



HAL
open science

Approches expérimentales pour l'étude et la caractérisation des dépôts humides d'aérosols atmosphériques par les précipitations

Thomas Audoux

► **To cite this version:**

Thomas Audoux. Approches expérimentales pour l'étude et la caractérisation des dépôts humides d'aérosols atmosphériques par les précipitations. *Météorologie*. Université Paris Cité, 2022. Français. NNT : 2022UNIP7332 . tel-04544393

HAL Id: tel-04544393

<https://theses.hal.science/tel-04544393>

Submitted on 12 Apr 2024

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.

Université Paris Cité

Ecole doctorale des Sciences de l'Environnement d'Ile de France (ED 129)

Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (UMR 7583)

Approches expérimentales pour l'étude et la caractérisation des dépôts humides d'aérosols atmosphériques par les précipitations

Par Thomas Audoux

Thèse de doctorat de Chimie de la pollution atmosphérique et
physique de l'environnement

Dirigée par Benoit Laurent

Présentée et soutenue publiquement le 02/12/2022

Devant un jury composé de :

Nikolaos Mihalopoulos	PU	Université de Crète	Rapporteur
Yelva Roustan	CR HDR	ENPC	Rapporteur
Karine Desboeufs	PU	Université Paris Cité	Présidente
Marie Pierre Turpault	DR	INRAE	Examinatrice
Corinne Galy-Lacaux	IR HDR	Université Toulouse 3	Examinatrice
Yves Balkanski	DR	Université Paris Saclay	Examineur
Benoit Laurent	MCU HDR	Université Paris Cité	Directeur de thèse

Titre : Approches expérimentales pour l'étude et la caractérisation des dépôts humides d'aérosols atmosphériques par les précipitations

Résumé :

Dans le cadre de mon travail de thèse, je me suis intéressé aux aérosols atmosphériques et à leur transfert de l'atmosphère vers les surfaces terrestres par les précipitations. La stratégie générale que j'ai suivie repose sur l'observation des dépôts humides sur différentes échelles de temps, interannuelle d'une part et intraévènementielle de l'autre. Elle repose aussi sur leur observation dans des environnements marqués en termes de charge et de composition en aérosols, mais aussi de dynamiques atmosphériques et de précipitations. Le fait de combiner des mesures à la fois sur la composition de l'atmosphère et sur la composition des dépôts humides permet d'identifier la nature des dépôts (intensité, composition, source et provenance) et d'expliquer les phénomènes impliqués dans les dépôts. Cela passe par la documentation complète de différents paramètres (aérosols, dynamique, pluie, dépôt) sur les mêmes périodes de temps, ce qui est néanmoins complexe à mettre en œuvre. Les deux axes de mon travail portent sur des questions distinctes et complémentaires de l'étude des dépôts humides.

Le premier axe s'est porté sur les dépôts humides au Sahel, région semi-aride où le lessivage des poussières minérales de l'atmosphère est un processus clé pour contraindre le bilan atmosphérique en masse de ces composés. Dans cette région marquée par la présence de nombreux systèmes convectifs contrôlant les quantités de précipitations annuelles, la question sur les liens entre dynamiques atmosphériques et dépôts s'est alors posée. La stratégie d'observation long-terme mis en place sur les stations au Sahel dans le cadre du réseau INDAAF, avec une synergie autour de mesures météorologiques, de concentrations et de dépôts d'aérosols, a permis de constituer une base de données très complète. À partir de cette base de données pluriannuelle aux stations de Banizoumbou (Niger) et de Cinzana (Mali) de 2007 et 2015, l'identification de phénomène de *cold pools* (gouttes froides) à partir de données météorologiques de surface et leur lien avec les retombées de poussières minérales sont discutés. Les ratios de lessivage ont été calculés pour les événements associés aux *cold pools* et varient sur plusieurs ordres de grandeur en fonction de l'effet de dilution qui diffère selon les régimes de concentrations atmosphériques en poussière minérale. Les événements les plus convectifs associés à des concentrations élevées présentent une gamme de valeurs moins dispersée (319 – 766) qui ne dépend pas de la quantité de précipitation.

Le second axe s'est focalisé sur l'étude intraévènementielle des dépôts en milieu urbain pour diverses situations de pluie, de concentration et composition en aérosols. Que peut nous apprendre le suivi des dépôts au cours d'un événement de pluie ? Pour y répondre, j'ai tout d'abord participé au développement d'un collecteur me permettant de collecter les dépôts humides en fractions successives au cours de la pluie. Complétées par un ensemble de mesures colocalisées sur les aérosols et les dynamiques atmosphériques acquises sur le terrain pour 8 cas d'étude, les analyses chimiques des dépôts dissouts et particuliers m'ont permis de discuter à la fois la provenance des aérosols, mais aussi les processus mis en jeu. J'ai pu quantifier la décroissance des concentrations, même de composés traces, dans les dépôts au cours de la pluie. J'ai également pu documenter l'évolution de la solubilité pour les espèces chimiques des dépôts et discuter des poids relatifs des mécanismes de lessivage dans- (*rainout*) et sous- (*washout*) le nuage. La variabilité des dépôts observée au cours d'un événement est au final aussi importante que celle observée entre événements de pluie.

Mots clés : Aérosols atmosphériques ; Dépôt humide ; Données pluriannuelles ; Suivi intraévènementiel ; Région sahélienne ; Milieu urbain ; Collecte séquentielle ; Composition chimique ; Phases dissoute & particulaire

Title: Experimental approaches for the study and characterization of wet deposition of atmospheric aerosols by precipitation

Abstract:

In the work conducted for my thesis, I studied atmospheric aerosols and their transfer from the atmosphere to the surface by precipitation. The main strategy I followed is based on the observation of wet deposition on different time scales, interannual on one hand and intra-event on the other. It also relies on their observation in environments marked in terms of aerosol load and composition, but also in terms of atmospheric dynamics and precipitation. Combining measurements on both atmospheric and wet deposition compositions allows to identify the characteristics of the deposition (intensity, composition, source and origin) and to explain the phenomena involved in the deposition. This requires the complete documentation of different parameters (aerosols, dynamics, rainfall, deposition) over the same periods of time, which is nevertheless complex to implement. The two axes of my work deal with distinct and complementary issues in the study of wet deposition.

The first focus has been on wet deposition in the Sahel, a semi-arid region where the scavenging of mineral dust from the atmosphere is a key process to constrain the atmospheric mass balance of these compounds. In this region marked by the presence of numerous convective systems controlling annual precipitation amounts, the question of the links between atmospheric dynamics and deposition was addressed. The long-term observation strategy implemented at stations in the Sahel as part of the INDAAF network, with a synergy of meteorological measurements, aerosol concentrations and deposition, has enabled the creation of a very complete database. From this multi-year dataset at Banizoumbou (Niger) and Cinzana (Mali) stations from 2007 and 2015, the identification of cold pools phenomena from surface meteorological data and their link with mineral dust deposition are discussed. Washout ratios have been calculated for cold pool events and vary over several orders of magnitude depending on the dilution effect which differs according to the levels of atmospheric aerosol concentrations. The most convective events associated with high concentrations have a less scattered range of values (319 – 766) that does not depend on the amount of precipitation.

The second axis focused on the intra-event study of wet deposition in urban areas for various rainfall situations, aerosol concentration and composition. The question is: what can we learn from the monitoring of deposition during a rain event? To answer this, I first participated in the development of a collector allowing me to collect wet deposition in successive fractions during the rain event. Complemented by a set of co-located measurements on aerosols and atmospheric dynamics acquired in the field for 8 study cases, the chemical analyses of dissolved and particulate deposition allowed me to discuss both the origin of the aerosols and processes involved. I was able to quantify the decay of concentrations, even of trace compounds, in the deposits during rainfall. I was also able to document the evolution of solubility for chemical species in the deposition and discuss the relative contribution of the rainout and washout mechanisms. The variability of deposition observed during an event is actually as significant as that observed between rain events.

Keywords: Atmospheric aerosols ; Wet deposition ; Multiannual dataset ; Intra event study ; Sahelian band ; Urban environment ; Sequential sampling ; Chemical composition ; Dissolved and particulate phases

Remerciements

Merci aux membres du jury, les rapporteurs Nikolaos Mihalopoulos et Yelva Roustan, les examinatrices et examinateur Marie Pierre Turpault, Corinne Galy-Lacaux et Yves Balkanski, ainsi que la présidente Karine Desboeufs d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'avoir pris le temps d'évaluer mon travail.

Merci à l'Institut des Régions Arides de Médenine de nous avoir accueillis chaleureusement pour notre campagne de prélèvement et pour le soutien technique et logistique sur place.

Merci à Benoit Laurent, directeur de cette thèse. Merci pour ton suivi de près comme de loin depuis ce cours de chimie de l'environnement en licence et de m'avoir donné envie d'arriver jusqu'ici. Merci également pour ces 3 dernières années, d'avoir attendu 1 mois la pluie en Tunisie, d'avoir passé des jours et des nuits à attendre la pluie en France, durant une année de sécheresse... Merci pour toutes les nuits blanches que tu as consacrées à cette thèse. Ce travail n'aurait pas été le même sans ta bonne humeur.

Merci à Yelva Roustan et Laurent Deguillaume pour les échanges intéressants lors des comités de suivi de thèse.

Merci à tous les membres du projet DATSHA, Anaïs, Edouard, Florian, Franck, Gael, Pascal, Servanne, Sylvain... le "pluvio" n'a toujours pas été baptisé, mais on y serait encore sans vous. Merci pour tout le temps que l'on a perdu à monter et démonter le collecteur sur un sol pas droit, merci pour ces visios hebdomadaires quand on ne pouvait pas faire autrement et merci pour le SAV depuis la France.

Merci Servanne, merci Gael pour les analyses SFX, mais surtout pour tout le soutien moral que vous m'avez apporté et pour toutes ces heures, que dis-je toutes ces semaines que nous avons passés à laver, tremper et rincer ses flacons sans cesse.

Merci à Olivier pour toutes les analyses chromatos.

Merci aux membres de l'équipe modélisation, ainsi qu'à Adriana et Richard pour l'ambiance quotidienne que vous apportez. Richard, je vais peut-être enfin avoir le temps de jouer à Zelda, qui sait ?

Merci Béatrice, merci Christel, merci Jean Louis et merci Gilles B pour le café, toutes ces discussions sur le pas de vos portes, votre soutien moral, et en règle général pour tous vos conseils qui n'ont eu cesse d'améliorer ce travail, merci encore.

Merci à l'équipe de PRG, Aline, Benoit, Christophe, Karine et Vincent, faire les enseignements avec vous est un réel plaisir.

Merci Taos, Élie, Katia, Naïla, Antonin, Inès, Matthieu, Nicolas, Charlotte, Mathilde, Camilo, François, Francesco, Ludovico et tous ceux que j'oublie, que ce soit pour les pauses déjeuner, les pauses café...

Merci Taos pour le soutien moral, pour ton aide, pour toutes ces discussions et surtout pour toutes ces heures à m'écouter me plaindre. Ces quatre années au laboratoire n'auraient pas été les mêmes sans toi.

Merci à mes amis pour leur présence depuis toutes ces années.

Merci à mes parents, mon frère et ma belle-sœur pour leur soutien. Je n'en serai pas là où j'en suis sans vous.

Et enfin j'aimerais profiter de ces dernières lignes pour exprimer toute ma reconnaissance à celle avec qui je partage ma vie et pour ces années passées à ses côtés. Merci Ambre.

Liste des principales abréviations

ACSM	Aerosol Chemical Speciation Monitor
ACTRIS	Aerosol Cloud and Trace Gases Infrastructure Research
AeroCom	AEROSol Comparisons between Observations and Models
AERONET	Aerosol Robotic Network
AOD	Aerosol Optical Depth, ou épaisseur optique des aérosols
CALIOP	Cloud-Aerosol Lidar with Orthogonal Polarization
CAO	Cyprus Atmospheric Observatory
CaPMoN	Canadian Air and Precipitation Monitoring Network
CCN	Noyau de condensation
CI	Chromatographie ionique
CNRS	Centre Nationale de Recherche Scientifique
COV	Composé Organique Volatile
CP	Cold Pool, Goutte froide
CTM	Modèle de chimie-transport
DATSHA	Etudes des Dépôts ATmosphériques Secs et Humides d'Aérosols désertiques
EANET	The Acid Deposition Monitoring Network in East Asia
EEA	European Environmental Agency, Agence Européenne de l'Environnement
EMEP	European Monitoring and Evaluation Programme
ENEA	Agence nationale italienne pour les nouvelles technologies, l'énergie et le développement économique durable
EUP	Eau ultra pure
GAW	Global Atmospheric Watch
GFS	Global Forecast System
GIEC	Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat
HFL	Hotte à Flux Laminaire
HYSPPLIT	Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory
IASI	Interféromètre Atmosphérique de Sondage Infrarouge
ICP – AES	Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif
IN	Noyau glaçogène
INDAAF	International Network to study Deposition and Atmospheric chemistry in Africa
ISO	Organisation internationale de normalisation
LCSQA	Laboratoire centrale de surveillance de la qualité de l'air
LD	limite de détection
LEFE – CHAT	Les Enveloppes Fluides et Environnement – Chimie Atmosphérique
LIDAR	Light Detection And Ranging
LQ	Limite de quantification
MCS	Systèmes convectifs de méso-échelle
MERA	Mesure et d'Evaluation en zone Rurale de la pollution Atmosphérique à longue distance

MMD	Diamètre médian de la masse
MSG-SEVIRI	Meteosat Second Generation - Spinning Enhanced Visible and InfraRed Imager
MODIS	Moderate Resolution Imaging Spectrometer
MONARCH	Multiscale Online Nonhydrostatic Atmosphere Chemistry
NADP	National Atmospheric Deposition Program
NCP	Non Cold Pool
OMI	Ozone Monitoring Instrument
OMM / WMO	Organisation mondiale de la météorologie
OPGC	Observatoire de physique du globe de Clermont-Ferrand
OSU	Observatoire des Science de l'Univers
PILS-IC	Particle-Into-Liquid-Sampler coupled to an Ion Chromatograph
PM	Particulate Matter
PM₁	Particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur à 1 µm
PM₁₀	Particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur à 10 µm.
PM_{2,5}	Particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 µm.
PM_{2,5-10}	Particules ayant un diamètre aérodynamique compris entre 2,5 et 10 µm
PMMA	Poly méthacrylate de méthyle acrylique
PP	Polypropylène
PRAMMICS	Plateforme Régionale d'Analyse Multi-Milieus des Micro-Contaminants
PSD	Particle Size Distribution
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
RENECOFOR	Réseau national de suivi à long terme des écosystèmes forestiers
SFX	Spectrométrie à fluorescence X
SIRTA	Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique
SOA ou AOS	Aérosols organiques secondaires
TEOM	Tapered Element Oscillating Microbalance
TRMM	Tropical Rainfall Measuring Mission Precipitation Radar
TSP	Total Suspended Particles
VIIRS	Visible Infrared Imaging Radiometer Suite
W	Washout
WR	Ratio de lessivage

Liste des annotations

Symbole	Signification	Unité
ΔC	Efficacité de lessivage	%
ρ_p	Masse volumique de la particule	kg m^{-3}
ρ_w	Masse volumique de l'eau	kg m^{-3}
μ_a	Viscosité de l'air	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
μ_w	Viscosité de l'eau	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
C_{air}	Concentration dans l'air	$\mu\text{g m}^{-3}$
C_{pluie}	Concentration dans la pluie	$\text{mg L}^{-1} / \mu\text{g L}^{-1}$
D_g	Diamètre de la goutte	mm
d_p	Diamètre de la particule	μm
E	Efficacité de collecte	-
F_{humide}	Flux de dépôt humide	g m^{-2}
F_{sec}	Flux de dépôt sec	g m^{-2}
$N(D_g)$	Distribution granulométrique des gouttes	-
$n(d_p)$	Nombre de particule de diamètre d_p	-
Pr	Nombre de Prandtl	-
Q_g	Charge de la goutte	C
Q_p	Quantité de précipitation	mm
Q_p	Quantité de précipitation	mm
R	Intensité de précipitation	mm h^{-1}
R_a	Résistance aérodynamique	s m^{-1}
R_b	Résistance dite quasi-laminaire	s m^{-1}
Re	Nombre de Reynolds	-
Sc	Nombre de Schmidt	-
T_a	Température de l'air	K
T_s	Température de surface de la goutte	K
$V_{\text{dépôt}}$	Vitesse de dépôt	m s^{-1}
V_g	Vitesse de chute de la goutte	m s^{-1}
V_p	Vitesse de chute de la particule	m s^{-1}
$V_{\text{séd}}$	Vitesse de sédimentation	m s^{-1}
Λ	Coefficient de lessivage	s^{-1}

Table des matières

Remerciements.....	iv
Liste des principales abréviations	v
Liste des annotations.....	vii
Table des matières	viii
Liste des figures.....	x
Liste des tableaux.....	xvi
Introduction.....	1
1. Dépôts humides des aérosols atmosphériques : processus et variabilité.....	16
1.1. Processus des dépôts d'aérosols atmosphériques	16
1.1.1. Dépôt par voie sèche.....	16
1.1.2. Dépôt par voie humide.....	17
1.2. Efficacité, coefficient et ratio de lessivage.....	22
1.2.1. Efficacité de lessivage	22
1.2.2. Efficacité de collecte et coefficient de lessivage.....	23
1.2.3. Ratio de lessivage	26
1.3. Variabilité des flux de dépôts humides et de leurs compositions.....	31
1.3.1. Variations des émissions et concentrations atmosphériques en aérosols.....	31
1.3.2. Variabilité des dépôts humides en masse et en composition	36
1.4. Variation intraévènementielle et évolution temporelle des dépôts.....	43
1.4.1. Évolution des concentrations observées dans les mesures de dépôts humides	44
1.4.2. Détermination de la contribution des mécanismes de lessivage	45
1.5. Points clés sur l'étude des retombées atmosphériques par les précipitations	47
2. Approches suivies pour étudier les dépôts humides	49
2.1. Stratégie générale et cadres programmatiques	49
2.2. Considérations sur la collecte des dépôts humides.....	51
2.3. Stratégie d'étude des dépôts humides au Sahel à partir de mesures pluriannuelles	57
2.3.1. Le Sahel, zone d'étude pour les dépôts humides de poussières minérales	57
2.3.2. Description des sites et des données acquises sur le long terme	58
2.3.3. Méthode de classification des événements de pluie et de dépôt humide	60
2.3.4. Conditions d'utilisation des ratios de lessivage	61
2.4. Stratégie d'étude des dépôts humides par collecte séquentielle en milieu urbain	63
2.4.1. Choix de l'approche séquentielle en milieu urbain	63
2.4.2. Développement d'un collecteur séquentiel de dépôts humides.....	64
2.4.3. Mesures colocalisées de paramètres météorologiques et d'aérosols.....	70
2.4.4. Protocoles de lavage et conditionnement des échantillons pour l'analyse d'éléments traces et d'espèces majeures	75
2.4.5. Méthodes d'analyse : Des flux massiques à la composition chimique du particulaire et du dissout	79

2.4.6. Tests et validation de la collecte séquentielle	83
2.5. Synthèse des principaux éléments	87
3. Étude pluriannuelle des flux de dépôts humides de poussières minérales au Sahel	88
3.1. Résultats et discussions	88
3.1.1. Suivi pluriannuel des événements de dépôt humide au Sahel	88
3.1.2. Phénomène de cold pool et événements de dépôt humide au Sahel	92
3.1.3. Ratio de lessivage de poussières minérales par les cold pools.....	96
3.2. Conclusion.....	100
4. Étude de la variabilité intraévènementielle des retombées atmosphériques en milieu urbain par prélèvement séquentiel.....	102
4.1. Présentation des cas d'études et de leurs conditions météorologiques.....	102
4.2. Mesures d'aérosols atmosphériques en amont et pendant les pluies collectées.....	111
4.2.1. Suivi temporel des concentrations en aérosols atmosphériques.....	111
4.2.2. Efficacité de lessivage et coefficient de lessivage	115
4.2.3. Composition chimique des aérosols prélevés sur filtres.....	117
4.3. Concentration massique, composition chimique moyenne des pluies étudiées.....	118
4.4. Évolution intraévènementielle et ratio de lessivage.....	123
4.4.1. Concentrations initiales vs concentrations finales	123
4.4.2. Discussion des évolutions des concentrations au cours des pluies.....	128
4.4.3. Ratio de lessivage au cours des pluies	131
4.5. Espèces majeures et traces : répartition phases particulaire-dissoute et solubilité.....	132
4.6. Détermination des contributions washout et rainout.....	139
4.7. Apport de la collecte séquentielle et des mesures colocalisées	145
Conclusion générale et perspectives	147
Références	154
Annexes.....	178
A. Ratio de lessivage	179
B. Wet Deposition Fluxes of Mineral Dust and Their Relation With Cold Pools in the Central Sahel	181
C. Automatic sequential rain sampling to study atmospheric particulate and dissolved wet deposition	192
D. Vitesse et directions de vents des pluies échantillonnées	221
E. Composition chimique moyenne des précipitations.....	222
F. Evolutions des concentrations massiques au cours de la pluie	225
G. Evolution des concentrations des phases dissoute et particulaire au cours de la pluie	230
H. Evolution de la solubilité avec le pH.....	233

