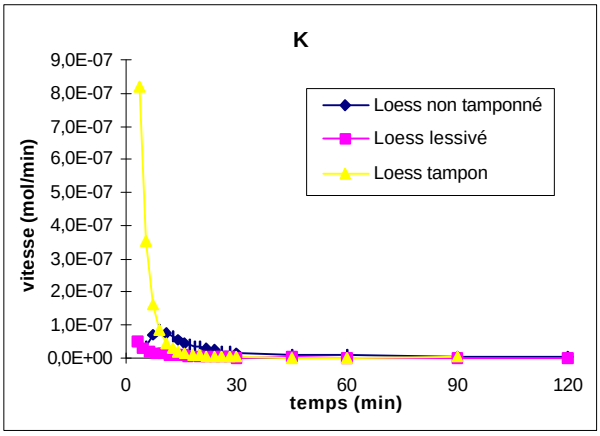

Sr
7,0E-09
6,0E-09
5,0E-09
4,0E-09
3,0E-09
2,0E-09
1,0E-09
0,0E+00
vitesse (mol/min)
0
50
100
150
200
250
300
temps (min)

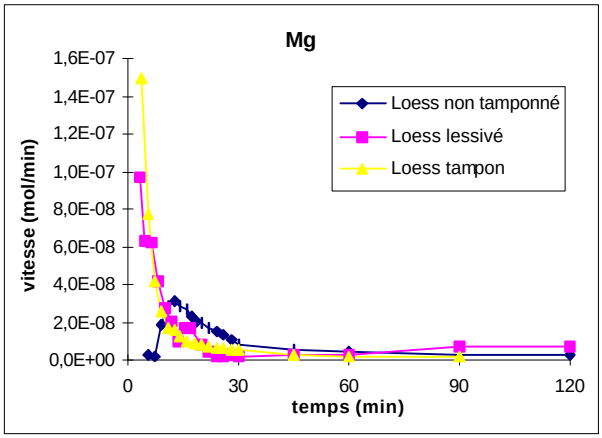
Annexe VIII.

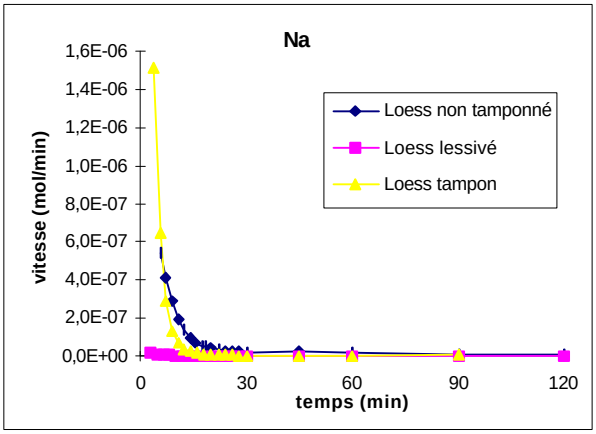
Résultats des Expériences de Dissolution menées sur les Loess Lessivés

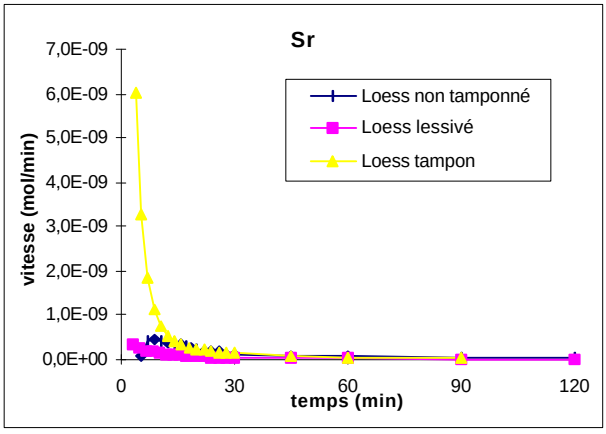






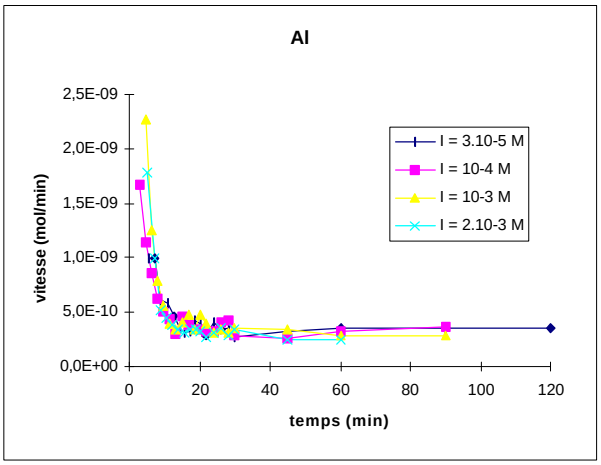


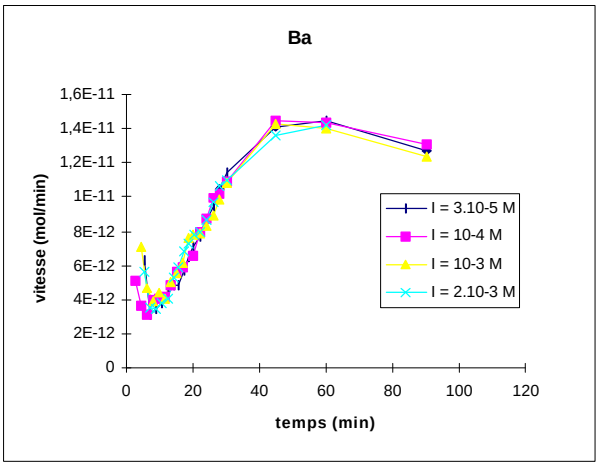


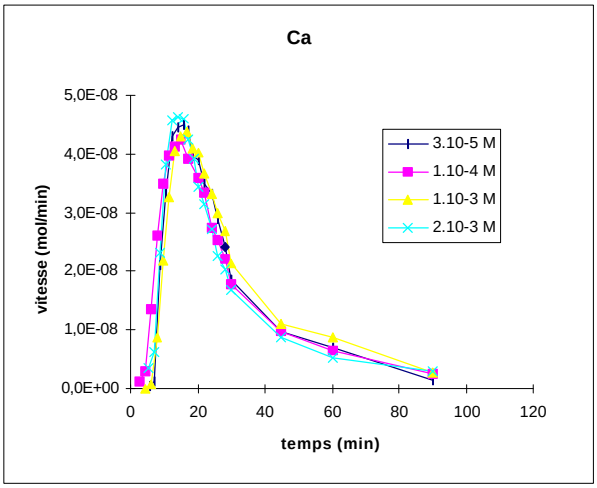


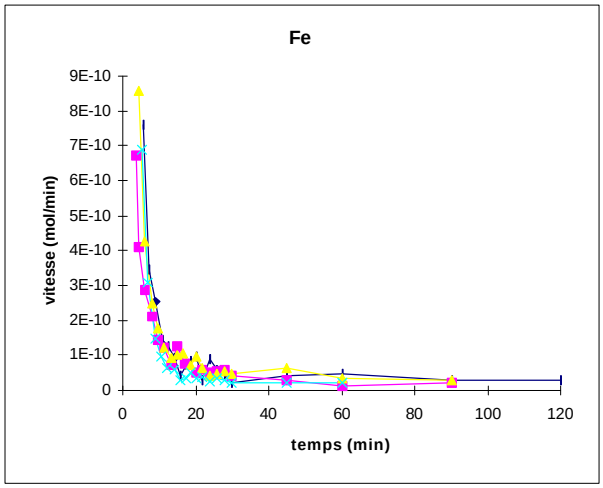
Annexe IX.

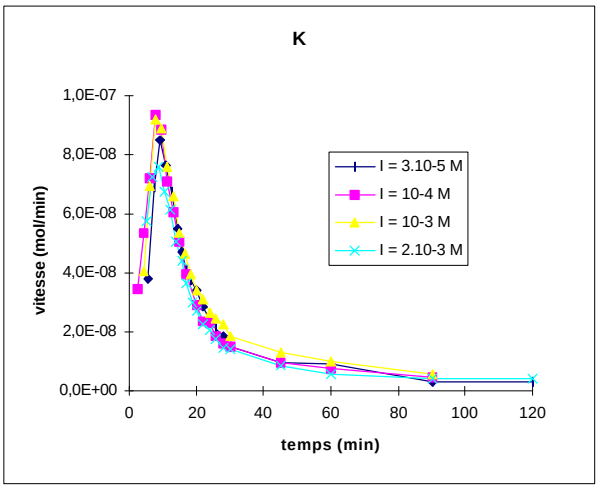
Résultats des Expériences de Dissolution menées à Différents Forces Ioniques