Liste des figures

Figure 0.1. Représentation des modes de distribution granulométrique en nombre (figure du haut) et en volume (figure du bas) des aérosols atmosphériques. Figure 8.10 extraite de Seinfeld & Pandis (2016)....	4
Figure 0.2. Distributions granulométriques typiques en nombre et images par microscopie électronique à balayage de sels marins (a : Seinfeld & Pandis, 2016 et b : Moretti <i>et al.</i> , 2020), de poussières minérales (c : Weinzierl <i>et al.</i> , 2009 et d : Moretti <i>et al.</i> , 2020) et de suies (e : Rose <i>et al.</i> , 2006 et d : Moretti <i>et al.</i> , 2020).	5
Figure 0.3. Distribution granulométrique en volume de poussières minérales au niveau de la mer pour différentes distances du Sahara (Schütz <i>et al.</i> , 1981). Les traits pleins correspondent à des mesures <i>in situ</i> tandis que les traits pointillés correspondent à des résultats de modèles numériques.....	8
Figure 0.4. Distribution globale annuelle pour l'année 2010 des émissions (a et e), des AOD (b et f), des dépôts secs (c et g) et des dépôts humides (d et h) médians pour les poussières minérales (a, b, c) et les sulfates (d, e, f) des modèles de la phase III de l'exercice AEROCOM 2019 (Gliß <i>et al.</i> , 2021). Les figures et les modèles utilisés peuvent être retrouvés à partir de l'interface web dédiée ⁵	12
Figure 0.5. Dépôts secs et humides de poussières minérales simulés par différents modèles globaux (en Mt an ⁻¹). L'expérience A montre les simulations effectuées dans les conditions nominales pour chaque modèle. L'expérience B montre les résultats des simulations effectuées par les mêmes modèles, mais forcées avec des émissions de poussières, une distribution de taille et une hauteur d'injection identiques (d'après la base de données AeroCom). Les flèches et les chiffres associés indiquent le rapport entre les valeurs les plus basses et les plus élevées simulées par les modèles pour chaque paramètre (Bergametti et Forêt, 2014).	14
Figure 1.1. Représentation schématique des différents mécanismes intervenant dans le dépôt humide (Staehelin <i>et al.</i> , 1993).....	18
Figure 1.2. Processus physiques intervenant dans le lessivage par nucléation. L'abscisse représente le spectre de taille des gouttelettes. L'ordonnée représente la masse de soluté, qui augmente avec la taille de la particule Figure 17.20 extraite de Seinfeld & Pandis (2016).	19
Figure 1.3. Processus dominant l'efficacité de collecte en fonction du diamètre de l'aérosol (μm) et de la goutte de pluie (μm). Rc correspond à la capture arrière, Es à la charge électrique, Df à la diffusiphorèse, Th à est la thermophorèse, Im à l'impaction inertielle, In à l'interception et Br à la diffusion brownienne. Les lignes pointillées montrent les contours à espacement logarithmique de l'efficacité totale de la collecte. Figure extraite de Jones <i>et al.</i> (2022).	25
Figure 1.4. Coefficients de lessivage en fonction du diamètre de l'aérosol calculés à partir de dix paramétrages théoriques et de deux paramétrisations empiriques et tirées de mesures disponibles pour des intensités de pluie de (a) $R = 1 \text{ mm h}^{-1}$, (b) $R = 5 \text{ mm h}^{-1}$, et (c) $R = 10 \text{ mm h}^{-1}$. La paramétrisation de Laakso <i>et al.</i> (2003) n'est valable que pour les particules dont le diamètre est compris entre 0,01 et 0,5 μm . Figure extraite de Wang <i>et al.</i> (2010).....	26
Figure 1.5. Compilation de ratios de lessivage (WR) d'espèces ioniques et élémentaires issu de la littérature. La médiane, les 25e à 75e percentiles (boîte) et les 10e à 90e percentiles sont représentés. Voir la liste des études en Annexe A.....	28
Figure 1.6. Évolution des ratios de lessivage (W) avec le diamètre médian de la masse des aérosols (MMD). Figure extraite de Jaffrezo & Colin (1988).....	29
Figure 1.7. (a) Panaches de poussières minérales en provenance de l'Afrique au-dessus de l'océan atlantique (5 juin 2022) ; (b) Panache de poussières minérales en provenance du nord de l'Afrique qui a traversé la Méditerranée jusqu'en Europe occidentale (15 mars 2022). Les images ont été acquises à l'aide du radiomètre imageur dans l'infrarouge visible (VIIRS) à bord de l'engin spatial NOAA-20. Images de NASA's Earth Observatory.	32
Figure 1.8. Concentrations moyennes journalières (cercle noir), médianes (cercle ouvert) et moyennes glissantes sur 30 jours de la moyenne journalière (ligne grise) à Banizoumbou (Niger) entre janvier 2006 et	

décembre 2008. Figure extraite de Marticorena *et al.* (2010). L'axe des ordonnées est en échelle logarithmique. 33

Figure 1.9. Variations diurnes hebdomadaires moyennes des concentrations de carbone élémentaire issu de la combustion de biomasse (eBC_{wb}) et de la combustion d'énergie fossile (eBC_f) à la station de fond urbaine de Poitiers pendant la saison hivernale (2017-2018). Figure extraite de Favez *et al.* (2021). 33

Figure 1.10. Concentrations massiques (représentées par des boxplots et exprimées en $\mu\text{g m}^{-3}$) de sept composants majeurs des aérosols pour les particules de diamètre inférieur à 10 μm , pour différentes régions et provenant de divers sites ruraux et urbains disposant d'au moins une année entière de données. La médiane, les 25^e à 75^e percentiles (boîte) et les 10^e à 90^e percentiles sont représentés. La densité des sites utilisés dans cette étude varie pour chaque zone. Les données de l'Atlantique Nord et de l'océan Indien correspondent à des mesures provenant de sites uniques (Mace Head et l'île Amsterdam, respectivement). Par souci de cohérence, la masse de l'aérosol organique a été convertie en celle du carbone organique (OC) (facteur de conversion fourni dans chaque étude). Figure extraite du 5^e rapport du GIEC (Figure 7.13, Boucher *et al.*, 2014). La liste des références est présentée dans Boucher *et al.* (2014). 35

Figure 1.11. Flux mensuels de dépôts totaux (noir) et humides (gris) de 2006 à 2012 à Cinzana (Mali). Figure extraite de Marticorena *et al.* (2017). 37

Figure 1.12. Flux de dépôts annuels ($\text{g m}^{-2} \text{an}^{-1}$) de dépôts de poussières minérales mesurés dans le monde. (*) Mesures via des pièges à sédiments marins. Compilation de données issues de la littérature 38

Figure 1.13. Variation mensuelle de la composition chimique moyenne (VWM) des précipitations (anions, cations) associée à l'évolution de la hauteur mensuelle des précipitations sur la période étudiée (septembre 1996 – avril 2000). Figure extraite de Sigha-Nkamdjou *et al.* (2003). 39

Figure 1.14. Évolution des concentrations en ions, du pH et de la conductivité de pluies collectées entre le 11 et le 14 février 2017. Figure extraite de Oduber *et al.* (2020). 40

Figure 1.15. Facteur d'enrichissement (EF, a) et solubilité (% , b) du phosphore (P) et des métaux traces ordonnés par EF croissant dans les deux échantillons d'eau de pluie. Figure extraite de Desboeufs *et al.* (2022). 41

Figure 1.16. Contribution des ions dans la composition ionique totale des précipitations (le nombre au centre de chaque barre en $\mu\text{eq L}^{-1}$) sur certains sites représentatifs des différentes régions du globe. Les sections blanches dans les barres représentent les différences calculées entre les anions totaux et les cations totaux typiquement supposés être des carbonates non mesurés. Les sites représentés par des cercles noirs montrent la composition ionique moyenne sur trois ans (2005-2007) sans données mesurées sur les acides organiques et le bicarbonate ; les cercles roses montrent les valeurs de 2005-2007 qui incluent des données mesurées sur les acides organiques et le bicarbonate ; les triangles rouges montrent des données en dehors de la période 2005-2007. Figure extraite de Vet *et al.* (2014). 42

Figure 1.17. Schéma conceptuel de l'évolution des concentrations élémentaire au cours d'un évènement de pluie. Adapté de la figure 46 de Lindberg *et al.* (1979). 43

Figure 2.1. (a) et (b) Collecteurs de dépôt humide utilisés dans le cadre du réseau INDAAF. (a) Collecteur de dépôt sec et humide automatique MTX ARS 1010 (MTX Italia SPA, Modane, Italie) pour l'étude des flux de dépôt insoluble (Marticorena *et al.*, 2017). (b) Collecteur de dépôt humide pour l'étude de la composition chimique des précipitations (Yoboué *et al.*, 2005 ; Galy-Lacaux *et al.*, 2009 ; Akpo *et al.*, 2015). Les rectangles blancs montrent le capteur d'humidité disposé pour l'ouverture automatique des couvercles des collecteurs ; (c) Collecteur de dépôt humide utilisé pour le suivi des retombées atmosphériques de la station de Finokalia en Crète (*e.g.*, Theodosi *et al.*, 2010 ; Violaki *et al.*, 2018) ; (d) Prélèvement de dépôt humide et filtration en ligne lors de campagne de prélèvement en mer (Desboeufs *et al.*, 2022). 52

Figure 2.2. Schémas de collecteurs séquentiels (a) utilisant le principe d'écoulement gravitationnel pour le remplissage successif des différentes fractions (Kennedy *et al.*, 1979) et (b) utilisant un système de carrousel pour séquencer les fractions automatiquement sans que ces dernières soient en contact (Coscio *et al.*, 1982). 53

Figure 2.3. Stations INDAAF de mesures et de suivi des poussières désertiques de Cinzana (Mali) et Banizoumbou (Niger) (adapté de Marticorena *et al.* (2017). 59

Figure 2.4. Schéma conceptuel illustrant la distinction de deux évènements pluvieux distincts.....	60
Figure 2.5. (a) Schéma représentant du collecteur séquentiel, (b) photo de l'intérieur du collecteur.	66
Figure 2.6. Schéma du système de distribution.....	67
Figure 2.7. Description des actions de l'unité de contrôle permettant la collecte en plusieurs fractions de pluie.	69
Figure 2.8. Schéma illustrant le principe de la mesure du disdromètre.....	70
Figure 2.9. Exemple de résultats de mesures disdrométriques pour la pluie du 13 avril 2022, à Créteil, France.	71
Figure 2.10. Exemple de résultat de mesures célométriques obtenues le 29 mars 2022 à Créteil, France.	72
Figure 2.11. Dispositif expérimental installé sur la station qualité de l'air du LISA, sur le toit de l'Université Paris-Est-Créteil. (a) collecteur séquentiel de dépôt humide, (b) tête de prélèvement pour la collecte de particules sur filtres, (c) tête de prélèvement du Fidas, (d) célomètre et (e) disdromètre. Ce dispositif est complété par une station météorologique (pluviométrie, direction et vitesse de vent, T°, HR) non montrée ici.....	74
Figure 2.12. Illustration du travail dans la salle propre du LISA à l'Université Paris Cité.....	75
Figure 2.13. Schéma du conditionnement des échantillons de précipitation avant les analyses chimiques.	78
Figure 2.14. Chromatographie ionique de la plateforme PRAMMICS à l'Université Paris-Est Créteil. De gauche à droite se trouve l'ordinateur, la colonne pour l'analyse des cations, un échantillonneur automatique, la colonne pour l'analyse des anions.....	80
Figure 2.15. Spectromètre d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP –AES) à l'Université Paris Cité. À droite se trouve la HFL de norme ISO 1 où sont positionnés le passeur et les échantillons à analyser.....	82
Figure 2.16. Spectromètre à fluorescence X de la plateforme PRAMMICS à l'Université Paris-Est Créteil.	82
Figure 2.17. Quantité de pluie accumulée par le collecteur séquentiel et mesurée par le pluviomètre et le disdromètre en fonction du temps pour 8 pluies étudiées sur le site de mesure du LISA à Créteil.....	85
Figure 2.18. Évolution des concentrations de l'eau de rinçage ($\mu\text{g L}^{-1}$) en fonction du volume de rinçage (mL).	86
Figure 3.1. Variabilité interannuelle des concentrations atmosphériques moyennes mensuelles en PM_{10} ($\mu\text{g m}^{-3}$), du nombre d'évènements pluvieux moyen, du cumul de précipitation mensuel (mm) ainsi que du flux de dépôts humides à (a) Banizoumbou et à (b) Cinzana, entre 2007 et 2015.	89
Figure 3.2. Variabilité saisonnière des concentrations atmosphériques moyennes mensuelles en PM_{10} ($\mu\text{g m}^{-3}$), du nombre d'évènements pluvieux moyen, du cumul de précipitation mensuel moyen (mm) ainsi que du flux de dépôts humides moyens à (a) Banizoumbou et à (b) Cinzana, entre 2007 et 2015. Les barres d'incertitudes correspondent à l'écart-type des données.	90
Figure 3.3. Boxplots représentant les occurrences d'évènement de dépôts pour (a) Banizoumbou et (b) Cinzana au cours de l'année classés en fonction de leur flux de dépôts (F en g m^{-2}) : faible $F < 0,5 \text{ g m}^{-2}$, modéré $0,5 \text{ g m}^{-2} < F < 5 \text{ g m}^{-2}$ et intenses $F > 5 \text{ g m}^{-2}$	91
Figure 3.4. Température moyenne de surface, vitesse du vent, intensité des précipitations et concentration en PM_{10} des situations météorologiques identifiées sur deux sites, à gauche Banizoumbou (216 CP et 60 NCP) et à droite Cinzana (377 CP et 110 NCP). Les évènements associés à une goutte froide (CP) et non associés avec une goutte froide (NCP) sont représentés en rouge et en bleu, respectivement. Les lignes pleines correspondent à l'axe de gauche et les lignes pointillées à l'axe de droite. t_0 correspond au début de la pluie. Attention, l'axe des ordonnées de la température ne commence pas à 0.	93
Figure 3.5. Évolutions des concentrations atmosphériques en PM_{10} (représentées par des boxplots et exprimées en %) suite au passage d'un CP pour différentes classes d'intensités de précipitations (a) $R < 10 \text{ mm h}^{-1}$ et (b) $R > 10 \text{ mm h}^{-1}$, quantités de précipitations (Q_p , en mm) et de concentration en PM_{10} (en μg	

m⁻³). La médiane, les 25e à 75e percentiles (boîte) et les 10e à 90e percentiles sont représentés. Le nombre n correspond au nombre de CP correspondant à la classe associée. Il n'y a pas de CP associés à des intensités de précipitations supérieures à 10 mm h⁻¹ et des quantités de précipitation inférieures à 1 mm.94

Figure 3.6. Concentration des particules dans la pluie (C_{pluie} , mg L⁻¹) en fonction de la concentration de PM₁₀ en surface (C_{air} , µg m⁻³) pour les événements associés à une goutte froide (CP) sur les deux sites pour, (a) CP avec $R < 10 \text{ mm h}^{-1}$ (n = 139) et (b) CP avec $R \geq 10 \text{ mm h}^{-1}$ (n = 95). 97

Figure 3.7. Ratio de lessivage (WR) en fonction de la quantité de précipitation (Q_p , mm) sur les deux sites pour, (a) CP avec $R < 10 \text{ mm h}^{-1}$ et (b) CP avec $R \geq 10 \text{ mm h}^{-1}$ et au regard de deux régimes de concentrations : en bleu, $C_{\text{air}} < 100 \text{ µg m}^{-3}$ et en rouge, $C_{\text{air}} \geq 100 \text{ µg m}^{-3}$ 98

Figure 4.1. Cumul de précipitation journalier (mm) durant les phases de déploiement du collecteur (juillet 2021 pour phase de test, puis campagne de mesures de février à avril 2022). Les événements échantillonnés sont indiqués par les flèches sur la figure. Attention, notez le saut temporel entre début août 2021 et février 2022. 103

Figure 4.2. Évolution des intensités de précipitation (mm h⁻¹) durant les événements pluvieux collectés. Les intensités de précipitations ont été mesurées à l'aide du disdromètre, exceptées pour R1 où les intensités représentées sont celles mesurées à l'aide du collecteur. 104

Figure 4.3. Évolution des vitesses de chute (m s⁻¹) et du nombre de gouttes (ND_g) en fonction de leur diamètre (mm) durant les événements pluvieux collectés mesurés à l'aide du disdromètre, exceptés pour R1 où le disdromètre n'était pas en fonctionnement. 106

Figure 4.4. Évolution temporelle de l'intensité du signal mesuré par le céломètre en fonction du temps (h) et de l'altitude (m) pour les événements pluvieux collectés. Les carrés bleu et blanc représentent la base de la couche nuageuse, les carrés noir et bleu ciel matérialisent la hauteur de la couche limite et l'échelle de couleur correspond à un proxy de la charge atmosphérique en aérosol. Les traits jaune orangé intense à rouges correspondent aux gouttes de pluie précipitantes. (a) R2 ; (b) R3 et R4 ; (c) R5 ; (d) R6 ; (e) R7 et (f) R8. 107

Figure 4.5. Rétrotrajectoires HYSPLIT 48 h et 120 h des masses d'air de surface et au niveau de la base des nuages pour les événements pluvieux collectés. (a) R1 ; (b) R2 ; (c) R3 ; (d) R4 ; (e) R5 ; (f et g) R6 ; (h) R7 et (i et j) R8. 109

Figure 4.6. (a) Concentrations moyenne des PM₁₀, PM_{2.5} et PM₁ (µg m⁻³) durant les phases de déploiement du collecteur (juillet 2021 pour test, février à mai 2022). Les événements échantillonnés sont indiqués par les flèches sur la figure. (b) Concentration horaire des PM₁₀ mesurées par les stations Airparif aux alentours du site d'étude. Attention, notez le saut temporel entre début août 2021 et février 2022. 111

Figure 4.7. Épaisseur optique distribuée par *WMO Barcelona Dust Regional Center* à l'aide du modèle MONARCH pour (a) le 29 mars 2022 et (b) le 13 avril 2022. (Pérez *et al.*, 2011 ; Klose *et al.*, 2021). 112

Figure 4.8. Évolution des concentrations de PM₁₀ (jaune), de PM_{2.5} (orange) et de PM₁ (gris) (µg m⁻³) mesurées à l'aide du Fidas entre le début et la fin de chaque pluie collectée. 114

Figure 4.9. Coefficients de lessivage (s⁻¹) en fonction du diamètre des particules obtenues à partir de mesures *in situ* par la mesure Fidas pour les 2 phases de décroissance marquée des concentrations de la pluie R2 (cas 1 entre 18h et 18h30 points bleus ; cas 2 entre 19h15 et 20h points rouges) et déterminés selon (a) la paramétrisation issue de Davenport & Peters (1978) (pointillés) et (b) selon la paramétrisation issue de Slinn (1983) avec les processus de thermophorèse (Th) et de diffusiophorèse (Df) issue de Davenport & Peters (1978) ainsi que l'électrophorèse (Es) issue d'Andronache (2004). 116

Figure 4.10. Composition chimique des aérosols atmosphériques (PM₁₀) prélevée sur filtres avant les événements R2, R3, R5 et R8. 118

Figure 4.11. (a) Concentration moyenne (wvm, ppb) des éléments mesurés de la phase particulaire et (b) contributions des espèces contribuant à chaque événement de pluie. 119

Figure 4.12. (a) Concentration moyenne (wvm, ppm) de la phase dissoute et (b) contributions des espèces contribuant à chaque événement de pluie. 121

Figure 4.13. Évolution des concentrations massiques (mg L⁻¹) en fonction de la quantité de précipitation (mm) de l'évènement R4. (a) Concentration massique de la phase particulaire par pesée, (b) concentration

massique des éléments mesurés par SFX de la phase particulaire (c) concentration massique et composition chimique de la phase dissoute par CI et ICP-AES, (d) évolution de l'intensité de précipitation (R , mm h^{-1}) ainsi que (e) la concentration de gouttes (par unité de volume collecté, L^{-1}) en fonction de la quantité de précipitation (mm)..... 124

Figure 4.14. Évolution des concentrations massiques (mg L^{-1}) en fonction de la quantité de précipitation (mm) de l'évènement R5. (a) Concentration massique de la phase particulaire par pesée, (b) concentration massique ($\mu\text{g L}^{-1}$) des éléments mesurés par SFX de la phase particulaire (c) concentration massique ($\mu\text{g L}^{-1}$) et composition chimique de la phase dissoute par CI et ICP-AES, (d) évolution de l'intensité de précipitation (R , mm h^{-1}) ainsi que (e) la concentration de gouttes (par unité de volume collecté, L^{-1}) en fonction de la quantité de précipitation (mm). 125

Figure 4.15. Évolution des concentrations massiques (mg L^{-1}) en fonction de la quantité de précipitation (mm) de l'évènement R6. (a) Concentration massique de la phase particulaire par pesée, (b) concentration massique des éléments mesurés par SFX de la phase particulaire (c) concentration massique et composition chimique de la phase dissoute par CI et ICP-AES, (d) évolution de l'intensité de précipitation (R , mm h^{-1}) ainsi que (e) la concentration de gouttes (par unité de volume collecté, L^{-1}) en fonction de la quantité de précipitation (mm)..... 127

Figure 4.16. Distribution granulométrique en volume (%) des gouttes pour les deux phases de la pluie R4 : Phase I entre 0,0 – 0,7 mm et phase II entre 0,7 – 2,2 mm. 130

Figure 4.17. Ratio de lessivage (WR) en fonction de (a) la quantité de précipitation (mm) et (b) de la concentration de gouttelettes ($N_G \text{L}^{-1}$) dans chaque fraction de pluie de chaque évènement. Pas de données disdrométriques durant R1, donc il n'apparait pas dans la figure (b)..... 132

Figure 4.18. Évolution des concentrations totales ($\mu\text{g L}^{-1}$) des éléments présents dans la pluie R4 ainsi que la répartition dans les phases dissoute et particulaire. Chaque barre correspond aux fractions de collecte : 0,00 – 0,10 mm, 0,10 – 0,23 mm, 0,23 – 0,39 mm, 0,39 – 0,68 mm, 0,68 – 0,99 mm, 0,99 – 1,46 mm, 1,46 – 1,87 mm, 1,87 – 2,21 mm, 2,21 – 3,14 mm et 3,14 – 4,42 mm. 133

Figure 4.19. Évolution des concentrations totales ($\mu\text{g L}^{-1}$) des éléments présents dans la pluie R5 ainsi que la répartition dans les phases dissoute et particulaire. Chaque barre correspond aux fractions de collecte : 0,00 – 0,10 mm, 0,10 – 0,16 mm, 0,16 – 0,24 mm, 0,24 – 0,32 mm, 0,32 – 0,44 mm, 0,44 – 0,52 mm, 0,52 – 0,59 mm, 0,59 – 0,70 mm, 0,70 – 0,77 mm, 0,77 – 0,84 mm et 0,84 – 0,90 mm. 134

Figure 4.20. Évolution de la solubilité (%) du calcium, du chlore, du sodium et du soufre en fonction du cumul de précipitation (en mm) pour (a) R1 à R4 « anthropiques », (b) R7 et R8 « anthropiques et minérales » et (c) R5 et R6 « sahariennes »..... 135

Figure 4.21. Évolution de la solubilité (%) de l'aluminium, du chrome, du fer, du silicium et du titane en fonction du cumul de précipitation (en mm) pour (a) R1 à R4 « anthropiques », (b) R7 et R8 « anthropiques et minérales » et (c) R5 et R6 « sahariennes ». 136

Figure 4.22. Évolution de la solubilité (%) du baryum, du potassium, du magnésium, du phosphore, du manganèse, du zinc et du strontium en fonction du cumul de précipitation (en mm) pour (a) R1 à R4 « anthropiques », (b) R7 et R8 « anthropiques et minérales » et (c) R5 et R6 « sahariennes ». 136

Figure 4.23. Évolution de la solubilité (%) du phosphore, du potassium et du magnésium en fonction du facteur d'enrichissement pour les « pluies anthropiques » en bleu, les « pluies anthropiques et minérales » en vert et les « pluies sahariennes » en orange. 137

Figure 4.24. Évolution de la solubilité (%) du zinc en fonction du pH de la pluie pour les données acquises dans ce travail, et les données de Losno et al. (1988), Lim et al. (1994) et Cheng et al. (1994). 138

Figure 4.25. Contributions moyennes (%) des mécanismes de dépôt humide des événements R1, R2, R4 et R8 en fonction de la quantité de précipitation (Q_p , en mm). Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type autour des contributions du washout et du rainout. 143

Figure 4.26. Contributions moyennes (%) des mécanismes de *washout* et *rainout* au dépôt humide des événements R2, R4 et R8 en fonction de la hauteur de la base du nuage (H_{nuage} , en m). Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type des contributions de l'évènement..... 144

Figure D.1. Roses des vents illustrant les vitesses et directions de vents pour les pluies échantillonnées.	221
Figure F.1. Evolution des concentrations massiques et de l'intensité de précipitation en fonction de la quantité de précipitation (mm) de R1. (a) Concentration massique de la phase particulaire (mg L^{-1}), (b) concentration massique des éléments mesurés par SFX de la phase particulaire ($\mu\text{g L}^{-1}$), (c) concentration massique et composition chimique de la phase dissoute ($\mu\text{g L}^{-1}$), (d) évolution de l'intensité de précipitation (R, mm h^{-1})	225
Figure F.2. Evolution des concentrations massiques, de l'intensité de précipitation et de la concentration de gouttes en fonction de la quantité de précipitation (mm) de R2. (a) Concentration massique de la phase particulaire (mg L^{-1}), (b) concentration massique des éléments mesurés par SFX de la phase particulaire ($\mu\text{g L}^{-1}$), (c) concentration massique et composition chimique de la phase dissoute ($\mu\text{g L}^{-1}$), (d) évolution de l'intensité de précipitation (R, mm h^{-1}) ainsi que (e) la concentration de gouttes (par unité de volume collecté, L^{-1})	226
Figure F.3. Idem F.2 pour R3	227
Figure F.4. Idem F.2 pour R7	228
Figure F.5. Idem F.2 pour R8	229
Figure G.1. Evolution des concentrations totales ($\mu\text{g L}^{-1}$) des éléments présents dans la pluie R1 ainsi que la répartition dans les phases dissoute et particulaire	230
Figure G.2. Evolution des concentrations totales ($\mu\text{g L}^{-1}$) des éléments des présents dans la pluie R2 ainsi que la répartition dans les phases dissoute et particulaire	230
Figure G.3. Evolution des concentrations totales ($\mu\text{g L}^{-1}$) des éléments présents dans la pluie R3 ainsi que la répartition dans les phases dissoute et particulaire	231
Figure G.4. Evolution des concentrations des éléments présents dans la pluie R6 ainsi que la répartition dans les phases dissoute et particulaire	231
Figure G.5. Evolution des concentrations des éléments présents dans la pluie R7 ainsi que la répartition dans les phases dissoute et particulaire	232
Figure G.6. Evolution des concentrations des éléments présents dans la pluie R8 ainsi que la répartition dans les phases dissoute et particulaire	232
Figure H.1 Evolution de la solubilité (%) du potassium (K), du magnésium (Mg), du manganèse (Mn) et du phosphore (P) en fonction du pH de la pluie. Comparaison avec les valeurs de solubilité obtenu par Losno (1989) dans des pluies prélevée en méditerranée (Corse)	233

Liste des tableaux

Tableau 0.1. Flux d'émissions (en Tg an ⁻¹), sources, taille, temps de vie et principaux éléments chimiques de différentes familles d'aérosols (d'après Boucher <i>et al.</i> , 2014).....	7
Tableau 1.1. Mécanismes de collecte et paramétrisations.....	21
Tableau 2.1. Informations techniques sur les précédentes études utilisant des préleveurs séquentiels de précipitation pour l'étude du dépôt humide. ^(*) Analyse du total (dissout + particulaire).	55
Tableau 2.2. Protocole de lavage en salle ISO-5 selon le temps de contact avec l'eau de pluie et l'usage	77
Tableau 2.3. Limites de quantification (LQ) et de détection (LD) de l'analyse par chromatographie ionique.	81
Tableau 2.4. Gammes des limites de détection des éléments analysés par (a) ICP (ppb) et par (b) SFX (µg cm ⁻²). Les limites de détection étant différentes lors de chaque session d'analyses, seules les gammes de valeurs obtenues sont reportées ici.....	83
Tableau 3.1. Quantités de précipitations annuelles (mm) et nombre d'événements, flux de dépôts humides (µg m ⁻² an ⁻¹) et nombre d'échantillons à Banizoumbou et Cinzana de 2007 à 2015. * Années avec des données météorologiques manquantes à Banizoumbou.....	90
Tableau 3.2. Contribution (%) des types d'événements pluvieux aux flux de précipitations et de dépôts humides annuels. * Années avec des données météorologiques manquantes à Banizoumbou. Les valeurs moyennes dans le texte ne prennent pas en compte ces années pour leur calcul. ^(A) les valeurs entre parenthèses correspondent aux valeurs pour lesquels les informations de dépôts, de concentrations atmosphériques et de paramètres météorologiques sont concomitantes.....	96
Tableau 4.1. Informations générales des cas d'études. ^(*) Si non précisée, la provenance des masses d'air à la surface et au niveau de la base du nuage est identique.	110
Tableau 4.2. Efficacité de lessivage des événements de pluie selon les différentes classes de taille. Une valeur négative indique une augmentation des concentrations entre le début et la fin de l'évènement...	115
Tableau 4.3. Facteur d'enrichissement (EF) des espèces mesurées dans les précipitations par rapport à la croute continentale supérieure. Les valeurs en gras indiquent un enrichissement de l'élément.	121
Tableau 4.4. Paramètres de la régression exponentielle de l'évolution des concentrations dissoutes et particulaires des événements : équation, R ² et n (nombre de fractions).	129
Tableau 4.5. Concentrations initiales des gouttelettes au sein du nuage ($C_{rainout}$), flux de dépôt humide dû au mécanisme de <i>rainout</i> ($F_{rainout}$) et contributions du <i>rainout</i> (R, %) au dépôt des espèces pour R1, R2, R4 et R8. Les valeurs en gras soulignent une contribution de <i>rainout</i> majoritaire.....	141
Tableau 4.6. Comparaison des contributions des processus de <i>washout</i> et de <i>rainout</i> au dépôt humide de sulfates, nitrates, d'ammonium et de calcium observés avec ceux reportés dans la littérature.....	142
Tableau A.1. Références utilisés pour la création de la Figure 1.5.....	179
Tableau E.1. Moyenne pondérée par le volume de chaque incrément (vwm), minimum et maximum du pH et des concentrations (µg L ⁻¹) des sulfates, phosphates, ammonium et nitrates dans chaque évènement de pluie.	222
Tableau E.2. Moyenne pondérée par le volume de chaque incrément (vwm), minimum et maximum des concentrations totales (µg L ⁻¹) ainsi que leur solubilité moyenne des éléments mesurés dans chaque évènement de pluie. ^(*) Élément non analysé dans la phase particulaire.	223

Introduction

Les études en sciences de l'atmosphère ont pour objectif d'observer et de comprendre les processus physico-chimiques et dynamiques contrôlant la composition des espèces présentes dans l'atmosphère et leurs évolutions. Les gaz, les aérosols, les hydrométéores et les nuages composent l'atmosphère (Seinfeld & Pandis, 2016). La complexité du système atmosphérique justifie la mise en place de stratégies d'études dédiées par « objets » atmosphériques et par processus. Dans le cadre de mon travail de thèse, je me suis intéressé aux aérosols atmosphériques et à leur transfert de l'atmosphère vers les surfaces terrestres par les précipitations.

En premier lieu, il me semble opportun de redonner quelques éléments de contexte sur le cycle atmosphérique des aérosols, depuis leurs émissions jusqu'à leurs dépôts. Les aérosols ont par ailleurs des impacts radiatifs, sanitaires et participent aux cycles biogéochimiques que j'expose, pour ensuite discuter les enjeux actuels de l'étude des aérosols et de leur dépôt.

Le cycle atmosphérique des aérosols : de leurs émissions à leurs dépôts

Les aérosols sont des particules solides ou liquides en suspension dans l'atmosphère. Les aérosols atmosphériques sont émis dans l'atmosphère par des processus naturels ou y sont rejetés par des activités humaines. Ils peuvent être émis directement dans l'atmosphère, il s'agit alors d'aérosols primaires. Ils peuvent, sinon, se former dans l'atmosphère suite à des transformations physico-chimiques, ces composés sont alors dits secondaires. La formation d'aérosols secondaires fait intervenir des précurseurs gazeux (carbonés, soufrés, azotés, etc.) et/ou des composés particulaires. Des processus physico-chimiques sont mis en jeu comme la nucléation, en d'autres termes la conversion d'une phase gaz en une phase liquide ou solide ; la condensation, où le transfert de la phase gaz vers la phase particulaire peut se faire soit par adsorption sur la surface d'une particule soit par absorption dans la phase liquide de l'aérosol ; et enfin la coagulation, où du fait de leur mouvement, plusieurs particules peuvent entrer en collision et devenir qu'une.

Les deux plus grandes sources d'aérosols en masse émis dans l'atmosphère sont d'origine naturelle : les embruns marins dont les émissions sont estimées entre 1 400 et 6 800 Tg an⁻¹ et les poussières minérales qui seraient comprises entre 1 000 et 4 000 Tg an⁻¹ (Huneeus *et al.*, 2011 ; Boucher *et al.*, 2014).

Les sels marins sont émis par l'évaporation des gouttelettes d'eau au niveau de la surface des océans, mais aussi par éclatement des bulles formées par les courants marins et les vagues déferlantes soumises à l'action des vents de surface (Blanchard & Woodcock, 1957 ; Lewis &

Schwartz, 2004). Les sels marins sont composés principalement d'éléments comme le chlore, le sodium et le soufre présents dans l'eau de mer.

Les poussières minérales sont émises par le phénomène d'érosion éolienne des surfaces arides et semi-arides (Bagnold, 1941 ; Pye, 1987). Ces émissions ont lieu uniquement lorsque la vitesse du vent de surface dépasse un seuil à partir duquel l'érosion éolienne se produit, ce dernier dépendant des caractéristiques du sol et de la surface (texture, rugosité, couverture végétale) et de conditions météorologiques (Bagnold, 1941 ; Marticorena & Bergametti, 1995 ; Shao & Lu, 2000). L'émission de poussières minérales est de ce fait un événement sporadique et pulsé, variable dans le temps et l'espace. Les concentrations atmosphériques en poussières minérales sont les plus importantes dans les zones d'émissions ou sous le vent des principaux déserts. Leur composition chimique et minéralogique dépend des minéraux qui constituent les sols émetteurs et des processus mis en jeu dans leur émission (e.g., Lafon *et al.*, 2006).

Issues de processus d'abrasions mécaniques, les distributions granulométriques des sels marins et des poussières minérales sont principalement composées de particules de diamètres supermicroniques ($d_p > 1\mu\text{m}$).

Parmi les sources naturelles d'aérosols, les cendres volcaniques sont émises sporadiquement dans l'atmosphère lors des éruptions volcaniques, mais également de manière plus régulière par des volcans continuellement en éruption (Mather *et al.*, 2003). Il s'agit dès lors de sources très localisées. Les cendres volcaniques sont composées principalement d'espèces soufrées primaires et secondaires, notamment des sulfates (SO_4^{2-}), et de métaux. Leur composition dépend de la composition chimique des roches, du magma ainsi que de la nature même du volcan, par exemple diffusif ou explosif (Hobbs *et al.*, 1991 ; Mather *et al.*, 2003). Les particules volcaniques présentent une distribution granulométrique multimodale, avec un mode grossier ($> 1\mu\text{m}$) pour les primaires et un mode plus fin ($< 1\mu\text{m}$) pour les secondaires (Mather *et al.*, 2003). Les flux annuels de cendres volcaniques sont de l'ordre de 20 Tg an^{-1} , tandis que les émissions de SO_2 dans la troposphère pouvant mener à la formation de sulfates sont de l'ordre de $3 - 25 \text{ Tg-S an}^{-1}$ (Halmer *et al.*, 2002 ; Mather *et al.*, 2003).

Les aérosols organiques primaires et secondaires peuvent avoir des sources naturelles comme anthropiques. Les particules biogéniques primaires ont été définies comme étant des particules solides en suspension dans l'air comprenant des micro-organismes, mais aussi des fragments d'organismes vivants (Macher, 1993). Les particules biogéniques ont des diamètres allant de la dizaine de nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres (Després *et al.*, 2012) : les virus ($0,01 < d_p < 0,5 \mu\text{m}$), les bactéries ($d_p > 0,4 \mu\text{m}$), les spores ($d_p > 1 \mu\text{m}$) et les pollens ($d_p > 10 \mu\text{m}$). Les aérosols organiques secondaires (AOS) sont issus de conversion chimique dans l'atmosphère à partir de gaz précurseurs qui peuvent avoir une origine naturelle (par exemple des composés

organiques volatils biogéniques comme l'isoprène), ou anthropique (comme des composés aromatiques des gaz à échappement) (Carlton *et al.*, 2009 ; Hoyle *et al.*, 2011). Les aérosols organiques secondaires issus de conversions physico-chimiques ont majoritairement une taille comprise entre 0,1 et 1 μm , mais peuvent également correspondre à des aérosols plus fins ($< 0,1 \mu\text{m}$) (Long *et al.*, 2014).

Les particules anthropiques ont une composante primaire et une autre secondaire. Les particules primaires sont principalement issues de combustions de bois, fiouls, et charbon et sont composées de carbone organique et élémentaire, comme les suies, et de métaux. Elles sont également générées par des processus mécaniques, comme les particules de freinage ou remise en suspension dans l'air par des dynamiques à la surface. Leurs distributions granulométriques dépendent des processus d'émissions. En effet, les processus de combustion émettent des particules plutôt fines, entre 0,01 et 0,1 μm à l'émission comme les suies, mais dont la taille peut aussi augmenter après vieillissement dans l'atmosphère (Rose *et al.*, 2006), tandis que les processus mécaniques sont à l'origine d'émissions de particules grossières, de l'ordre du micromètre quelques dizaines de micromètres (Iijima *et al.*, 2007 ; Thorpe & Harrison, 2008 ; Bukowiecki *et al.*, 2009 ; Pant & Harrison, 2013). D'autres activités humaines, par exemple, l'industrie, l'agriculture ou le transport routier, sont responsables de l'émission de gaz précurseurs comme SO_2 , NH_3 , NO_x , menant à la formation des aérosols secondaires SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- . Les aérosols secondaires ont des tailles généralement comprises entre 0,1 et 1 μm et, dans une moindre mesure, inférieures à 0,1 μm .

En fonction de leur provenance et des processus impliqués dans leur émission ou leur formation, les propriétés intrinsèques des aérosols comme leur taille et leur composition chimique diffèrent. Alors que des phénomènes d'abrasion mécanique émettent dans l'atmosphère des aérosols jusqu'à des tailles supérieures à plusieurs dizaines de micromètres, les aérosols secondaires et ceux issus de processus de combustion libèrent majoritairement des aérosols plus fins de tailles submicroniques. Lorsque l'on compile ces informations, le spectre granulométrique des particules atmosphériques s'étend donc sur plusieurs ordres de grandeur représentés sur la Figure 0.1, allant du mode de nucléation ($< 0,01 \mu\text{m}$), à ceux d'Aitken (0,01 – 0,1 μm) et d'accumulation (0,1 – 1 μm) jusqu'au mode grossier (1 – 100 μm) (Seinfeld & Pandis, 2016).

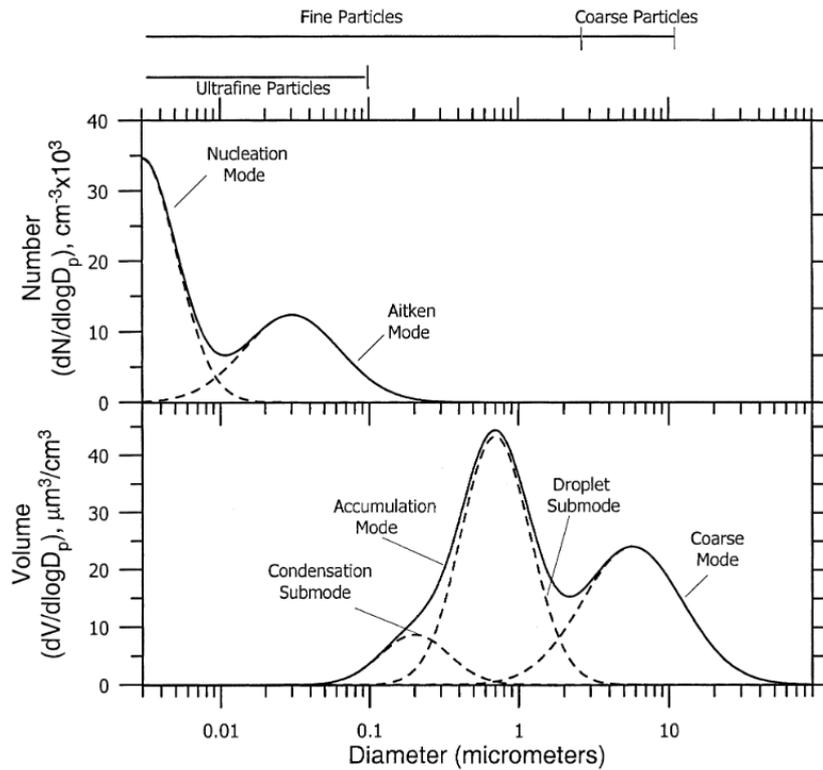


Figure 0.1. Représentation des modes de distribution granulométrique en nombre (figure du haut) et en volume (figure du bas) des aérosols atmosphériques. Figure 8.10 extraite de Seinfeld & Pandis (2016).

La Figure 0.2 illustre par exemple la distribution granulométrique ainsi que la forme de divers types d'aérosols (sels marins, poussières minérales et suies). On observe que les aérosols peuvent présenter plusieurs modes granulométriques comme les sels marins (Figures 0.2 a et b) ou un seul mode comme les suies (Figures 0.2 e et f). Ces modes granulométriques diffèrent par leur amplitude et leur étendue sur un ordre de grandeur pour les suies (Figures 0.2 e et f) et jusqu'à presque 4 ordres de grandeur pour les poussières minérales (Figures 0.2 c et d). Les Figures 0.2 b, d et f illustrent les différences de formes et de composition chimique selon le type d'aérosols.