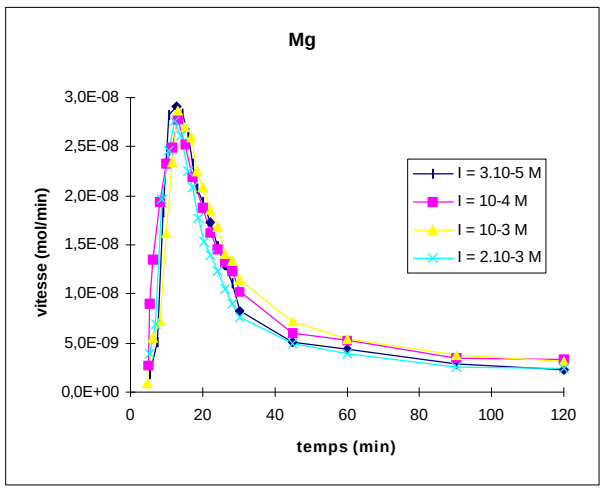






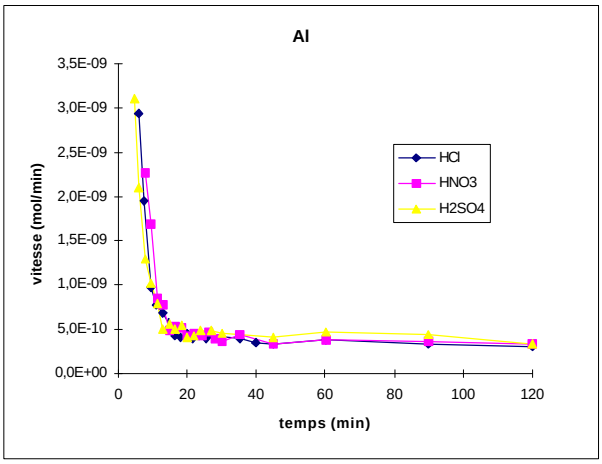


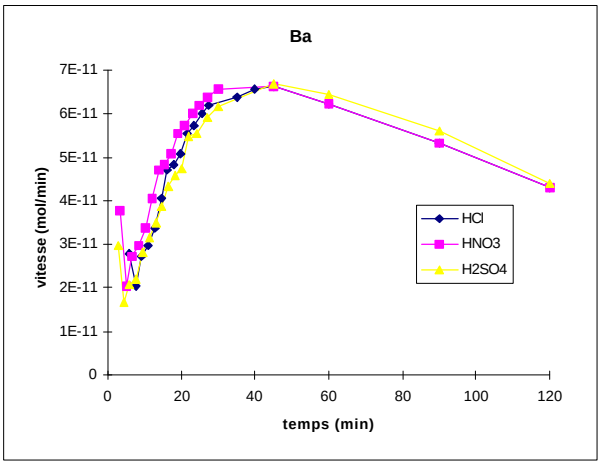


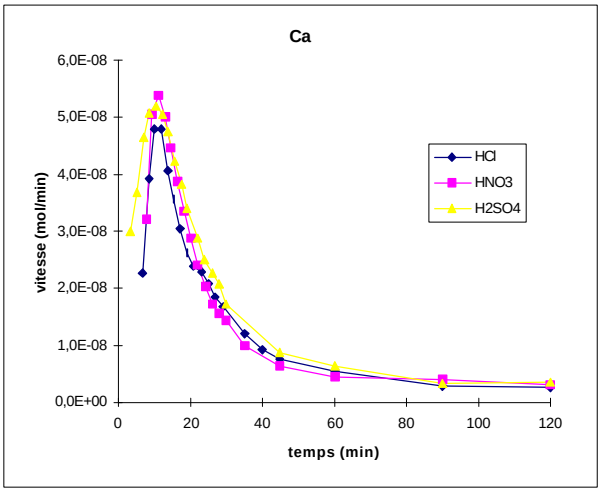


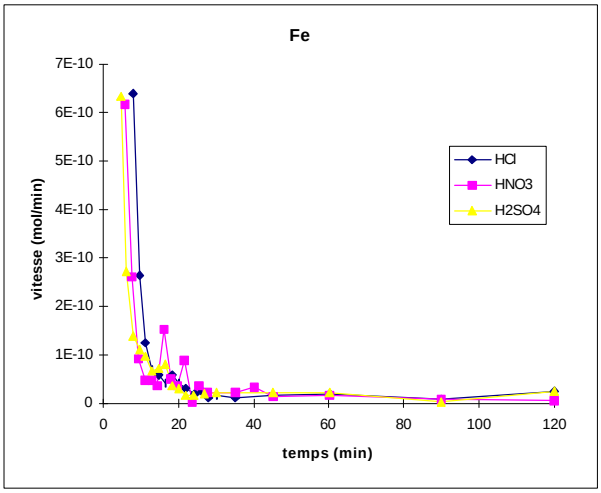
Annexe X.

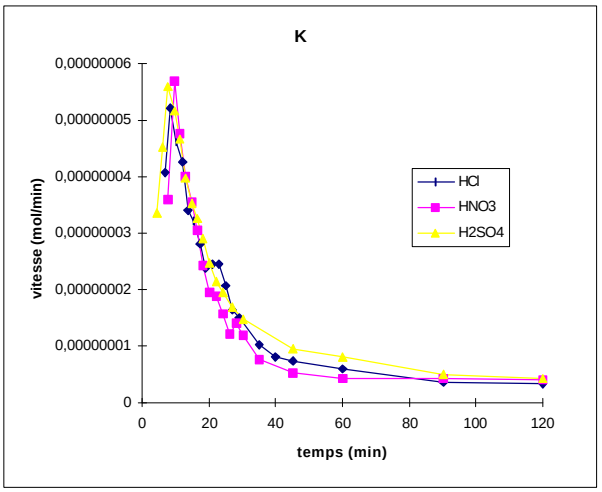
Résultats des Expériences de Dissolution menées pour Différents Types d'Acides

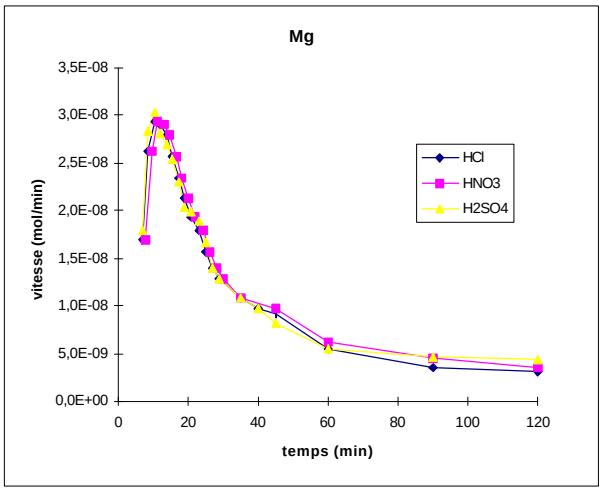


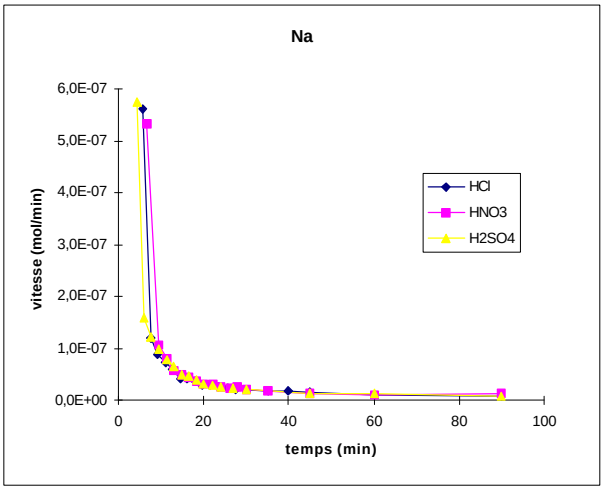


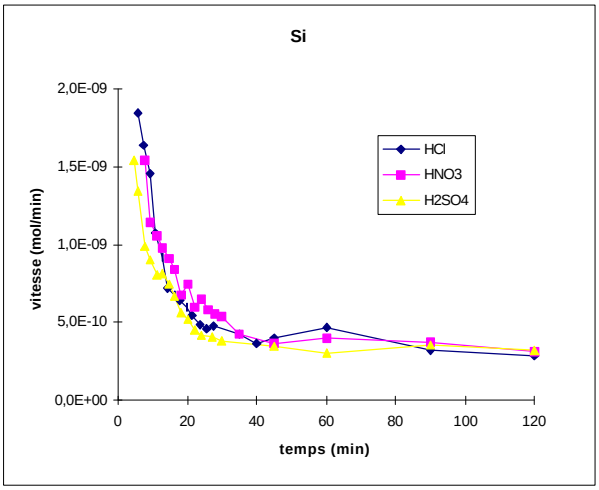






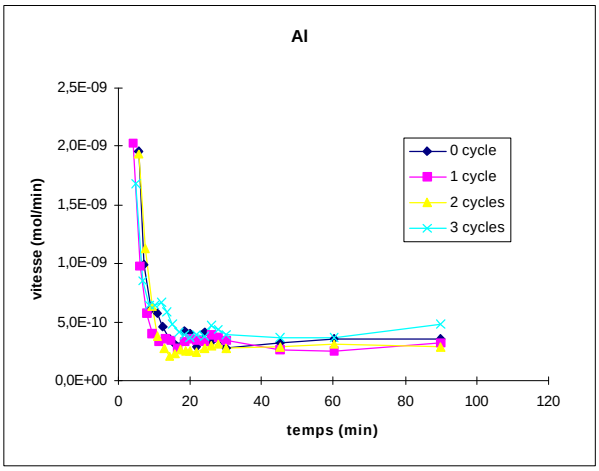


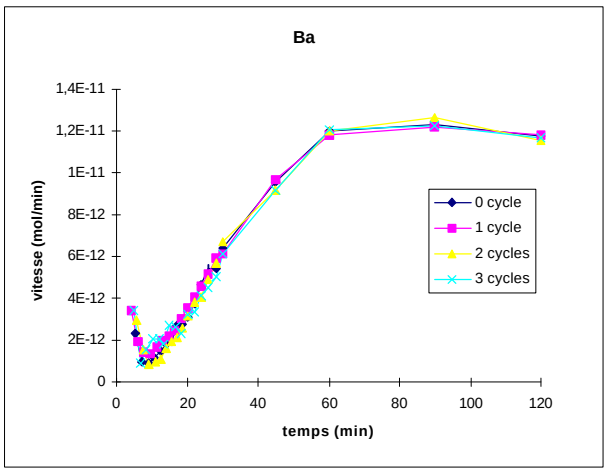

Na
6,0E-07
5,0E-07
4,0E-07
3,0E-07
2,0E-07
1,0E-07
0,0E+00
vitesse (mol/min)
0
20
40
60
80
100
temps (min)
HCl
HNO3
H2SO4

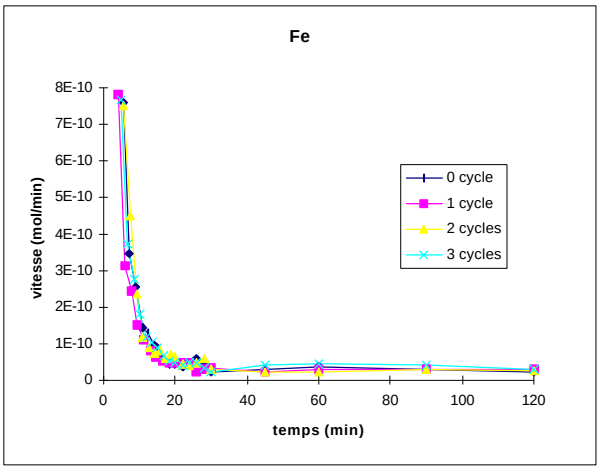

Si
2,0E-09
1,5E-09
1,0E-09
5,0E-10
0,0E+00
vitesse (mol/min)
0
20
40
60
80
100
120
temps (min)
HCl
HNO3
H2SO4