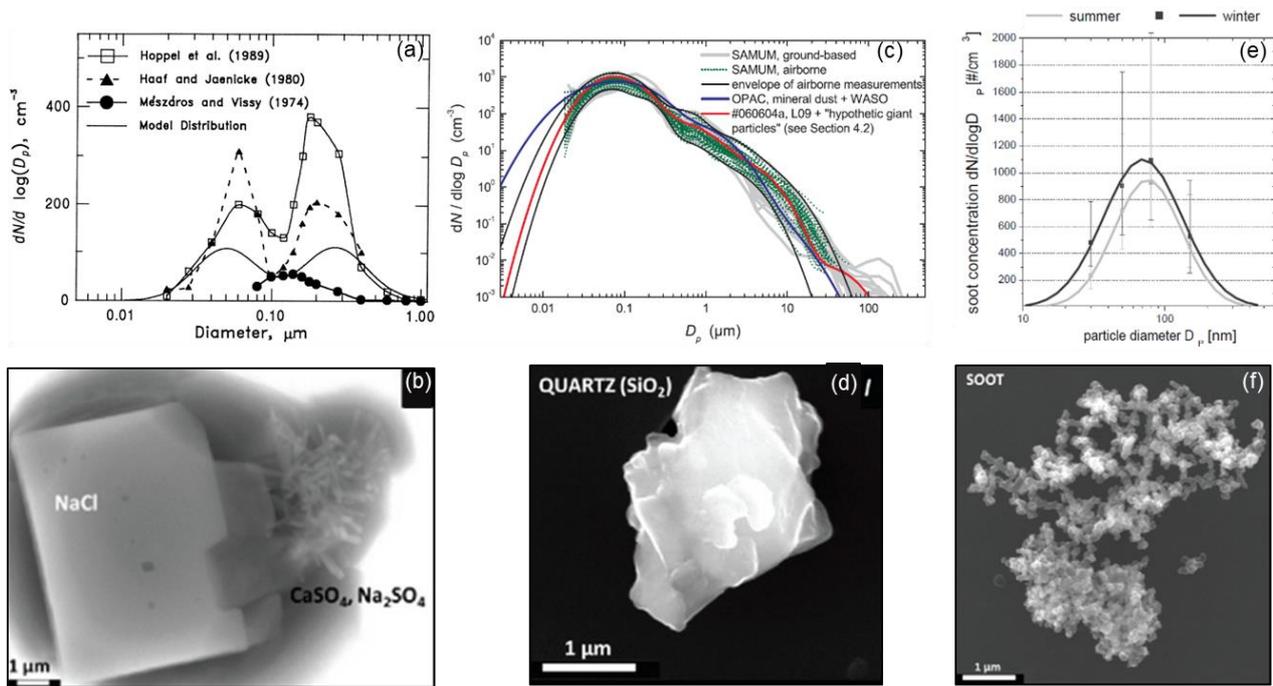


Figure 0.2. Distributions granulométriques typiques en nombre et images par microscopie électronique à balayage de sels marins (a : Seinfeld & Pandis, 2016 et b : Moretti *et al.*, 2020), de poussières minérales (c : Weinzierl *et al.*, 2009 et d : Moretti *et al.*, 2020) et de suies (e : Rose *et al.*, 2006 et d : Moretti *et al.*, 2020).

Le Tableau 0.1 récapitule les caractéristiques de « grandes familles » d'aérosols, en termes d'émission, de gamme de taille, de composition, à titre d'illustration et sans vouloir être exhaustif.

L'étude de leur composition chimique est de ce point de vue un bon indicateur pour déterminer les sources de provenance des aérosols atmosphériques. Par exemple, la connaissance de la composition chimique élémentaire (Taylor & McLennan, 1985 ; Keene *et al.*, 1986), minéralogique (Caquineau *et al.*, 1998 ; Lequy *et al.*, 2018), mais aussi isotopique (Hodell *et al.*, 1990 ; Grousset & Biscaye, 2005) des poussières minérales permet de remonter à leur région de provenance en accord avec les compositions des sols émetteurs. Une cartographie compilant les rapports interélémentaires a été effectuée par Scheuven *et al.* (2013) afin d'illustrer les compositions des poussières minérales émises par différentes régions sources du nord de l'Afrique. Certains rapports élémentaires servent ainsi de traceurs de sources d'aérosols, e.g. Si/Al pour les poussières désertiques, Cl/Na pour les embruns marins, mais aussi certains rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pour les poussières minérales et les embruns marins ou bien $^{13}\text{C}/^{14}\text{C}$ pour les aérosols de combustions (e.g., Keene *et al.*, 1986 ; Hodell *et al.*, 1990 ; Scheuven *et al.*, 2013). Le rapport entre le carbone organique et le carbone élémentaire, étant produit dans des conditions de combustion différentes, peut être utilisé pour distinguer par exemple les émissions issues de la combustion d'essences ou bien de la combustion de biomasse (e.g., Cooke *et al.*, 1999 ; Bond *et al.*, 2004). Enfin, la présence de certains composés spécifique peut également servir pour le traçage de sources d'émissions, comme le levoglucosan

pour les feux de biomasse (Bhattarai *et al.*, 2019), ou encore l'ammonium, du fait de la conversion de l'ammoniac dans l'atmosphère, pour les émissions d'activités agricoles (Bouwman *et al.*, 1997).

Le temps de vie des particules dans l'atmosphère est contrôlé par le bilan entre des processus « sources » d'émission ou de formation dans l'atmosphère d'une part, et d'autre part des processus « puits » entraînant leur disparition de l'atmosphère par transformation chimique et par dépôt. En effet, au cours de leur transport dans l'atmosphère, les aérosols peuvent réagir entre eux et avec la phase gaz ainsi qu'être déposés par voie sèche ou par voie humide. Le dépôt sec est majoritairement contrôlé par des processus de sédimentation, turbulent et gravitationnel (Slinn, 1977 ; Giorgi, 1988). Le dépôt humide correspond aux processus physico-chimiques permettant le lessivage des particules contenues dans les gouttelettes des nuages précipitant (processus de *rainout*) ou de celles présentes dans la colonne atmosphérique par les précipitations qui atteignent la surface (processus de *washout*) (Facy, 1962 ; Slinn, 1983). Ces puits contrebalancent les émissions d'aérosols à l'échelle globale. Les plus grosses particules soumises aux processus de sédimentation sont majoritairement déposées en moins de quelques heures, à proximité des zones sources d'où elles sont émises, par dépôt sec. Les particules les plus fines, moins sujettes aux processus de sédimentation, sont plus soumises au dépôt par voie humide, au cours de leur transport longue distance et de leur incorporation ou rencontre avec des systèmes nuageux précipitants (*e.g.*, Jickells *et al.*, 2005). Ainsi, les particules se trouvant dans le mode supermicronique ont un temps de vie de l'ordre de quelques heures, tandis que les particules plus fines ont un temps de vie de l'ordre de la semaine (Tableau 0.1).

Au regard de la localisation des différentes sources d'aérosols et des processus physico-chimique et dynamique atmosphériques, la composition de l'atmosphère en aérosols varie spatialement selon la région dans laquelle on se trouve et également temporellement. Des régions vont être majoritairement influencées par des types spécifiques d'aérosols, *e.g.* les zones proches ou sous les vents des régions désertiques et semi-désertiques qui présentent à certaines périodes de l'année des concentrations atmosphériques en poussières minérales très importantes. Les zones urbaines et mégapoles sont quant à elles soumises aux émissions d'aérosols d'activités anthropiques (émissions locales et/ou transport régional) et sont donc composées d'aérosols primaires de combustion ou du trafic automobile, et d'aérosols secondaires inorganiques et organiques.

Tableau 0.1. Flux d'émissions (en Tg an⁻¹), sources, taille, temps de vie et principaux éléments chimiques de différentes familles d'aérosols (d'après Boucher *et al.*, 2014). ^(a) Émission de SO₂ anthropique, gaz précurseur des sulfates, en Tg- S an⁻¹ ; ^(b) Émission de SO₂ volcanique disponible pour la conversion gaz-particules (Halmer *et al.*, 2002 ; Mather *et al.*, 2003) ; ^(c) Formation à partir des composés organiques volatils biogéniques (COVb) ; ^(d) Émission de COV anthropique, non méthanique, gaz précurseurs des aérosols organiques secondaires.

Type d'aérosols	Flux d'émission (Tg an ⁻¹)	Sources	Mode granulométrique	Temps de vie	Composition
Poussières minérales	1 000 – 4 000	Naturelle : érosion éolienne Anthropique : remise en suspension et activité industrielles	Trimodale Accumulation, grossier, > 10 µm	1 jour à 1 semaine selon la taille	Si, Al, Fe, Ca, Ti, etc.
Sels marins	1 400 – 6 800	Érosion éolienne et évaporation	Accumulation et grossier	1 jour à 1 semaine selon la taille	Na, Cl, S
Particules biogéniques primaires	50 – 1 000	Écosystèmes terrestres	Majoritairement grossier	1 jour à 1 semaine selon la taille	C organique
Aérosols organiques primaires anthropiques	6,3 – 15,3	Combustion d'énergie fossile et de biomasse	Aitken et accumulation Après vieillissement : accumulation	1 semaine	C organique
Carbone suie	3,6 – 6,0	Combustion d'énergie fossile et de biomasse	À l'émission : < 100 nm Après vieillissement : accumulation	1 semaine à 10 jours	C élémentaire, métaux
Aérosols de combustion de biomasse	29,0 – 85,3	Combustion de biomasse	À l'émission : 100 – 400 nm Après vieillissement : accumulation	1 semaine	C, K, Cl, métaux
Sulfates	43,3 – 77,9 ^(a) 3 – 25 ^(b)	Primaire : émissions marines et volcaniques Secondaire : oxydation du SO ₂ et d'autres gaz soufrés (naturel comme anthropique)	Primaire : Aitken, accumulation, grossier Secondaire : nucléation, Aitken et accumulation	1 semaine	S
Aérosols organiques secondaires	20 – 380 ^(c) 98,2 – 157,9 ^(d)	Issu de conversion chimique de composés organiques volatils précurseurs (biogéniques comme anthropiques).	Nucléation, Aitken et accumulation	1 semaine	C organique

Au cours de leur transport dans l'atmosphère, on peut également observer les modifications subies par les aérosols que cela soit au niveau de leur distribution en taille que de leur composition chimique. Par exemple, les aérosols désertiques présentent un spectre granulométrique large à leur émission (généralement de quelques dixièmes à plusieurs dizaines de micromètres) et sont à ce titre un objet d'étude intéressant pour illustrer le « tri granulométrique » opérant au cours de leur transport. L'effet de la sédimentation est plus marqué sur les particules les plus grosses, de diamètre supérieur à quelques micromètres. Même si certaines études ont pointé la présence des particules minérales de plusieurs dizaines voire une centaine de micromètres loin des zones sources (Betzer *et al.*, 1988 ; van der Does *et al.*, 2018), les particules submicroniques les plus fines vont être préférentiellement transportées dans l'atmosphère sur de longue distance (Schütz, 1980 ; Osada *et al.*, 2014 ; van der Does *et al.*, 2016). L'évolution de la distribution granulométrique de poussières minérales au fur

et à mesure de l'éloignement des zones sources sahariennes est illustrée sur la Figure 0.3 (Schütz et al., 1981).

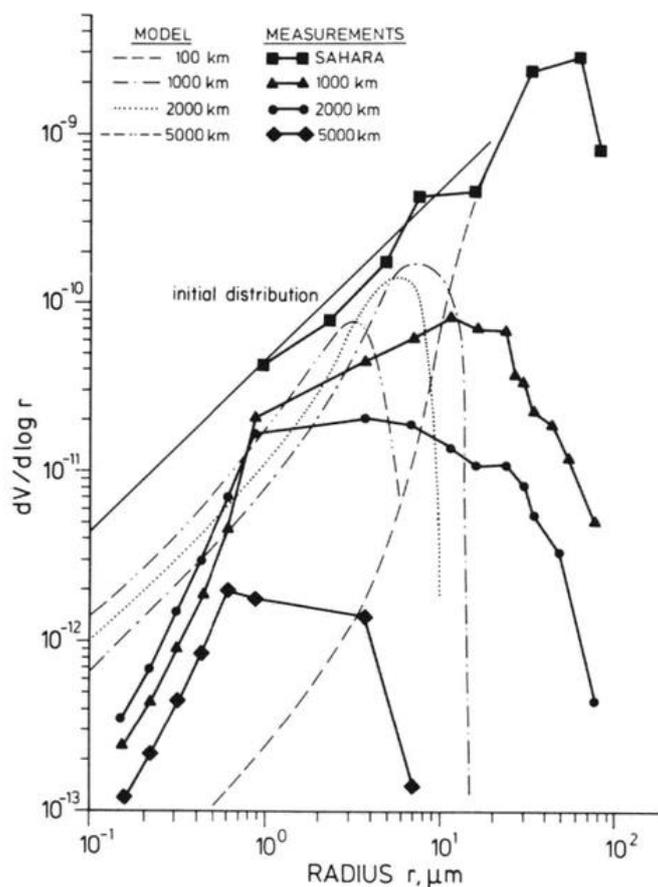


Figure 0.3. Distribution granulométrique en volume de poussières minérales au niveau de la mer pour différentes distances du Sahara (Schütz *et al.*, 1981). Les traits pleins correspondent à des mesures *in situ* tandis que les traits pointillés correspondent à des résultats de modèles numériques.

Par ailleurs, les aérosols peuvent se mélanger au cours de leur transport atmosphérique, ils interagissent et évoluent. Ils participent par exemple à la chimie multiphasique atmosphérique et peuvent servir de noyau de condensation (CCN¹) ou de noyau glaçogène (IN²), pour la formation de gouttelettes d'eau et de cristaux de glace des nuages. Usher *et al.* (2003) se sont aussi intéressés aux réactions entre poussières minérales et nitrates provoquant la déliquescence du calcium présent sur la particule au cours du transport. L'interaction des poussières minérales avec des acides organiques et inorganiques au cours de leur transport favoriserait aussi la dissolution de certains métaux traces comme l'aluminium, le fer et le manganèse (Spokes *et al.*, 1994 ; Desboeufs *et al.*, 2001 ; Mackie *et al.*, 2005). Par ailleurs, les caractéristiques physico-chimiques des suies, et notamment leur hygroscopicité, peuvent évoluer suite à la coagulation avec d'autres aérosols plus

¹ Cloud Condensation Nuclei

² Ice Nuclei

solubles, la condensation de gaz à leur surface, ainsi qu'à d'autres processus photochimiques (e.g., Weingartner *et al.*, 1997). En outre, la solubilité des éléments traces métalliques atmosphérique est sensible aux conditions de pH (Deguillaume *et al.*, 2005) et peut également être modifiée au cours du transport atmosphérique lors de cycles de condensation/évaporation au sein du nuage (Desboeufs *et al.*, 2001).

En modifiant les propriétés des aérosols (granulométrie, capacité à être activées en CCN ou IN, réactivité, solubilité ...), les processus atmosphériques ont une incidence sur les phases gaz ou condensées dans lesquelles on les observe, ainsi que sur les voies de dépôts auxquelles les particules atmosphériques sont sujettes.

Impacts des aérosols atmosphériques sur leur environnement

Au cours de leur cycle atmosphérique, de leur émission à leur dépôt, les aérosols dans leur grande diversité interagissent avec leur environnement. Ces interactions ou impacts sont conditionnés par leurs propriétés intrinsèques (concentrations, tailles, formes, compositions chimiques).

En effet, selon leur taille et leur composition, les aérosols absorbent ou diffusent les rayonnements solaires ou telluriques et participent ainsi au bilan radiatif terrestre (Tegen & Lacis, 1996 ; Sokolik & Toon, 1996 ; Liao & Seinfeld, 1998). Les sulfates, les nitrates, les aérosols organiques secondaires et les aérosols organiques primaires provenant des combustibles fossiles et des biocarburants ont tendance à diffuser le rayonnement solaire et entraînent un refroidissement de l'atmosphère, contrairement au carbone suie qui, en absorbant le rayonnement, la réchauffe. L'effet radiatif des autres aérosols d'origine anthropique issus de la combustion de biomasse ou bien des poussières minérales est encore incertain (Huneus *et al.*, 2011 ; Boucher *et al.*, 2014 ; Di Biagio *et al.*, 2020). Les aérosols ont aussi un effet radiatif indirect en servant de noyaux de condensation et de nucléation pour la formation des gouttelettes d'eau et des particules de glace des nuages. Une plus grande quantité d'aérosols induit une plus grande concentration de gouttelettes. Cela a pour conséquence une plus grande diffusion et ainsi une augmentation de la réflectivité des nuages et par la même occasion de l'albédo terrestre (Twomey, 1991 ; Ramanathan *et al.*, 2001). Une plus grande concentration de gouttelettes aurait aussi pour effet de diminuer les précipitations et ainsi d'augmenter la durée de vie du nuage et donc de la couverture nuageuse. Cela d'une part modifie le cycle de l'eau et d'autre part contribue à un refroidissement de la surface terrestre (Albrecht, 1989 ; Ramanathan *et al.*, 2001). Lorsque l'on compile ces effets, les dernières estimations de l'effet radiatif global des aérosols réalisées par le GIEC³ sur la période 1750 – 2014 montrent un forçage radiatif

³ Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat ; IPCC (2021)

négatif de $-1,3 \pm 0,7 \text{ W m}^{-2}$, réparti entre un effet radiatif direct de $-0,3 \pm 0,3 \text{ W m}^{-2}$ et un effet radiatif indirect de $-1,0 \pm 0,7 \text{ W m}^{-2}$ (Szopa *et al.*, 2021).

Les aérosols atmosphériques ont également des impacts sanitaires, notamment en contribuant à la pollution de l'air. Nous sommes en effet soumis à différentes pollutions en aérosols émis dans l'atmosphère par nos activités (e.g., industrie, trafic routier, agriculture, chauffage...). L'impact sanitaire des aérosols atmosphériques est avant tout induit par leur taille et leur composition chimique. Lors de leur inhalation, les particules les plus grossières $\text{PM}_{2,5-10}$ ($2,5 < d_p < 10 \mu\text{m}$), sont fixées au niveau des voies respiratoires extrathoraciques (nez, larynx et pharynx). Les fractions plus fines $\text{PM}_{1-2,5}$ et PM_1 entrent plus profondément dans le système respiratoire et se déposent dans les voies aériennes inférieures (bronches) et au niveau des alvéoles pulmonaires (Stuart, 1984 ; Oberdörster, 2000 ; Oberdörster *et al.*, 2005). Quant aux $\text{PM}_{0,1}$, ces dernières pénètrent dans l'organisme via les poumons et peuvent atteindre pratiquement tous les organes (Schraufnagel, 2020). L'exposition à des $\text{PM}_{2,5}$ est associée à un risque accru de décès prématurés (Pope III *et al.*, 2002 ; Hoek *et al.*, 2013 ; Sokhi *et al.*, 2022) : 3 millions de décès prématurés à l'échelle mondiale (Lelieveld *et al.*, 2015), 307 000 en Europe (EEA⁴, 2021) et près de 40 000 en France (Santé Publique France, 2021). A l'échelle globale, les secteurs responsables de la plus grande mortalité induite par la pollution de l'air sont la consommation d'énergie (près de 30 %) et l'agriculture (20 %) (Lelieveld *et al.*, 2015). Par ailleurs, le potentiel oxydant est un autre indicateur de l'impact sanitaire des particules atmosphériques. Ce dernier mesure la capacité des particules à provoquer un déséquilibre antioxydant dans les poumons (González-Flecha, 2004 ; Bates *et al.*, 2019). Des études récentes l'ont utilisé afin de hiérarchiser l'impact de différentes sources de particules et de différents environnements. Les principaux contributeurs au potentiel oxydant des particules sont les sources d'origines anthropiques comme le trafic routier, la combustion de biomasse, mais aussi les poussières minérales, dans les milieux urbains comme ruraux (Daellenbach *et al.*, 2020 ; Weber *et al.*, 2021 ; Borlaza *et al.*, 2022).

Les retombées atmosphériques en aérosols peuvent constituer, en fonction de leur composition chimique, des apports en polluants et nutriments pour les écosystèmes océaniques et continentaux (Likens *et al.*, 1974 ; Martin & Fitzwater, 1988 ; Swap *et al.*, 1992 ; Ranger & Turpault, 1999 ; Fan *et al.*, 2006 ; Moore *et al.*, 2006 ; Lequy *et al.*, 2012 ; Wright *et al.*, 2018). De nombreuses recherches ont ainsi porté sur les pluies acides liées à la présence dans l'atmosphère de composés gazeux comme SO_2 , NO_x , HCl , d'aérosols soufrés SO_4^{2-} , azotés NO_3^- , chlorés Cl^- ainsi que des acides organiques. Les dépôts acides peuvent conduire à une diminution du pH des sols et de l'eau, et ainsi avoir des impacts sur la mobilisation d'espèces cationiques basiques et la perte de nutriments des sols (Tomlinson, 2003 ; Akselsson *et al.*, 2007), mais aussi la dégradation de la qualité de l'eau qui peut

⁴ Agence Européenne de l'Environnement

devenir toxique pour certains organismes (Evans *et al.*, 1988 ; Monteith *et al.*, 2005 ; Wright *et al.*, 2018). Le caractère acide des retombées humides peut néanmoins être atténué, voire neutralisé par certaines espèces cationiques basiques (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+) (Asman *et al.*, 1982). Les retombées atmosphériques représentent aussi des apports de nutriments pour les différents écosystèmes via le dépôt d'espèces azotées, phosphorées, cationiques basiques, mais aussi de métaux traces (Duce, 1986 ; Bergametti *et al.*, 1992 ; Mahowald *et al.*, 2005 ; Doney *et al.*, 2007 ; Lequy *et al.*, 2012 ; Desboeufs, 2022). Par exemple, le transport puis le dépôt de poussières minérales ont été montrés comme une source de nutriments pour les écosystèmes forestiers (Swap *et al.*, 1992 ; Lequy *et al.*, 2012 ; Yu *et al.*, 2015), mais aussi pour les océans (*e.g.*, Jickells *et al.*, 2016).

Enjeu actuel

Pour estimer les impacts des aérosols, le premier enjeu est de quantifier correctement leurs flux d'émissions et de dépôts, mais aussi leurs concentrations atmosphériques massiques et leurs compositions. La très grande diversité des sources et types d'aérosols et la nature des processus physiques, dynamiques et chimiques mis en jeu sur différentes échelles de temps et d'espaces rendent cette question particulièrement complexe.