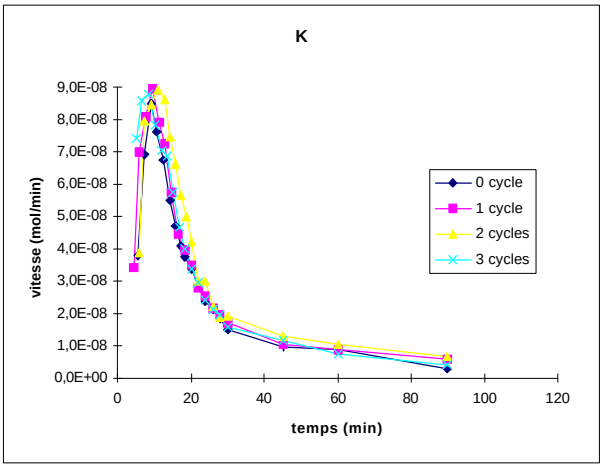
Annexe XI.

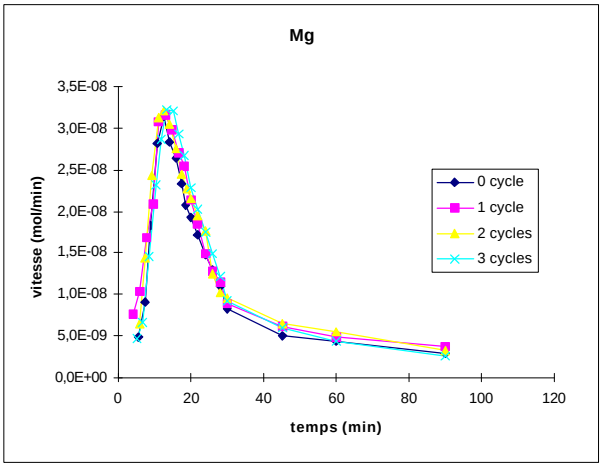
Résultats des Expériences de Dissolution menées sur les Loess après Evapocondensation(s) Non Acide(s)

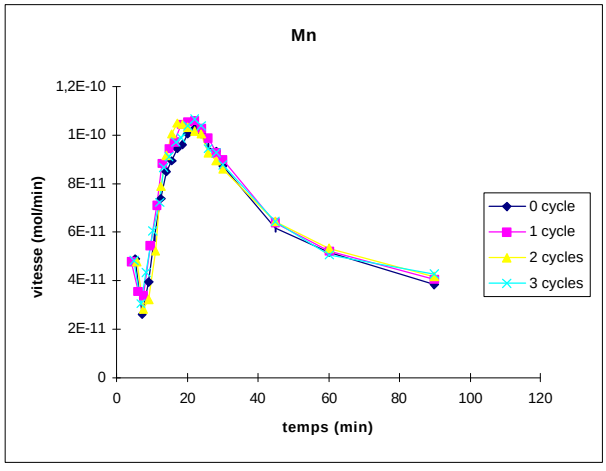


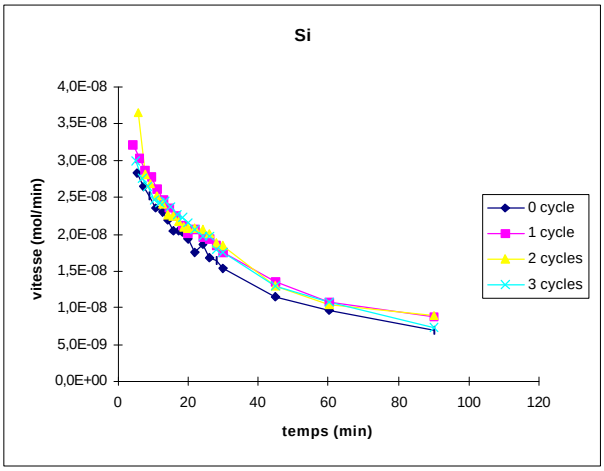


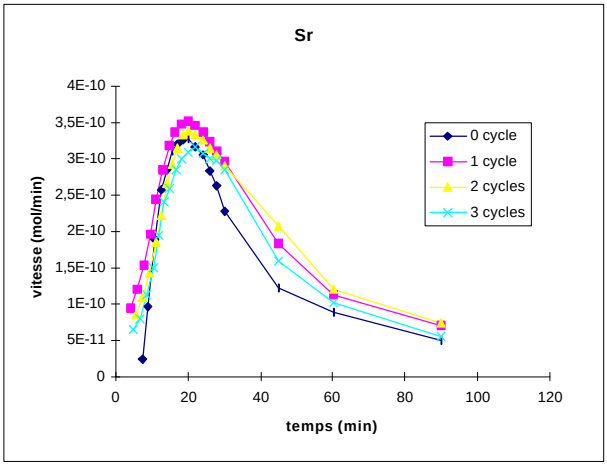






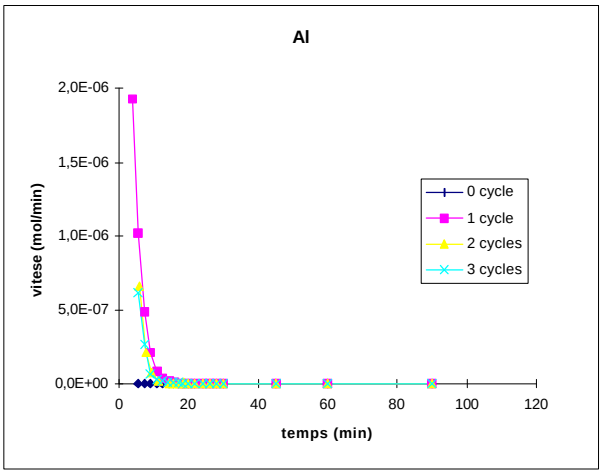


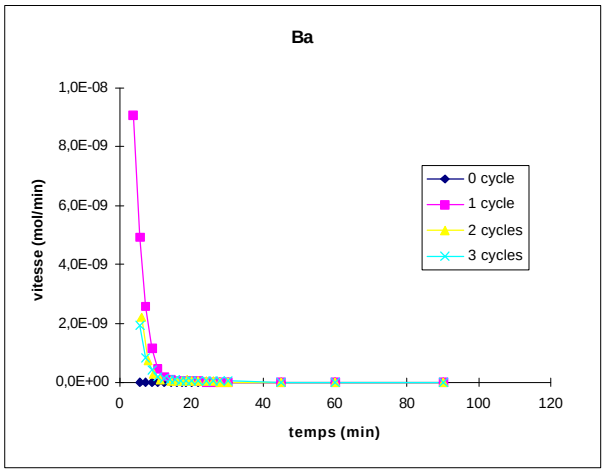

Si
4,0E-08
3,5E-08
3,0E-08
2,5E-08
2,0E-08
1,5E-08
1,0E-08
5,0E-09
0,0E+00
vitesse (mol/min)
0
20
40
60
80
100
120
temps (min)
0 cycle
1 cycle
2 cycles
3 cycles

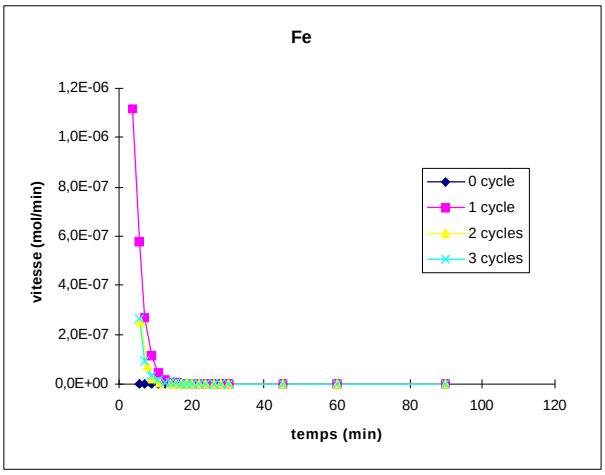

Sr
4E-10
3,5E-10
3E-10
2,5E-10
2E-10
1,5E-10
1E-10
5E-11
0
vitesse (mol/min)
0
20
40
60
80
100
120
temps (min)
0 cycle
1 cycle
2 cycles
3 cycles

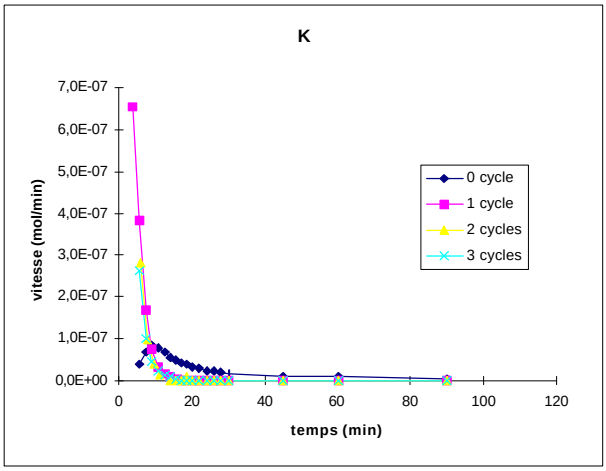
Annexe XII.

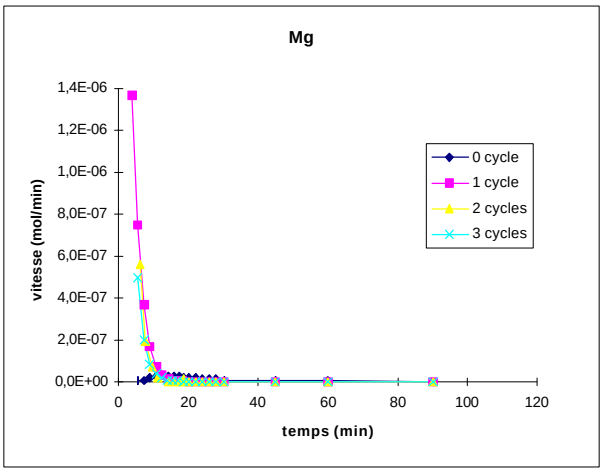
Résultats des Expériences de Dissolution menées sur les Loess après Evapocondensation(s) Acide(s)