Les modèles numériques utilisés en sciences de l'atmosphère (modèles chimie-transport, modèles climatiques d'échelles locales à globale) s'attellent à la simulation de ces bilans émissions-concentration-dépôts d'aérosols en chaque point de leurs zones d'études et pour chaque pas de temps de calcul. Ces modèles sont construits sur des paramétrisations théoriques ou déduites d'observations et qui regroupent l'état actuel de nos connaissances des processus. Dans le cadre du projet AeroCom⁵, des exercices successifs d'intercomparaisons des principaux modèles globaux utilisés par la communauté scientifique ont été effectués afin d'évaluer comment ils simulaient le cycle des aérosols (Textor *et al.*, 2006 ; Huneeus *et al.*, 2011 ; Myhre *et al.*, 2013 ; Gliß *et al.*, 2021). La Figure 0.4 illustre la distribution spatiale des émissions (a et e), du contenu atmosphérique (b et f), des dépôts secs (c et g) et des dépôts humides (d et h) médians simulés par les modèles d'AeroCom pour l'année 2010 pour deux types d'aérosols, l'un primaire et naturel, les poussières minérales (a, b, c), l'autre secondaire et majoritairement anthropique les sulfates (d, e, f). On peut noter des distributions régionales contrastées. Ainsi, les contenus atmosphériques les plus importants sont simulés à proximité des zones d'émissions à savoir les principales régions désertiques pour les poussières minérales ; et les régions les plus industrialisées et peuplées de l'hémisphère nord pour les sulfates. Les dépôts secs sont aussi plus importants à proximité et sous le vent de ces régions émettrices. Plus on s'éloigne des sources, plus la contribution du dépôt humide au dépôt total (sec +

⁵ AEROSol Comparisons between Observations and Models, https://aerocom-classic.met.no/cgi-bin/surfobs_annualrs.pl

humide) est importante, où précipitations et aérosols atmosphériques piégés dans les nuages sont présents de manière concomitante (par exemple dans l’océan Atlantique Nord et Sud pour les poussières minérales, et dans l’océan Pacifique au large de l’Asie pour les sulfates).

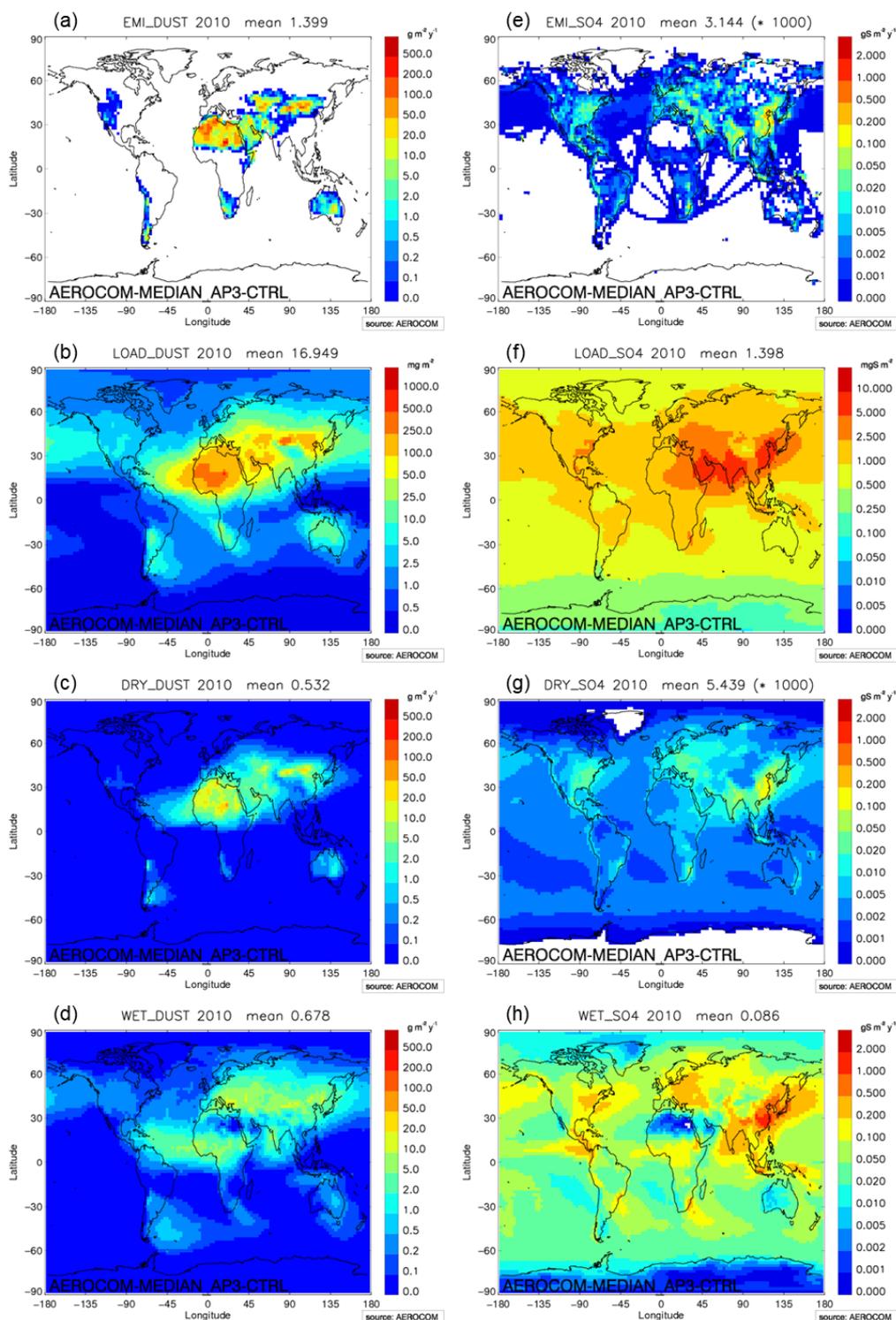


Figure 0.4. Distribution globale annuelle pour l’année 2010 des émissions (a et e), des AOD (b et f), des dépôts secs (c et g) et des dépôts humides (d et h) médians pour les poussières minérales (a, b, c) et les sulfates (d, e, f) des modèles de la phase III de l’exercice AEROCOM 2019 (Gliß *et al.*, 2021). Les figures et les modèles utilisés peuvent être retrouvés à partir de l’interface web dédiée⁵.

Pour des modèles de l'exercice AeroCom similaires en termes de représentation en tailles de poussières minérales, Bergametti & Forêt (2014) ont mis en avant que, même si ces derniers prédisent des charges atmosphériques de poussières minérales (AOD⁶) du même ordre de grandeur que les observations, à un facteur 2 près, les flux d'émissions (non montré) et de dépôts (Figure 0.5) varient jusqu'à un facteur 4 entre les modèles. Ces différences traduisent un manque de données d'émissions et de dépôts permettant de contraindre les simulations numériques (Huneeus *et al.*, 2011), alors que la charge atmosphérique est bien mieux contrainte grâce aux données de réseaux d'observations automatisées (AERONET⁷, Holben *et al.*, 1998) et aux produits « aérosols » dérivés des observations satellitaires (OMI⁸, Torres *et al.*, 2007 ; MODIS⁹, Remer *et al.*, 2005 ; IASI¹⁰, Cuesta *et al.*, 2015...). Les flux d'émission et de dépôt simulés par les modèles atmosphériques peuvent apparaître comme « ajustés » pour représenter correctement les contenus atmosphériques en aérosols. La Figure 0.5 met en avant une dispersion encore plus marquée des dépôts humides annuels simulés, de presque un facteur 7, lorsque les émissions de poussières, la distribution en taille et une hauteur d'injection des aérosols sont contraints pour les différents modèles (Bergametti & Forêt, 2014).

Dès lors, la mise en place d'études dédiées aux dépôts humides des aérosols atmosphériques apparaît comme nécessaire afin de documenter les processus mis en jeu et de mieux quantifier leur flux. Ces études sont un prérequis pour contraindre l'ensemble du cycle atmosphérique des aérosols et à terme améliorer nos connaissances de leurs impacts environnementaux. Par ailleurs, le dépôt représentant un puits du cycle atmosphérique des aérosols, il intègre des informations sur les processus non seulement de dépôts, mais aussi sur les processus ayant lieu en amont lors de l'émission ou la formation des aérosols, ou de leur altération durant le transport.

⁶ *Aerosol Optical Depth*, ou épaisseur optique des aérosols

⁷ *Aerosol Robotic Network*, <https://aeronet.gsfc.nasa.gov/>

⁸ *Ozone Monitoring Instrument*

⁹ *Moderate Resolution Imaging Spectrometer*

¹⁰ Interféromètre Atmosphérique de Sondage Infrarouge

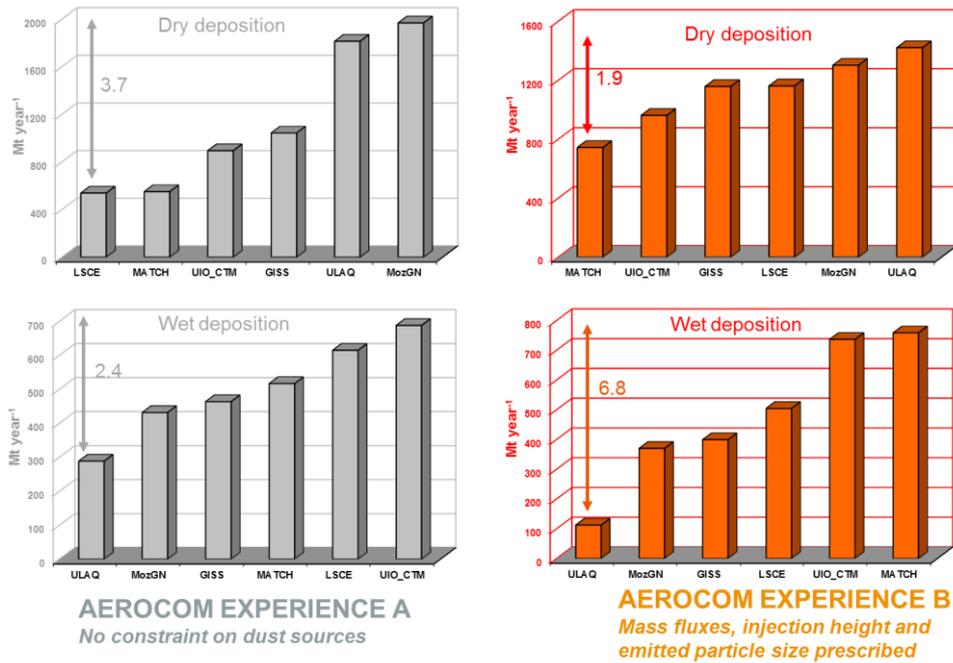


Figure 0.5. Dépôts secs et humides de poussières minérales simulés par différents modèles globaux (en Mt an⁻¹). L'expérience A montre les simulations effectuées dans les conditions nominales pour chaque modèle. L'expérience B montre les résultats des simulations effectuées par les mêmes modèles, mais forcées avec des émissions de poussières, une distribution de taille et une hauteur d'injection identiques (d'après la base de données AeroCom). Les flèches et les chiffres associés indiquent le rapport entre les valeurs les plus basses et les plus élevées simulées par les modèles pour chaque paramètre (Bergametti et Forêt, 2014).

Fil conducteur de mon travail sur les dépôts humides des aérosols atmosphériques

Dans le cadre de mon travail de thèse, je me suis focalisé sur l'étude des dépôts humides des aérosols atmosphériques avec la volonté de les documenter et de les étudier à partir de mesures de terrain pour des zones d'intérêt et sur différentes échelles de temps (pluriannuelle à événementielle). Le dépôt humide nécessite la présence concomitante d'aérosols en suspension dans l'atmosphère et/ou dans le nuage et de précipitations, sa mesure reste un défi en soi. Grâce à l'observation des flux de dépôts humides, de leur variabilité en masse ou en composition chimique, ainsi que des conditions météorologiques et des dynamiques atmosphériques qui y étaient associées, mes objectifs étaient de m'interroger sur les processus mis en jeu dans les dépôts humides et de retracer l'historique de ces dépôts pour différents types d'aérosols et dans différents environnements. Pour cela, j'ai décidé de m'appuyer sur des mesures et observations existantes, mais aussi de mettre en place de nouvelles approches et développer de nouveaux outils pour me procurer les observations *ad hoc* quand celles-ci n'existaient pas.

Un premier volet de mon travail de thèse a consisté à étudier les dépôts humides de poussières minérales au Sahel sur une échelle de temps pluriannuelle en m'appuyant sur un jeu unique de données documentant sur une dizaine d'années le lien entre les dépôts, les concentrations en aérosols et des paramètres météorologiques. Le Sahel, où les concentrations en poussières

minérales peuvent être extrêmement élevées, est une région d'intérêt majeur pour l'étude de ces aérosols d'un point de vue des processus : émissions locales, advection d'aérosol longue distance, dépôts, mais aussi en termes de dynamiques atmosphériques. C'est aussi une zone critique pour étudier les bilans nutritifs des sols, déplétion vs apports par les retombées atmosphériques, et les impacts sanitaires pour les populations vivant en région sahélienne.

Le second volet, qui a constitué la plus grande partie de mon travail, a porté sur l'étude des dépôts humides sur une toute autre échelle de temps, à savoir leur évolution intraévènementielle. J'ai choisi de mener cette étude dans un autre environnement, en milieu urbain où différents types d'aérosols peuvent être prédominants ou mélangés. Pour cela, j'ai mis en place une stratégie de collecte séquentielle afin de documenter l'évolution des flux de dépôts humides et la composition chimique de leurs phases particulaire et dissoute au cours d'événements de pluie. Les milieux urbains sont aussi des zones où un suivi des aérosols doit être mené de leurs émissions à leurs dépôts, notamment pour les problématiques liées au rôle de ces composés sur la qualité de l'air et l'impact sanitaire sur les populations. Dans ce type d'environnements, on peut aussi rencontrer des périodes de prédominance d'aérosols émis ou transportés, mais aussi des cas de mélange d'aérosols de différentes sources anthropiques et naturelles.

Mon document de thèse est organisé de la manière suivante. Le premier chapitre décrit les processus de dépôts humides des aérosols atmosphériques, et illustre la variabilité spatiale et temporelle des dépôts. Suite à cet état des connaissances, je présente les points que j'ai identifiés comme étant clés et sur lesquels ont porté mes études sur les dépôts humides. Le deuxième chapitre détaille les stratégies et approches que j'ai mises en place pour étudier les processus de dépôts humides aux échelles pluriannuelle et intraévènementielle. Le troisième chapitre présente ainsi l'étude que j'ai conduite sur les dépôts humides de poussières minérales en région sahélienne en lien avec les conditions météorologiques qui y sont associées à partir d'une dizaine d'années de mesures. Le quatrième chapitre présente la discussion des résultats que j'ai obtenus sur l'étude intraévènementielle des dépôts humides en environnement urbain, et sur l'évolution de la composition chimique entre phases dissoute et particulaire. Une discussion sur le lessivage et les contributions des mécanismes de *rainout* et de *washout* dans le dépôt humide y est aussi présentée. Le dernier chapitre me permet de rappeler les principales conclusions de mon travail et d'esquisser les perspectives d'étude à venir.

1. Dépôts humides des aérosols atmosphériques : processus et variabilité

Le dépôt des aérosols atmosphériques se fait soit par voie sèche lorsqu'il ne pleut pas, soit par voie humide par les précipitations. La prédominance d'une de ces voies de dépôt dans une région donnée dépend de l'intensité du dépôt sec se produisant en amont du dépôt humide, et/ou de l'occurrence et de l'efficacité des précipitations à rabattre les aérosols atmosphériques à la surface. Après avoir introduit de manière succincte le dépôt sec, les processus pilotant le dépôt humide ainsi que les principaux indicateurs utilisés pour le décrire sont présentés. La variabilité des concentrations massiques et des compositions chimiques des dépôts humides est également discutée sur plusieurs échelles spatio-temporelles, avec une vision intégrée du cycle atmosphérique des aérosols de leurs émissions à leurs dépôts. Ce chapitre me permet donc d'identifier les paramètres déterminants du dépôt humide et de préciser mes questionnements scientifiques.

1.1. Processus des dépôts d'aérosols atmosphériques

1.1.1. Dépôt par voie sèche

Le dépôt des aérosols atmosphériques par voie sèche est régi par trois mécanismes majeurs : la diffusion brownienne, la turbulence atmosphérique *via* l'impaction et l'interception, ainsi que la sédimentation des particules (Slinn, 1977 ; Giorgi, 1986 ; Giorgi, 1988 ; Seinfeld & Pandis, 2016). Au sein de l'atmosphère, les molécules de gaz soumises à l'agitation thermique mettent en mouvement les aérosols très fins, submicroniques ($< 1 \mu\text{m}$), qui peuvent migrer vers la surface d'un obstacle. Ce processus correspond à la diffusion brownienne des aérosols. La vitesse de dépôt par diffusion brownienne est inversement proportionnelle à la taille des particules. Le dépôt par diffusion brownienne est donc d'autant plus important que les particules ont une petite taille, *i.e.* celles dont le diamètre est de l'ordre ou inférieur au dixième de micron (Slinn, 1977). Dans un écoulement, un aérosol peut ne pas suivre les déformations des lignes de courant lors de la présence d'un obstacle, si son inertie est trop grande, il s'impactera sur ce dernier. L'influence de l'inertie croît avec le diamètre des aérosols, le dépôt par impaction est donc important pour les aérosols supermicroniques ($> 1 \mu\text{m}$). L'interception d'aérosols atmosphériques par un obstacle est liée au rapport des dimensions de la particule et de l'obstacle. Tout comme l'impaction, ce processus est dépendant de la taille des particules et devient majoritaire pour les particules de taille $> 0,1 \mu\text{m}$. Une particule en chute libre est soumise à différentes forces : la gravité, la poussée d'Archimède et la force de traînée. Lorsqu'il y a équilibre entre ces forces, la particule atteint une vitesse dite de sédimentation $v_{\text{séd}}$. La sédimentation

est le processus dominant pour les plus gros aérosols ($> 5 \mu\text{m}$) (Slinn, 1977 ; Giorgi, 1986 ; Bergametti & Forêt, 2014). Le dépôt sec dépend ainsi de la taille, mais aussi de la forme, la densité ou bien encore la charge électrique des particules, des conditions météorologiques, mais aussi des propriétés de surfaces sur lesquelles les particules se déposent (Slinn & Slinn, 1980 ; Giorgi, 1988). La paramétrisation du dépôt sec et sa représentation dans les CTM se font généralement par la détermination d'une vitesse de dépôt ($v_{\text{dépôt}}$, en m s^{-1}), de sorte que les flux de dépôts secs (F_{sec} , en $\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) soient fonction de la vitesse de dépôt et des concentrations atmosphériques (C_{air} , en $\mu\text{g m}^{-3}$) (Équation 1.1).

$$F_{\text{sec}} = v_{\text{dépôt}} \cdot C_{\text{air}} \quad \text{Équation 1.1}$$

La vitesse de dépôt sec des particules est généralement représentée à l'aide d'une résistance (r) qui s'oppose au dépôt (Équation 1.2 ; Venkatram & Pleim, 1999).

$$v_{\text{dépôt}} = \frac{v_{\text{séd}}}{(1 - e^{-r \cdot v_{\text{séd}}})} \quad \text{Équation 1.2}$$

Dès lors, dépendant au premier ordre de la taille des particules, les processus de dépôts secs rabattent préférentiellement les plus grosses particules supérieures à la dizaine de microns, mais aussi les plus fines inférieures au dixième de micron. Ceci explique la réduction du spectre granulométrique des aérosols autour de quelques micromètres au cours du transport atmosphérique et à mesure de l'éloignement des zones sources (Schütz *et al.*, 1981 ; Zhao *et al.*, 2003). Une meilleure prise en compte des états de surface pourrait cependant augmenter l'efficacité de la collecte par interception, couplée à des modifications de la diffusion brownienne, déplaçant ainsi le minimum de vitesse de dépôt des particules d'un diamètre de 2 à 0,1 μm (Emerson *et al.*, 2020).

1.1.2. Dépôt par voie humide

Le dépôt humide correspond à la capture des particules par des hydrométéores qui précipitent et atteignent les surfaces continentales et océaniques. Il est composé de deux mécanismes : le lessivage ayant lieu dans le nuage, le *rainout* ou *in-cloud scavenging*, et le lessivage ayant lieu sous le nuage, le *washout* ou *below-cloud scavenging* (Facy, 1962). La Figure 1.1 illustre ces deux mécanismes. Le *rainout* correspond au piégeage des particules au cours de la formation et de la croissance des gouttelettes des nuages, notamment en tant que noyaux de condensation, entraînant leur lessivage depuis l'intérieur du nuage et leur dépôt lorsque les gouttes d'eau les contenant précipitent jusqu'à la surface de la Terre (Pruppacher & Klett, 1996). Le *washout* correspond à la capture des particules présentes dans la colonne atmosphérique sous le nuage par les gouttelettes lors de leur chute, entraînant le dépôt à la surface de la Terre (Seinfeld & Pandis, 2016).

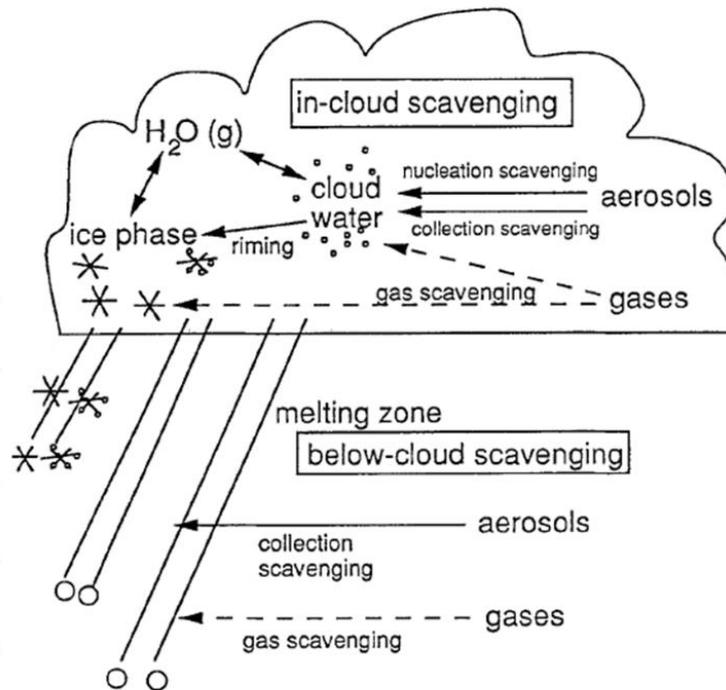


Figure 1.1. Représentation schématique des différents mécanismes intervenant dans le dépôt humide (Stahelin *et al.*, 1993).