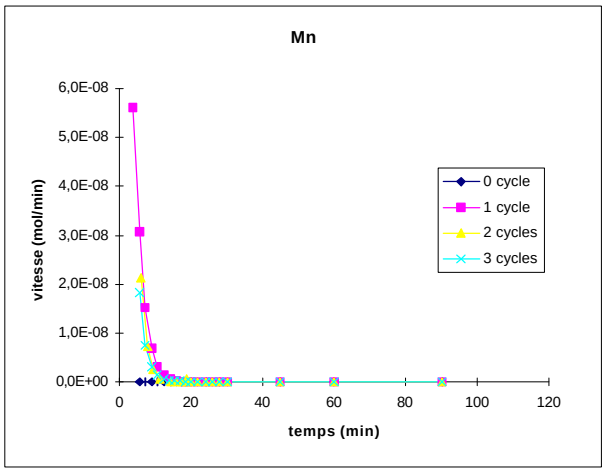


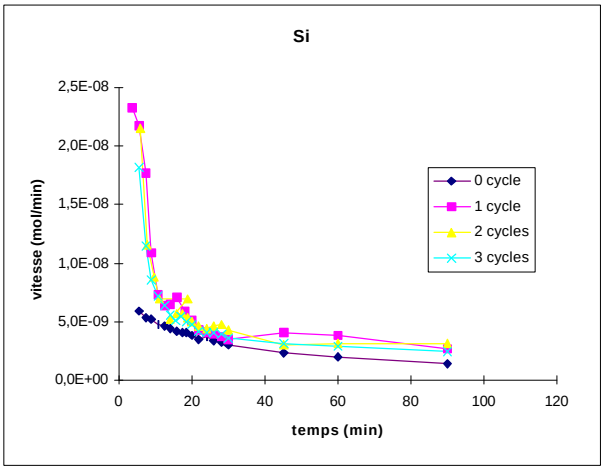


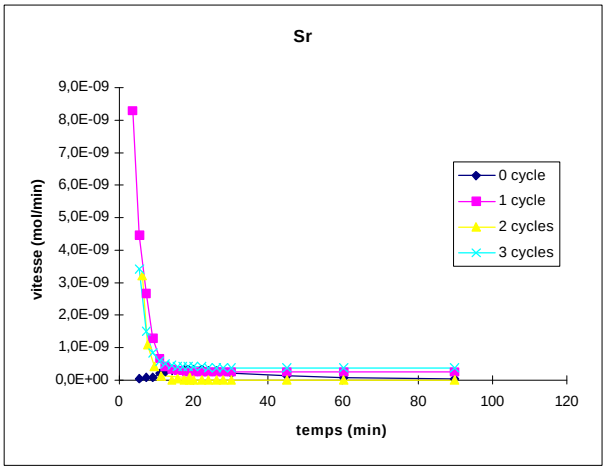






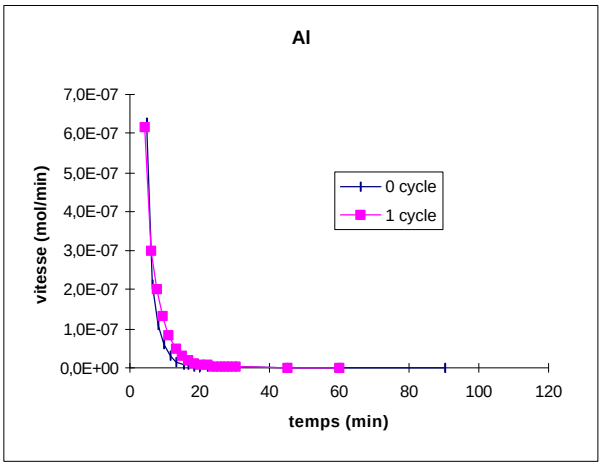


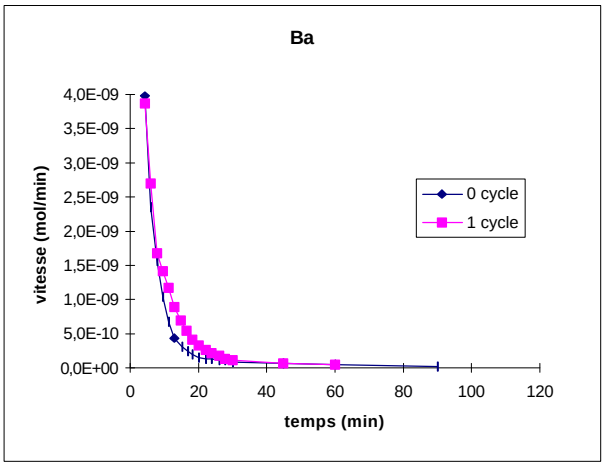

Si
2,5E-08
2,0E-08
1,5E-08
1,0E-08
5,0E-09
0,0E+00
vitesse (mol/min)
0
20
40
60
80
100
120
temps (min)
0 cycle
1 cycle
2 cycles
3 cycles

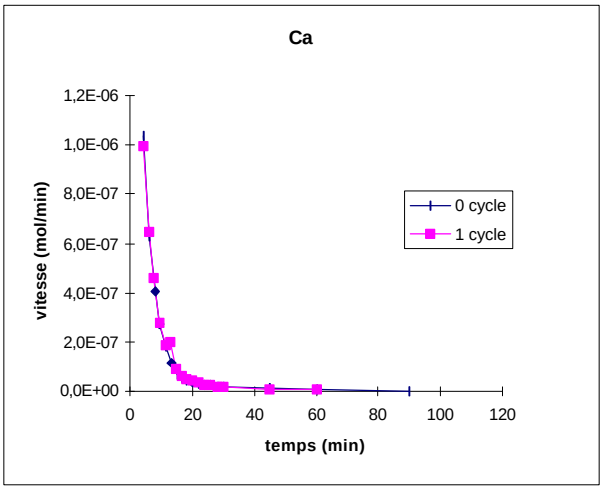

Sr
9,0E-09
8,0E-09
7,0E-09
6,0E-09
5,0E-09
4,0E-09
3,0E-09
2,0E-09
1,0E-09
0,0E+00
vitesse (mol/min)
0
20
40
60
80
100
120
temps (min)
0 cycle
1 cycle
2 cycles
3 cycles

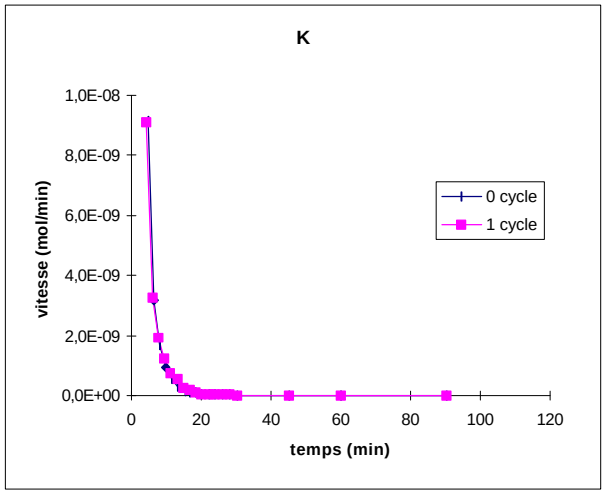
Annexe XIII.

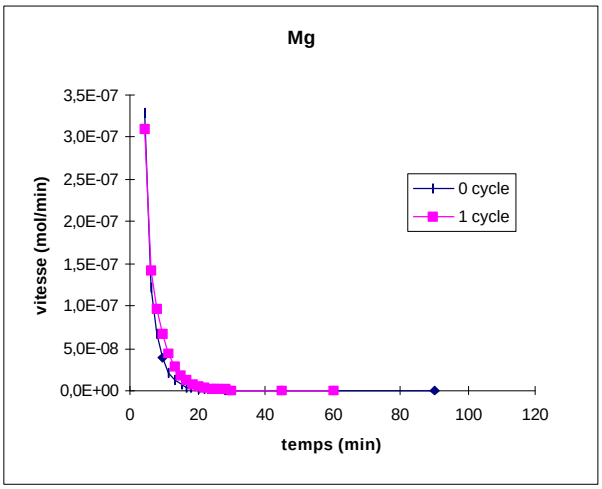
Résultats des Expériences de Dissolution menées sur les Cendres Volantes de Porcheville après Evapocondensation Acide

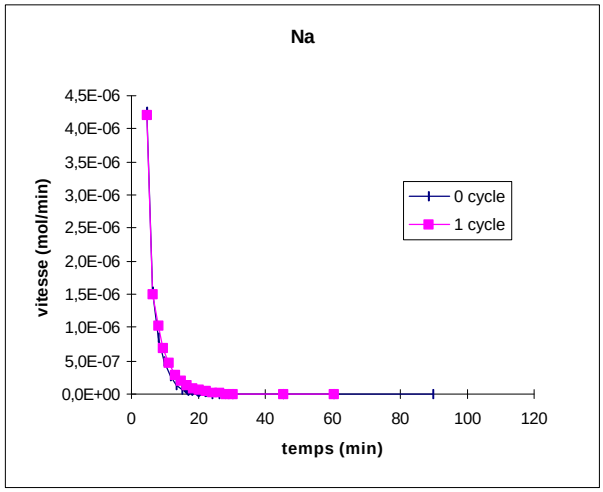


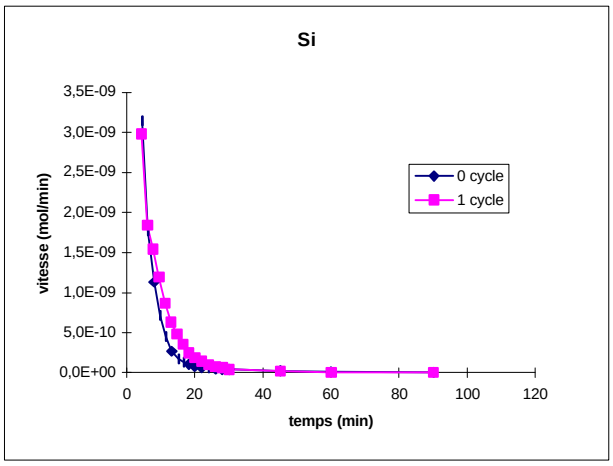











Si
3,5E-09
3,0E-09
2,5E-09
2,0E-09
1,5E-09
1,0E-09
5,0E-10
0,0E+00
vitesse (mol/min)
0
20
40
60
80
100
120
temps (min)
0 cycle
1 cycle