Le *rainout* fait intervenir principalement les processus de collecte par nucléation et impaction des particules avec les gouttelettes formées. Ils dépendent des effets électriques, de la coalescence, de la diffusiophorèse, du mouvement brownien et des gradients de vitesse des particules (Lindberg *et al.*, 1979). Le *washout* fait intervenir de nombreux processus de collecte liés à l'impaction inertielle, la diffusion brownienne, l'interception ainsi que des effets phorétiques (diffusiophorèse, thermophorèse, électrophorèse, etc.) (Slinn, 1977 ; Davenport & Peters, 1978). Le *washout* et le *rainout* sont l'un et l'autre fortement reliés à la distribution en taille des particules dans l'air et celle des gouttelettes d'eau dans le nuage et durant leur chute.

La Figure 1.2 illustre les processus physiques se produisant lors de la nucléation des particules atmosphériques. La nucléation dépend de la capacité des particules à servir de noyaux de condensation ou de noyaux glaçogène pour la formation des hydrométéores composant le nuage. Pour que l'activation des CCN se fasse, il faut être dans des conditions d'humidité super-saturante, *i.e.* une quantité de vapeur d'eau ambiante au-delà de laquelle une particule se développe spontanément pour devenir une gouttelette de nuage (Seinfeld & Pandis, 2016). Une fois formée, leur croissance est régie par la condensation et l'évaporation des gouttelettes et par le dépôt et la sublimation sur les particules de glace ainsi que par fusion de ces dernières ; les processus de collision – coalescence entre les particules, les gouttelettes et les particules de glaces ; et l'éclatement des gouttes (Flossmann & Wobrock, 2010).

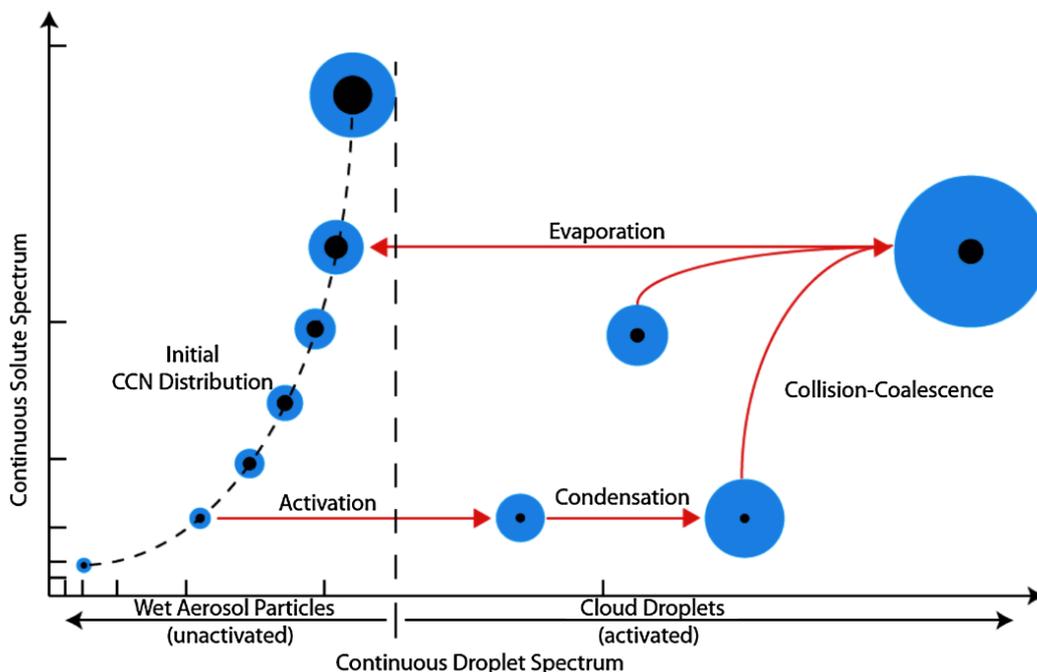


Figure 1.2. Processus physiques intervenant dans le lessivage par nucléation. L'abscisse représente le spectre de taille des gouttelettes. L'ordonnée représente la masse de soluté, qui augmente avec la taille de la particule Figure 17.20 extraite de Seinfeld & Pandis (2016).

Comme illustré sur la Figure 1.2, une gouttelette peut retourner à son état initial par évaporation et ainsi être désactivée. La nucléation incorpore environ 90 % de la masse des aérosols ambiants dans les gouttes formant le nuage (Flossmann & Wobrock, 2010), ainsi le lessivage par nucléation détermine la composition initiale des gouttelettes composant le nuage.

Au cours de sa chute, une gouttelette balaye un volume d'air et rentre en collision avec des particules se trouvant dans la colonne atmosphérique, les particules sont alors rabattues à la surface par le mécanisme de *washout* piloté par une somme de processus physico-chimiques.

De manière analogue au dépôt sec, la diffusion brownienne est le résultat du mouvement aléatoire des particules à travers les lignes de l'écoulement d'air les menant à percuter les gouttelettes de pluie. Ce mécanisme de collecte est majoritaire pour les particules ayant un diamètre $d_p < 0,1 \mu\text{m}$, et l'efficacité de collecte s'exprime numériquement comme fonction du nombre de Reynolds des gouttelettes (Re) et du nombre de Schmidt de la particule (Sc) (e.g., Greenfield, 1957 ; Slinn, 1983).

L'impaction inertielle est le résultat de l'inertie trop grande de la particule qui ne lui permet pas de suivre les lignes d'écoulement d'air autour de la gouttelette. Tandis que l'air est dévié par le déplacement de la gouttelette, la particule continue son mouvement en direction de cette dernière provoquant alors sa capture. Dépendant de l'inertie et donc de la densité et de la taille de la particule, ce mécanisme de collecte est majoritaire pour les aérosols de diamètre $d_p > 1 \mu\text{m}$ (e.g., Greenfield,

1957 ; Kerker & Hampl, 1974). L'efficacité de collecte est également fonction de la densité de la particule et de son nombre de Stokes (St).

L'interception se produit lorsqu'une particule est trop grande pour suivre une trajectoire aléatoire, et donc insensible au mouvement brownien, mais aussi trop petite pour que son inertie prenne le dessus. L'interception a donc lieu lorsqu'une particule suit parfaitement l'écoulement d'air autour de la gouttelette, mais lorsque la ligne de flux se trouve à une distance de la gouttelette inférieure ou égale au rayon de la particule ($d_p/2$) (Greenfield, 1957 ; Wang *et al.*, 2010). L'efficacité de collecte dépend alors du rapport entre la taille de la particule et la taille des gouttelettes. Le processus d'interception croît donc avec le diamètre de la particule collectée.

La collecte des particules par les gouttelettes est minimale pour les particules de diamètres compris entre 0,2 – 2 μm . Ce minimum est appelé *Greenfield Gap* et réside du fait que les particules ont une taille trop importante pour que la diffusion brownienne soit efficace, mais une taille trop faible pour que les effets de l'interception et de l'impaction inertielle suffisent à leur capture.

D'autres processus sont également impliqués dans le lessivage des aérosols. La thermophorèse est le processus de collecte dû à un gradient thermique qui provoque une migration des particules vers les gouttelettes de pluie qui s'évaporent et se subliment (Keng & Orr, 1966 ; Slinn & Hales, 1971). En effet, la différence de température induit un déséquilibre dans la quantité de mouvement transmise aux particules par les molécules de gaz. L'efficacité de collecte est ainsi dépendante du nombre de Prandtl (Pr). La diffusiophorèse est le processus de collecte dû à un gradient de concentration de vapeur d'eau qui provoque une migration des particules vers les gouttelettes de précipitation et dépend ainsi du nombre de Schmidt de l'eau (Sc_w) (Andronache, 2004b ; Chate, 2005). L'électrophorèse est le processus de collecte dû à la présence de charges sur les particules et les gouttelettes de différentes polarités (Wang *et al.*, 1978 ; Sow & Lemaitre, 2016). L'efficacité de collecte dépend de la charge des gouttelettes (Q_g) et du coefficient de Cunningham (C_u). Enfin, la recirculation arrière est le processus de collecte, ayant lieu en aval de la goutte, dû à la création d'un courant descendant en raison de la perturbation de l'écoulement du flux d'air lors de la chute de la gouttelette d'eau (Quérel *et al.*, 2014 ; Lemaitre *et al.*, 2017). L'efficacité de collecte de ce processus dépend du nombre de Reynolds des gouttelettes ainsi que du nombre de Stokes de la particule.

Les équations permettant de formaliser ces processus ont été réalisées à partir d'approches théoriques (Greenfield, 1957 ; Engelmann, 1965 ; Slinn, 1983), mais aussi à l'aide d'observations *in situ* (Davenport & Peters, 1978 ; Laakso *et al.*, 2003 ; Chate & Pranesha, 2004) et au moyen d'études en laboratoire (Sparmacher *et al.*, 1993 ; Quérel *et al.*, 2014 ; Lemaitre *et al.*, 2017). Le Tableau 1.1 récapitule les différents processus physiques intervenant dans la collecte des particules par les gouttelettes de pluie ainsi que les paramétrisations existantes.

D'après ces paramétrisations, il est important de pouvoir renseigner les informations à la fois sur les aérosols et sur les précipitations. Ainsi, pour donner un caractère compréhensif aux mesures de lessivage et de dépôt humide, il est nécessaire de pouvoir avoir une information sur les distributions granulométriques des gouttes de pluie, des aérosols, mais aussi avec une information sur la vitesse de chute des gouttes.

Tableau 1.1. Mécanismes de collecte et paramétrisations.

Mécanismes et références	Paramétrisation
Diffusion brownienne (Slinn, 1983)	$\frac{4}{\text{ReSc}} [1+0,4\text{Re}^{1/2}\text{Sc}^{1/3}+0,16\text{Re}^{1/2}\text{Sc}^{1/3}]$
Interception (Slinn, 1983)	$4 \frac{d_p}{D_g} \left[\frac{\mu_a}{\mu_w} + (1+2\text{Re}^{1/2}) \frac{d_p}{D_g} \right]$
Impaction inertielle (Slinn, 1983)	$\left(\frac{\rho_p}{\rho_w} \right)^{1/2} \times \left(\frac{\text{St}-\text{St}^*}{\text{St}-\text{St}^* + \frac{2}{3}} \right)^{3/2}$
Diffusiophorèse (Davenport & Peters, 1978)	$\frac{4\beta \left(2+0,6\text{Re}^{1/2}\text{Sc}_w^{1/3} \right) \left(\frac{P_s^0}{T_s} - \frac{P_a^0 \cdot \text{RH}}{T_a} \right)}{V(D_g) \cdot D_g}$
Thermophorèse (Davenport & Peters, 1978)	$\frac{4\alpha \left(2+0,6\text{Re}^{1/2}\text{Pr}^{1/3} \right) (T_a - T_s)}{V(D_g) \cdot D_g}$
Collecte électrostatique (Davenport & Peters, 1978)	$\frac{4360C_u Q_g}{V(D_g) D_g^2}$
Recirculation arrière (Quérel <i>et al.</i> , 2014 ; Lemaitre <i>et al.</i> , 2017 ; Jones <i>et al.</i> , 2022)	<p style="text-align: center;">Si : $20 \leq \text{Re} \leq 800$</p> $\frac{\text{St}^{-3,625} \text{Re}^{1,444} e^{-0,243 \cdot \ln(\text{St})^2} e^{0,08144 \cdot \ln(\text{St}) \cdot \ln(\text{Re})}}{1,37 \times 10^{10}}$ <p style="text-align: center;">Sinon :</p> <p style="text-align: center;">0</p>

1.2. Efficacité, coefficient et ratio de lessivage

Les processus de dépôts humides sont complexes et dépendent des propriétés des aérosols (diamètre, nombre, composition physico-chimique) et des conditions météorologiques (température, humidité relative, intensité de précipitations, nombre et taille de gouttes). Ces propriétés restent cependant difficiles à mesurer de manière colocalisée. Des approches reposant sur une partie seulement des paramètres mesurables ont été suivies pour documenter les phénomènes de lessivage des particules atmosphériques par les précipitations. La détermination de l'efficacité de lessivage repose ainsi sur la seule variation des concentrations atmosphériques afin de traduire la capacité d'un évènement de pluie à lessiver l'atmosphère. Le coefficient de lessivage, quant à lui, peut être calculé en prenant en compte des mécanismes de collecte des particules par les gouttes d'eau et permet de décrire l'évolution des concentrations atmosphériques en fonction du temps. Enfin, le ratio de lessivage est établi à partir du rapport des concentrations massiques ou élémentaires des dépôts humides, sur celles des aérosols mesurés dans l'atmosphère. Il s'appuie sur le principe d'un transfert de matière de l'atmosphère dans les dépôts humides par les précipitations. Le calcul de ces trois indicateurs du dépôt humide et leur caractère intégré ou leur résolution temporelle dépendent fortement des données disponibles à la fois sur la composition atmosphérique en aérosols, sur la composition des dépôts et sur les caractéristiques des pluies.

1.2.1. Efficacité de lessivage

L'efficacité de lessivage (ΔC , %) est un indicateur permettant de quantifier la diminution des concentrations atmosphériques en aérosols entre le début et la fin d'une pluie. Il se calcule suivant l'Équation 1.3 à partir des concentrations initiales (C_0) et après l'évènement de pluie (C_t) :

$$\Delta C (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{Équation 1.3}$$

L'efficacité de lessivage documente ainsi la capacité globale d'un évènement pluvieux à diminuer les concentrations atmosphériques. Sans être basé sur des mesures de dépôt qui sont souvent plus contraignantes à mettre en œuvre que des mesures directes de concentrations atmosphériques, l'efficacité de lessivage est assez simple à estimer. Récemment, de nombreuses études ont étudié la variation des efficacités de lessivage pour différentes classes de tailles de particules en fonction du niveau initial des concentrations atmosphériques, de la composition chimique des aérosols, mais aussi de la typologie, de la durée et de l'intensité des précipitations, de la saison (hiver ou été) et du type d'environnement (urbain ou rural) (Kulshrestha *et al.*, 2009 ; Olszowski, 2016 ; Olszowski, 2017 ; Lin *et al.*, 2021 ; Oduber *et al.*, 2021). Olszowski (2017) rapporte une augmentation des efficacités de

lessivage avec l'intensité de précipitation, avec des valeurs comprises entre 5 % pour les taux de précipitations les plus faibles ($< 0,5 \text{ mm h}^{-1}$) et 30 % pour des intensités de précipitations modérés ($2 - 5 \text{ mm h}^{-1}$) dans un environnement urbain de Pologne. Pour des pluies intenses et de courtes durées, les efficacités de lessivage sont plus importantes pour les éléments d'origine crustale et marine, alors que des pluies de faibles intensités avec des durées plus importantes sont plus efficaces pour lessiver des particules plus fines comme les sulfates, nitrates et ammoniums (Kulshrestha *et al.*, 2009 ; Oduber *et al.*, 2021). Enfin, Lin *et al.* (2021) montrent que l'efficacité de lessivage augmente avec les concentrations atmosphériques et diminuent au-delà d'un seuil de $100 \mu\text{g m}^{-3}$. Cette étude illustre la grande variabilité des efficacités de lessivage, entre 2,6 et 94 % selon les gammes de tailles ($\text{PM}_{2,5}$, PM_{10}) et les intensités de précipitations. Ces études sont illustratives des domaines d'utilisation des efficacités de lessivage.

Lorsque les mesures directes de dépôt manquaient, l'efficacité de lessivage a donc pu être utilisée pour discuter dans certaines conditions des processus de dépôt. Il faut cependant garder en tête que les variations de concentrations atmosphériques peuvent être dues à d'autres processus que leur diminution par les pluies, comme les processus de dispersion (Cugeronne *et al.*, 2018). Cet indicateur doit donc être interprété avec précaution.

1.2.2. Efficacité de collecte et coefficient de lessivage

Le coefficient de lessivage et l'efficacité de collecte ont été définis afin de décrire le processus de lessivage des particules par les gouttelettes précipitantes. De nombreux travaux théoriques ont cherché à paramétrer les processus physiques expliquant le lessivage des particules atmosphériques (Greenfield, 1957 ; Engelmann, 1965 ; Slinn, 1977). Tous reposent sur la détermination de l'efficacité de collecte des particules par les gouttes de pluie au cours de leur chute.

Lorsqu'une goutte précipite, elle balaye dans sa chute un volume d'air correspondant à un cylindre. Soient D_g le diamètre de la goutte et d_p le diamètre des particules atmosphériques, il y a collision entre la goutte et une particule si le centre de cette dernière se trouve dans un cylindre de diamètre $D_g + d_p$. On peut dès lors définir un « volume de collision » ($V_{\text{collision}}$) par unité de temps, V_g étant la vitesse de chute de la goutte, $V_p(d_p)$ étant la vitesse de chute de la particule de diamètre d_p et Δt la durée de la chute (Équation 1.4).

$$V_{\text{collision}} = \frac{\pi}{4} (D_g + d_p)^2 \cdot (V_g - V_p(d_p)) \Delta t \quad \text{Équation 1.4}$$

Néanmoins, lorsque la goutte s'approche des particules, les forces exercées par le champ d'écoulement autour de cette dernière ont tendance à éloigner les particules du centre de l'écoulement, ce qui a pour effet de modifier leurs trajectoires. Ainsi, toutes les particules se trouvant

dans ce cylindre ne sont pas collectées par la gouttelette. La collision est fonction de la taille des particules ainsi que de leur distance par rapport à la goutte. On définit alors l'efficacité de collecte entre les particules et les gouttelettes $E(D_g, d_p)$ afin de représenter la part de particules de diamètre d_p contenue dans le volume de collision d'une gouttelette de diamètre D_g qui sont collectées. Une valeur de 1 traduit alors que toutes les particules se trouvant dans le volume de collision sont capturées par la gouttelette. L'efficacité de collecte $E(D_g, d_p)$ est définie comme étant le ratio de la section effective de collision par rapport à la section du cylindre. Plus simplement, il s'agit du ratio entre le nombre total de collisions ayant lieu entre les particules et les gouttelettes avec le nombre total de particules se trouvant dans une surface correspondant à la section du cylindre.

La variation du nombre de particules $n(d_p)$ par unité de temps due au lessivage des particules de diamètre d_p peut être représenté par l'équation 1.5 :

$$\frac{\partial n(d_p)}{\partial t} = -\Lambda(d_p) \cdot n(d_p) \quad \text{Équation 1.5}$$

Où le coefficient de lessivage $\Lambda(d_p)$, qui permet de décrire le taux de collecte des particules de diamètre d_p par une pluie décrite par une distribution de la taille des gouttes de pluie $N(D_g)$, s'exprime selon l'Équation 1.6 :

$$\Lambda(d_p) = \int_0^{\infty} \frac{\pi}{4} D_g^2 V_g(D_g) E(d_p, D_g) N(D_g) dD_g \quad \text{Équation 1.6}$$

Les travaux de Slinn (1983) sur l'efficacité de collecte prennent en compte les mécanismes d'interception, de diffusion brownienne ainsi que d'impaction inertielle, quand d'autres intègrent également dans le calcul de l'efficacité de collecte des mécanismes supplémentaires comme les effets phorétiques (Slinn & Hales, 1971 ; Davenport & Peters, 1978 ; Andronache, 2004b ; Santachiara *et al.*, 2013 ; Sow & Lemaitre, 2016), et la recirculation arrière (Quérel *et al.*, 2013 ; Lemaitre *et al.*, 2017 ; Jones *et al.*, 2022).

L'évolution de l'efficacité de collecte ainsi que le processus dominant en fonction du diamètre des particules atmosphériques et des gouttes sont représentés sur la Figure 1.3. Ainsi, selon la taille des gouttes, l'impaction inertielle est le mécanisme de collecte le plus efficace pour la fraction grossière des particules avec l'interception et la collecte électrostatique, tandis que la diffusion brownienne, la thermophorèse et la recirculation arrière prédominent la collecte des particules submicroniques (Jones *et al.*, 2022).

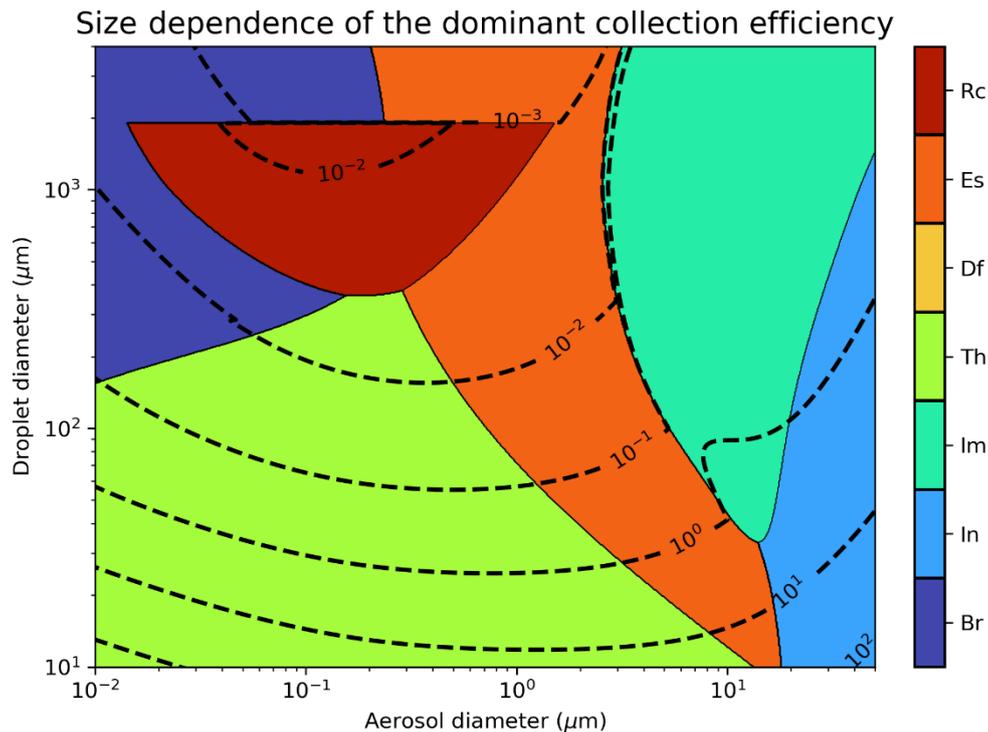


Figure 1.3. Processus dominant l'efficacité de collecte en fonction du diamètre de l'aérosol (μm) et de la goutte de pluie (μm). Rc correspond à la capture arrière, Es à la charge électrique, Df à la diffusiophorèse, Th à est la thermophorèse, Im à l'impaction inertielle, In à l'interception et Br à la diffusion brownienne. Les lignes pointillées montrent les contours à espacement logarithmique de l'efficacité totale de la collecte. Figure extraite de Jones *et al.* (2022).

Pour estimer le coefficient de lessivage et l'efficacité de collecte E , il faut donc que l'on soit capable de documenter correctement à la fois les propriétés des aérosols et celles des précipitations. L'ensemble de ces mesures reste difficile à mettre en place *in situ*. Des schémas empiriques ou simplifiés du coefficient de lessivage ont donc été proposés. À partir de mesures de terrain, Laakso *et al.* (2003) ont déterminé une relation empirique du coefficient de lessivage en fonction de la taille des particules et de l'intensité de précipitation. Le coefficient de lessivage a aussi pu être relié simplement à l'intensité de précipitation avec une relation puissance de type $\Lambda = a \times R^b$ (Okita *et al.*, 1996 ; Andronache, 2004a ; Xu *et al.*, 2017).

Wang *et al.* (2010) ont évalué les différentes façons de représenter les coefficients de lessivage théoriques (Mircea *et al.*, 2000 ; Loosmore & Cederwall, 2004 ; Park *et al.*, 2005 ; Andronache *et al.*, 2006 ; Feng, 2007 ; Croft *et al.*, 2009) et empiriques (Baklanov & Sørensen, 2001 ; Laakso *et al.*, 2003 ; Henzing *et al.*, 2006) que l'on retrouve dans la littérature et qui sont présentés sur la Figure 1.4. Les études de Wang *et al.* (2010) et de Duhanyan & Roustan (2011) tendent à montrer que les différentes représentations de la vitesse de chute des gouttes induisent certes une incertitude, mais qui reste faible (inférieur à un facteur 2) au regard des autres incertitudes liées à la représentation de la distribution granulométrique des gouttelettes (facteur 3 à 5) et de l'efficacité de collecte (jusqu'à 1 à 2 ordres de grandeur). Ces différences s'expliquent par l'importance des effets phorétiques et électrostatiques qui dominent la capture des particules dans le *Greenfield Gap* et qui ne sont pas pris

en compte dans toutes les paramétrisations existantes (e.g., Davenport & Peters, 1978 ; Wang *et al.*, 1978 ; Andronache *et al.*, 2006). De récentes études ont également mis en avant l'importance de la recirculation arrière dans cette gamme de taille des particules, pouvant accentuer davantage les différences observées entre les différentes paramétrisations théoriques (e.g., Quérel *et al.*, 2013 ; Lemaitre *et al.*, 2017 ; Jones *et al.*, 2022).

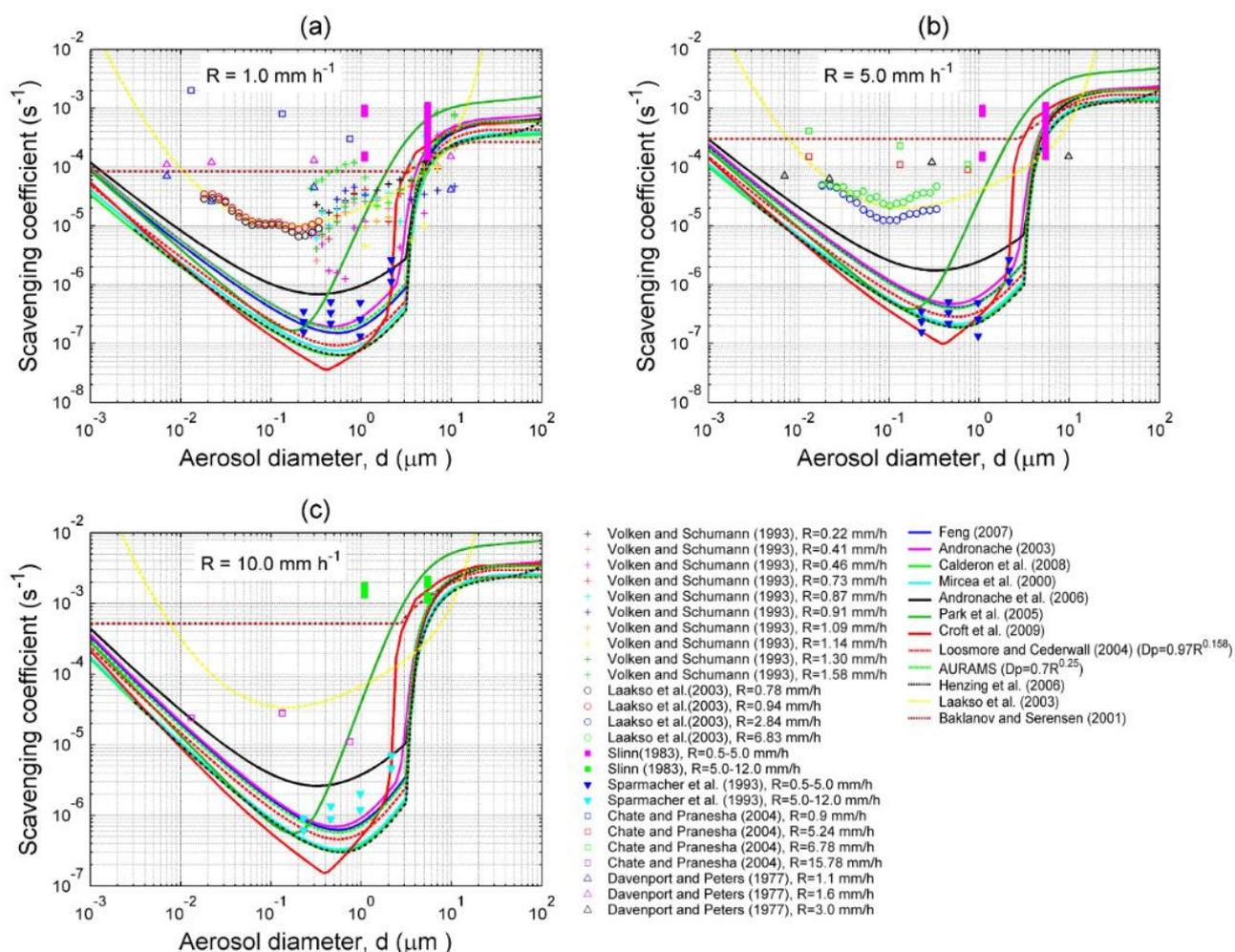


Figure 1.4. Coefficients de lessivage en fonction du diamètre de l'aérosol calculés à partir de dix paramétrages théoriques et de deux paramétrisations empiriques et tirées de mesures disponibles pour des intensités de pluie de (a) $R = 1 \text{ mm h}^{-1}$, (b) $R = 5 \text{ mm h}^{-1}$, et (c) $R = 10 \text{ mm h}^{-1}$. La paramétrisation de Laakso *et al.* (2003) n'est valable que pour les particules dont le diamètre est compris entre 0,01 et 0,5 μm . Figure extraite de Wang *et al.* (2010).

1.2.3. Ratio de lessivage

Le ratio de lessivage, noté ci-après WR , est un paramètre qui intègre, sans distinction des processus, l'efficacité relative du lessivage des composés particulaires et des éléments chimiques en considérant leur transfert de l'air dans l'eau. Il est défini comme le rapport entre la concentration d'une espèce dans l'eau de pluie ($\mu\text{g kg}^{-1}$) et sa concentration dans l'air ($\mu\text{g kg}^{-1}$) suivant l'Équation 1.7 (Chamberlain, 1960) :

$$WR = \frac{C_{\text{pluie}}}{C_{\text{air}}} \quad \text{Équation 1.7}$$

Bourcier *et al.* (2012) ont proposé de déterminer WR en considérant dans le calcul le volume d'eau précipité (V_{tot} , en mm) et la hauteur de la couche limite (H_{CL} , en m) estimant cette dernière égale à la hauteur de la base du nuage (Équation 1.8) :

$$WR = \frac{V_{\text{tot}}}{H_{\text{CL}}} \cdot \frac{C_{\text{pluie}}}{C_{\text{air}}} \quad \text{Équation 1.8}$$

WR peut également être utilisé pour estimer les flux de dépôt humide (F_h , $\mu\text{g m}^{-2} \text{j}^{-1}$) en connaissant les concentrations dans l'air et les taux de précipitation (P , mm j^{-1}) (Gatz, 1974 ; Krey & Toonkel, 1974 ; Duce *et al.*, 1991 ; Cheng *et al.*, 2021) (Équation 1.9) :

$$F_h = WR \times P \times C_{\text{air}} \quad \text{Équation 1.9}$$

WR a été régulièrement utilisé pour caractériser les dépôts humides par les précipitations pour différents types d'aérosols particulaires et composés chimiques rencontrés dans différents environnements atmosphériques (Jaffrezo *et al.*, 1990 ; Duce *et al.*, 1991 ; Ducret & Cachier, 1992 ; Guerzoni *et al.*, 1995 ; Encinas *et al.*, 2004 ; Cerqueira *et al.*, 2010, Marticorena *et al.*, 2017).

Par exemple, Duce *et al.* (1991) ont utilisé des WR, des concentrations atmosphériques mesurées ainsi que des taux de précipitation estimés pour quantifier le dépôt de poussières minérales en régions océaniques. La compilation des WR pour les poussières minérales montre une grande amplitude de leurs valeurs, généralement entre 200 et 2000 (Duce *et al.*, 1991 ; Marticorena *et al.*, 2017), avec des écarts pouvant être supérieurs à proximité des zones d'émissions où les concentrations atmosphériques en poussières minérales varient sur plusieurs ordres de grandeur (Marticorena *et al.*, 2017).

Les WR ont aussi été documentés pour les espèces ioniques présentes dans les précipitations, notamment pour les nitrates, sulfates et chlorures dans différents environnements urbains (Gatz, 1974 ; Jaffrezo *et al.*, 1990 ; Encinas *et al.*, 2004 ; Lin *et al.*, 2021), ruraux (Pratt & Krupa, 1985 ; Encinas & Casado, 1999 ; Shrestha *et al.*, 2002 ; Cheng & Zhang, 2017), marins (Savoie *et al.*, 1987 ; Guerzoni *et al.*, 1995 ; Granat *et al.*, 2002 ; He & Balasubramanian, 2009). Certaines études ont documenté des WR pour les espèces élémentaires, notamment l'aluminium, le fer et le zinc dans des environnements urbains (Huff, 1973 ; Jaffrezo & Colin, 1988 ; Sakata *et al.*, 2008), ruraux (Peirson *et al.*, 1973 ; Gatz, 1974 ; Lindberg, 1982 ; Chan *et al.*, 1986 ; Dasch & Wolff, 1989 ; Hewitt & Rashed, 1991) et marins (Buat-Ménard & Duce, 1986 ; Arimoto *et al.*, 1987 ; Wolff *et al.*, 1987 ; Kane *et al.*, 1994 ; Sakata *et al.*, 2008). Néanmoins, il existe encore assez peu de données de WR élémentaires en raison du manque de mesures colocalisées de la composition élémentaire des précipitations et des aérosols (Cheng *et al.*, 2021).

La Figure 1.5 représente une compilation des WR issus de la littérature et déterminés pour des espèces ioniques et élémentaires. Les valeurs de WR des différentes espèces varient sur plusieurs ordres de grandeur, avec des valeurs pour des espèces élémentaires comme l'aluminium, le zinc, le manganèse et le fer comprises entre 100 et 1 000, et des valeurs pour les espèces ioniques majeures allant de plusieurs centaines à plusieurs milliers.

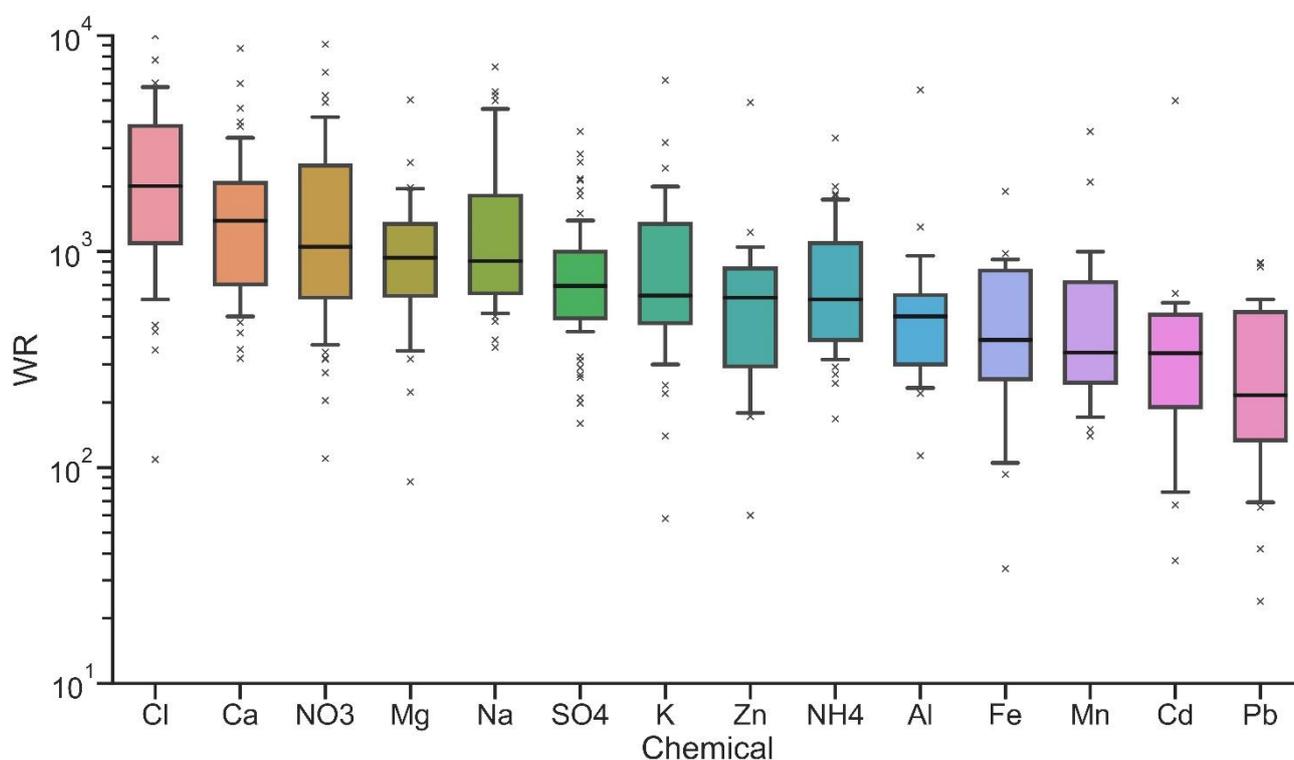


Figure 1.5. Compilation de ratios de lessivage (WR) d'espèces ioniques et élémentaires issu de la littérature. La médiane, les 25e à 75e percentiles (boîte) et les 10e à 90e percentiles sont représentés. Voir la liste des études en Annexe A.

Pour les mêmes évènements de dépôts humides, la dispersion des WR entre espèces est expliquée au premier ordre par les caractéristiques des particules comme leur diamètre et leur solubilité (Gatz, 1974 ; Jaffrezo & Colin, 1988 ; Kane *et al.*, 1994 ; Tuncel & Ungör, 1996 ; Samara & Tsitouridou, 2000 ; Cheng *et al.*, 2021), mais aussi à une contribution de la phase gazeuse qui varie selon les espèces (Casado *et al.*, 1996 ; Kasper-Giebl *et al.*, 1999 ; Cheng & Zhang, 2017 ; Lin *et al.*, 2021).

La Figure 1.6 illustre la dépendance du WR avec le diamètre médian de la masse des aérosols observée par Jaffrezo & Colin (1988) lors de prélèvements réalisés à Paris. Ces derniers reportent des ratios de lessivage diminuant avec la taille des aérosols sur la gamme 2 à 5 μm . Cette dépendance en taille a également été observée par Cheng *et al.* (2021) qui ont effectué une revue de la littérature concernant les ratios de lessivage des espèces élémentaires. Ces derniers ont déterminé que les éléments se trouvant majoritairement dans la fraction fine des particules ($\text{PM}_{2.5}$) comme le cadmium et le plomb présentent des WR médians plus faibles d'un facteur 3 que les éléments se trouvant majoritairement dans la fraction grossière ($\text{PM}_{2.5-10}$) comme le calcium, le

magnésium, l'aluminium et le sodium. Les auteurs ont néanmoins trouvé des exceptions avec les valeurs de WR du fer et du silicium qui, bien que majoritairement dans la fraction grossière, comporte des ratios de lessivage du même ordre de grandeur que les éléments se trouvant dans la fraction fine.

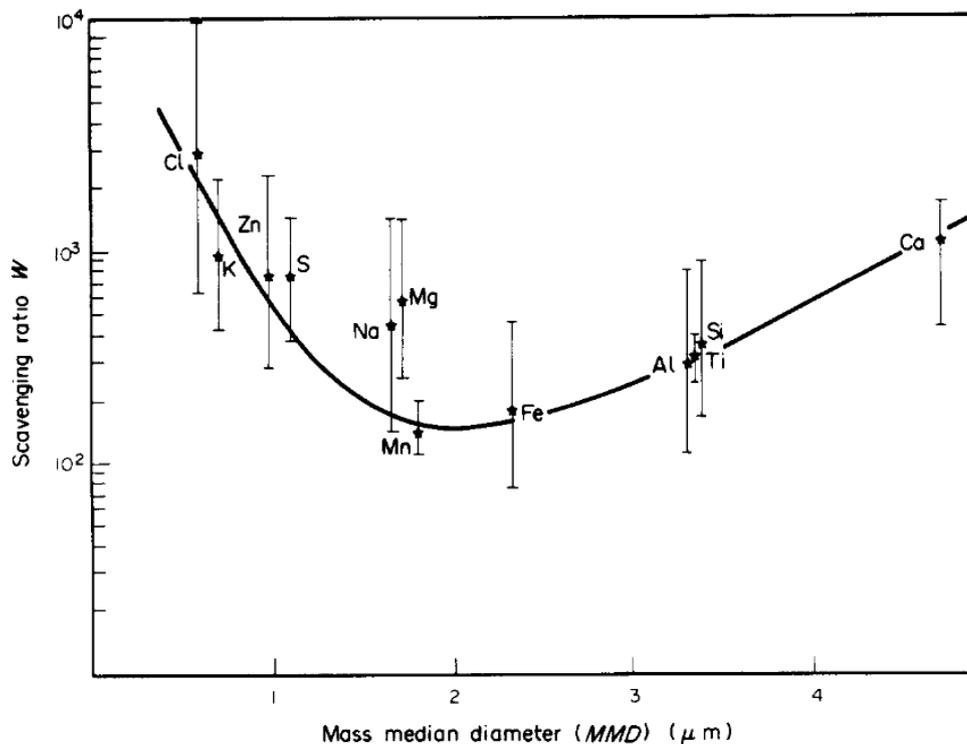


Figure 1.6. Évolution des ratios de lessivage (W) avec le diamètre médian de la masse des aérosols (MMD). Figure extraite de Jaffrezo & Colin (1988).

L'une des explications repose sur le fait qu'en plus de la taille des aérosols, leur solubilité est également à prendre en compte. Selon Jaffrezo & Colin (1988), les espèces insolubles sont principalement sujettes au mécanisme de *washout* alors que les espèces solubles sont également soumises au mécanisme de *rainout* par des processus de nucléation au cours de leur transport. Ceci permet en partie d'expliquer les valeurs plus importantes obtenues pour les espèces majoritairement solubles (Cl, Zn, S) en comparaison avec les espèces élémentaires (Fe, Al, Si) qui ne sont pas ou peu soluble et donc pas sujettes aux mêmes mécanismes de lessivage (e.g., Jaffrezo & Colin, 1988). Enfin, un autre paramètre à prendre en compte pour comprendre la différence des ratios de lessivage entre les composés est la contribution de la phase gazeuse dans le dépôt humide. En effet, le dioxyde de soufre, l'ammoniac, l'acide chlorhydrique ainsi que les oxydes d'azotes (NO_x et HNO_3) peuvent être également lessivés et contribuer à une part non négligeable des concentrations de sulfates (30 à 37 %), ammonium (15 à 52 %), chlorure (jusqu'à 95 %) et nitrates (30 à 96 %) dans les précipitations (e.g., Casado *et al.*, 1996 ; Kasper-Giebl *et al.*, 1999 ; Cheng & Zhang, 2017 ; Lin *et al.*, 2021).

Les différences observées pour un même composé s'expliquent par des différences de concentrations atmosphériques, de distribution granulométrique des aérosols, des facteurs météorologiques comme la vitesse du vent, l'intensité et le cumul de précipitation, la taille des gouttes, la provenance de la masse d'air, ainsi qu'à une contribution de la phase gazeuse qui varient selon la région et la saison étudiée (Jaffrezo *et al.*, 1990 ; Kasper-Giebl *et al.*, 1999 ; Granat *et al.*, 2002 ; Kulshrestha *et al.*, 2009 ; Cheng & Zhang, 2017 ; Lin *et al.*, 2021).

L'utilisation des ratios de lessivages requiert de nombreuses hypothèses (Slinn, 1983). Le lessivage est un processus qui dépend de la taille des gouttelettes et des particules alors que le calcul du ratio de lessivage est calculé en utilisant une concentration atmosphérique intégrée, souvent PM_{2,5}, PM₁₀ ou TSP ainsi qu'un flux de dépôt et d'un volume de précipitation, sans distinction de taille des gouttelettes. Néanmoins, il semble y avoir une constance dans les valeurs reportées pour des composés présents dans des particules de tailles similaires (Duce *et al.*, 1991 ; Cheng *et al.*, 2021). Bien que certaines études utilisent des mesures de concentrations atmosphériques au niveau des nuages (Davis *et al.*, 1991 ; Bourcier *et al.*, 2012), la majeure partie des études portant sur les WR utilisent des concentrations mesurées en surface en supposant l'homogénéité de la colonne sous le nuage. Enfin, le calcul de WR est intégré sur la durée de l'évènement, et ne prend donc pas en compte les variations temporelles successives des concentrations atmosphériques en raison du lessivage de la colonne atmosphérique ni d'une évolution des intensités de précipitations pouvant avoir lieu durant un évènement. Afin que le WR soit le plus représentatif possible du lessivage, il convient d'utiliser pour son calcul une concentration représentative de la masse d'air traversée par les gouttelettes de pluie sous le nuage.

Malgré ces limites, les calculs de WR sont toujours largement utilisés dans le but d'une part, d'avoir un aperçu de l'efficacité relative des processus de lessivage des particules et d'autre part de pouvoir, dans une certaine mesure, estimer des flux de dépôts humides (e.g., Budhavant *et al.*, 2020 ; Lin *et al.*, 2021 ; Cheng *et al.*, 2021).

1.3. Variabilité des flux de dépôts humides et de leurs compositions

Les dépôts humides d'aérosols atmosphériques n'ont lieu que lorsqu'il y a la présence simultanée d'aérosols atmosphériques et de pluies précipitantes jusqu'à la surface terrestre. C'est donc un phénomène sporadique variable dans l'espace et le temps. Une part de cette variabilité est pilotée par les processus d'émission et de formation des aérosols, et de leur dispersion et transport dans l'atmosphère, intervenants en amont du dépôt. L'autre est pilotée par les conditions permettant aux nuages de précipiter. Une vision intégrée de la variabilité spatiale et temporelle des aérosols au cours de leur cycle atmosphérique est nécessaire pour comprendre les variations de concentrations massiques et de compositions des dépôts humides.

1.3.1. Variations des émissions et concentrations atmosphériques en aérosols

La variabilité spatiale et temporelle des teneurs atmosphériques en aérosols a été documentée à partir de mesures *in situ* des concentrations de surface (e.g., Marticorena *et al.*, 2010 ; Tørseth *et al.*, 2012), de mesures photométriques d'épaisseur optique, qui est un proxy de la charge en aérosol intégrée sur la colonne atmosphérique, notamment par le réseau de mesures AERONET (Holben *et al.*, 1998), ainsi qu'à partir de produits aérosols dérivés des observations satellitaires par exemple à partir du spectromètre MODIS (Ichoku *et al.*, 2004 ; Remer *et al.*, 2005), du radiomètre MSG-SEVIRI¹¹ (Schepanski *et al.*, 2007 ; Carrer *et al.*, 2010), de l'interféromètre IASI (Klüser *et al.*, 2012 ; Cuesta *et al.*, 2015) ou bien du lidar CALIOP¹² (Winker *et al.*, 2009). Ces informations permettent d'avoir un suivi aussi bien résolu en temps que sur la distribution horizontale et verticale des aérosols, ces derniers se trouvant principalement dans les 1 à 2 premiers kilomètres d'altitude.

Des variabilités sur différentes échelles de temps, journalières, saisonnières et interannuelles ont été documentées par exemple pour les poussières minérales.

Les évènements de poussières sont des phénomènes à seuil pulsé et sporadique et les concentrations atmosphériques de PM₁₀ qui y sont associées peuvent augmenter de plus de deux ordres de grandeur (jusqu'à 14 000 µg m⁻³) en l'espace de 10 min seulement en région sahélienne à proximité des zones d'émission (Marticorena *et al.*, 2010). De telles variations de concentration sont

¹¹ *Meteosat Second Generation - Spinning Enhanced Visible and InfraRed Imager*

¹² *Cloud-Aerosol Lidar with Orthogonal Polarization ; lidar = Light Detection And Ranging*

fréquemment observées dans les régions sources lors du passage de systèmes convectifs mésoéchelles (MCS¹³) (e.g., Takemi, 1999 ; Bergametti *et al.*, 2022).

Comme l'illustrent les Figure 1.7 a et b, les poussières minérales nord-africaines peuvent ensuite être transportées dans l'atmosphère sur de longues distances. Ainsi, il est fréquent que des poussières minérales soient transportées en Europe occidentale, notamment en Espagne et en France (Figure 1.7 b ; Pey *et al.*, 2013 ; Salvador *et al.*, 2014), mais aussi à travers l'océan Atlantique jusqu'en Amérique (Figure 1.7 a ; Ben-Ami *et al.*, 2010 ; Prospero *et al.*, 2014) entraînant des gradients de concentrations locaux à régionaux très marqués.

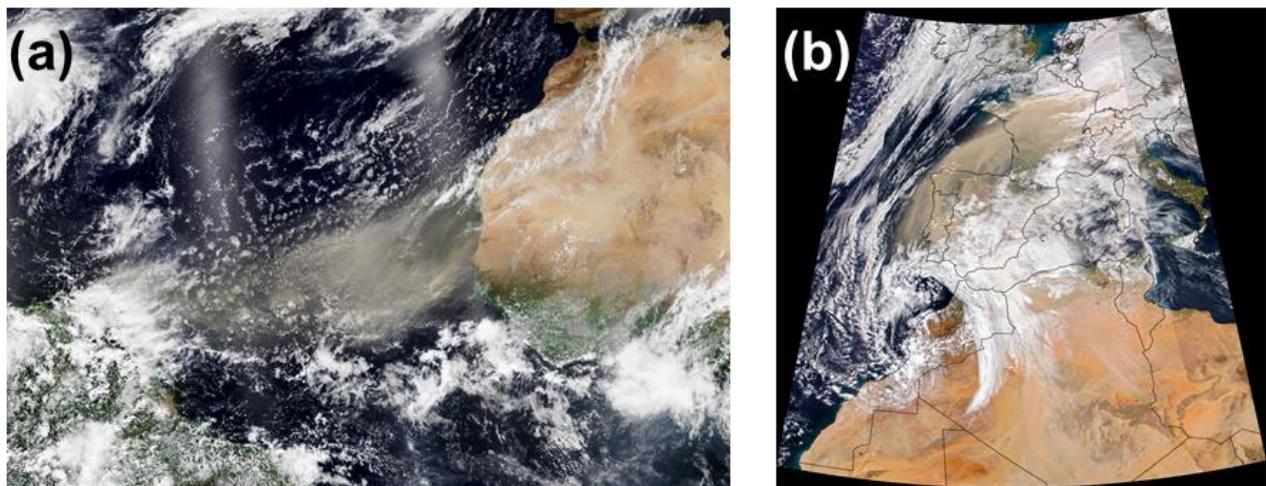


Figure 1.7. (a) Panaches de poussières minérales en provenance de l'Afrique au-dessus de l'océan atlantique (5 juin 2022) ; (b) Panache de poussières minérales en provenance du nord de l'Afrique qui a traversé la Méditerranée jusqu'en Europe occidentale (15 mars 2022). Les images ont été acquises à l'aide du radiomètre imageur dans l'infrarouge visible (VIIRS¹⁴) à bord de l'engin spatial NOAA-20. Images de NASA's Earth Observatory.

À ce caractère sporadique des événements de poussières se superposent des variabilités saisonnière et interannuelle. À partir de mesures horaires faites sur 3 sites sahéliens situés au Niger au Mali et au Sénégal pendant plusieurs années, Marticorena *et al.* (2010) et Kaly *et al.* (2015) ont documenté le cycle saisonnier des concentrations mensuelles de poussières minérales variant sur un ordre de grandeur, de $11 - 32 \mu\text{g m}^{-3}$ à $144 - 205 \mu\text{g m}^{-3}$ (Figure 1.8). Le maximum est observé durant la saison sèche (novembre à avril) et le début de la saison humide (mai – octobre) en raison d'un transport de poussières sahariennes et de systèmes convectifs de mésoéchelles responsables de soulèvements de poussières minérales très intenses (Williams *et al.*, 2009) ; et un minimum durant la saison humide en raison d'un lessivage des particules atmosphériques d'une part (Marticorena *et al.*, 2010 ; Kaly *et al.*, 2015) et d'autre part par l'inhibition de l'érosion locale par les précipitations et l'apparition de la végétation (Bergametti *et al.*, 2020).

¹³ Mesoscale Convective System

¹⁴ Visible Infrared Imaging Radiometer Suite

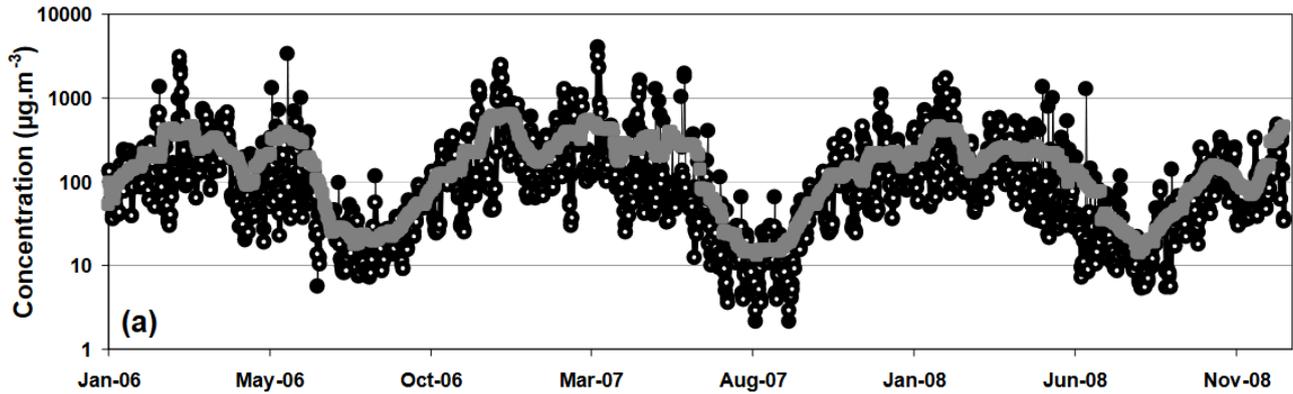


Figure 1.8. Concentrations moyennes journalières (cercle noir), médianes (cercle ouvert) et moyennes glissantes sur 30 jours de la moyenne journalière (ligne grise) à Banizoumbou (Niger) entre janvier 2006 et décembre 2008. Figure extraite de Marticorena *et al.* (2010). L'axe des ordonnées est en échelle logarithmique.

Une forte variabilité temporelle et spatiale des concentrations atmosphériques en aérosols anthropiques est également observée. Les périodes de fortes activités anthropiques au cours de la journée et de la semaine influencent les concentrations atmosphériques (Kondo *et al.*, 2006 ; von Bismarck-Osten *et al.*, 2013 ; Favez *et al.*, 2021). La Figure 1.9 illustre le cycle diurne des concentrations de carbone élémentaire avec des *maxima* correspondant au pic de densité du trafic routier attribué aux trajets domicile – travail (le matin vers 8 h et en début de soirée vers 18 – 19 h), et une baisse générale des concentrations de carbone élémentaire dû à la combustion d'énergie fossile (eBC_{ff}) lors des jours de repos (samedi et dimanche).

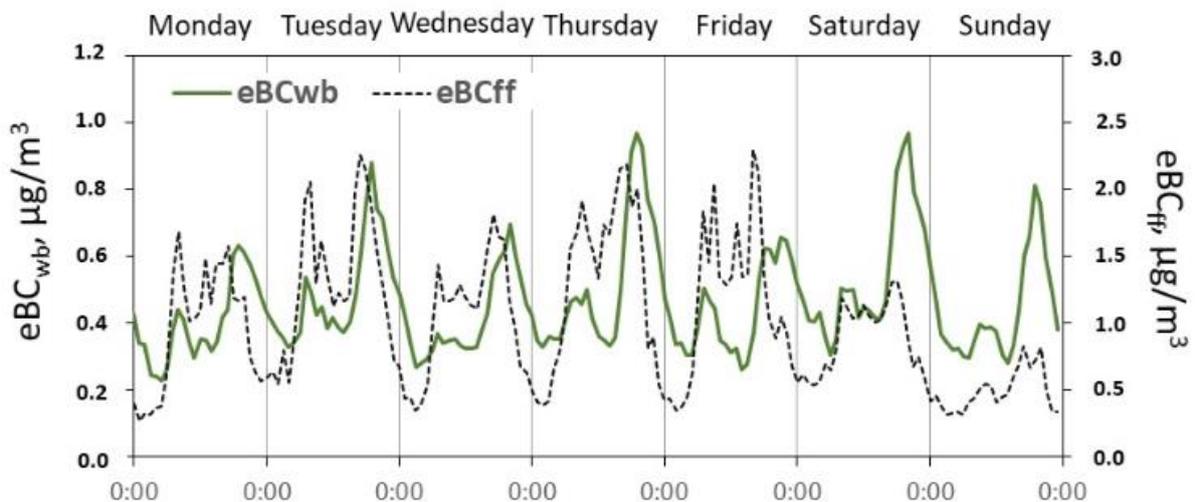


Figure 1.9. Variations diurnes hebdomadaires moyennes des concentrations de carbone élémentaire issu de la combustion de biomasse (eBC_{wb}) et de la combustion d'énergie fossile (eBC_{ff}) à la station de fond urbaine de Poitiers pendant la saison hivernale (2017-2018). Figure extraite de Favez *et al.* (2021).

Par ailleurs, on observe fréquemment des épisodes de pollutions en France au printemps, à l'échelle régionale, voire nationale, qui dépendent des conditions météorologiques et du type d'émissions (LCSQA, 2016). Cet épisode printanier typique de pollution aux particules s'explique par les fortes concentrations en aérosols secondaires comme les nitrates et sulfates d'ammonium. Ceci est lié d'une part à l'augmentation des émissions d'ammoniac issu de l'agriculture à cette période de l'année et d'autre part aux émissions de NO_x de l'industrie et du trafic routier (Favez *et al.*, 2021 ; Airparif, 2021).

La Figure 1.10 présente les concentrations massiques en aérosols (ammonium, sulfates, nitrates, OC, EC, poussières minérales et sels marins) dans les PM₁₀ mesurées sur des sites ruraux et urbains dans plusieurs régions continentales du monde. Les aérosols atmosphériques ont des distributions spatiales et temporelles très hétérogènes, qui s'expliquent en premier lieu par leurs différentes sources spécifiques et leurs processus d'émissions et de formations, mais aussi par les différents mécanismes de dispersion au cours de leur transport atmosphérique et dépôts (Figure 1.10). On peut observer que les concentrations massiques, mais aussi les compositions chimiques des aérosols diffèrent spatialement. On retrouve ainsi des concentrations en aérosols pouvant varier sur trois ordres de grandeur (de moins de quelques dixièmes de $\mu\text{g m}^{-3}$ à plusieurs dizaines de $\mu\text{g m}^{-3}$) et spécifiques d'une région à l'autre selon la présence de sources d'émissions (activités anthropiques qui y ont lieu, émissions naturelles qui s'y produisent). En effet, les poussières minérales présentent des concentrations élevées dans les régions situées proches et sous le vent des principaux déserts du monde (Afrique et Asie) tandis que les sels marins sont majoritaires dans les régions marines (Océan Atlantique nord et océan Indien). Néanmoins, la présence d'autres sources d'émissions, comme l'industrie, explique la plus grande diversité d'aérosols mesurés en Asie en comparaison avec l'Afrique. On observe des contributions relatives en EC et sulfates plus importantes dans les régions anthropisées (Europe, Amérique du Nord, Asie...).

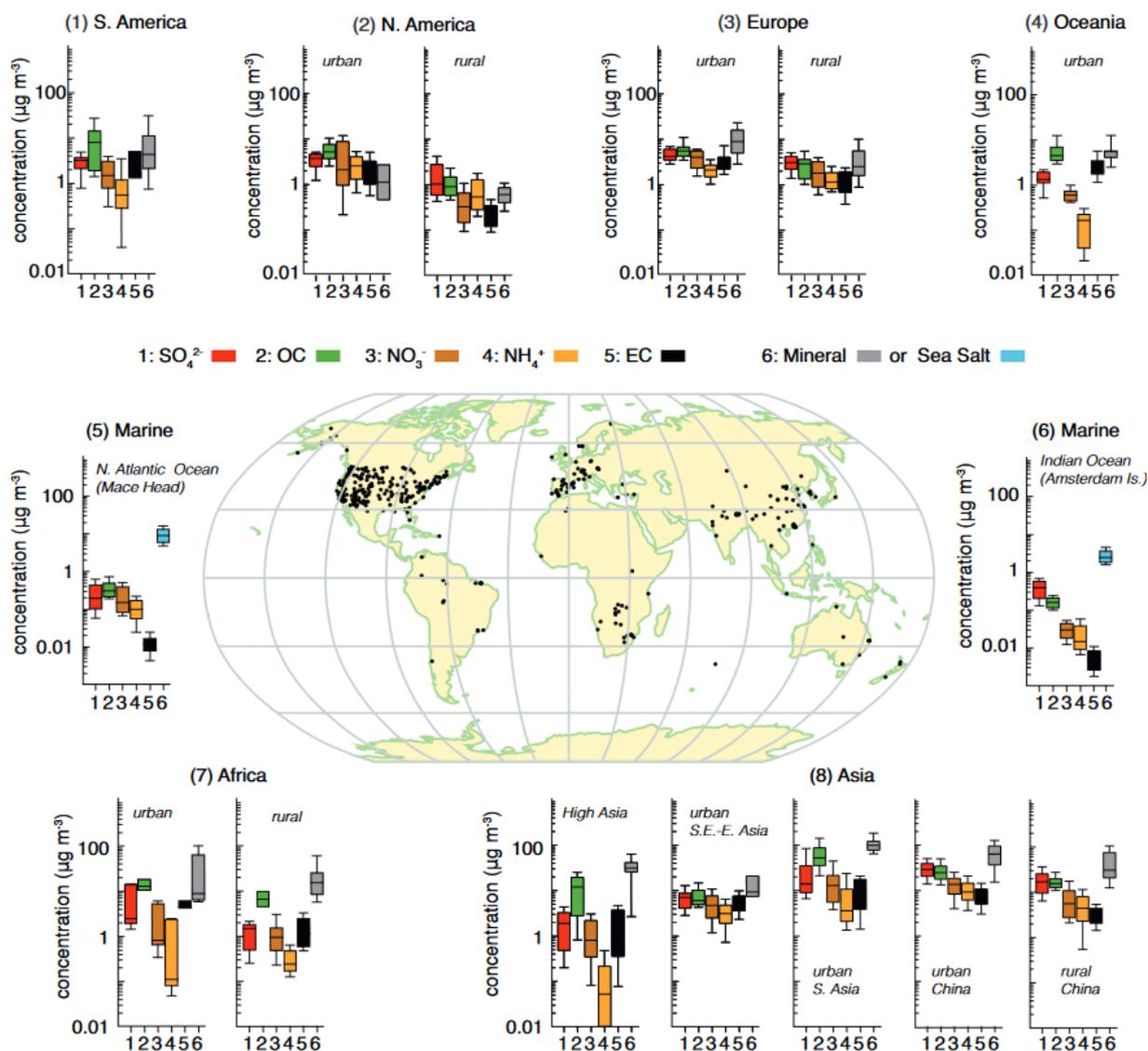


Figure 1.10. Concentrations massiques (représentées par des boxplots et exprimées en $\mu\text{g m}^{-3}$) de sept composants majeurs des aérosols pour les particules de diamètre inférieur à $10\ \mu\text{m}$, pour différentes régions et provenant de divers sites ruraux et urbains disposant d'au moins une année entière de données. La médiane, les 25^e à 75^e percentiles (boîte) et les 10^e à 90^e percentiles sont représentés. La densité des sites utilisés dans cette étude varie pour chaque zone. Les données de l'Atlantique Nord et de l'océan Indien correspondent à des mesures provenant de sites uniques (Mace Head et l'île Amsterdam, respectivement). Par souci de cohérence, la masse de l'aérosol organique a été convertie en celle du carbone organique (OC) (facteur de conversion fourni dans chaque étude). Figure extraite du 5^e rapport du GIEC (Figure 7.13, Boucher et al., 2014). La liste des références est présentée dans Boucher et al. (2014).¹⁵

¹⁵ (1) l'Amérique du Sud (Artaxo et al., 1998 ; Morales et al., 1998 ; Artaxo et al., 2002 ; Celis et al., 2004 ; Bourotte et al., 2007 ; Fuzzi et al., 2007 ; Mariani & Mello, 2007 ; de Souza et al., 2010 ; Martin et al., 2010a ; Giada et al., 2011) ; (2) l'Amérique du Nord avec les États-Unis urbains (Chow et al., 1993 ; Kim et al., 2000 ; Ito et al., 2004 ; Malm & Schichtel, 2004 ; Sawant et al., 2004 ; Liu et al., 2005) ; et les États-Unis ruraux (Chow et al., 1993 ; Malm et al., 1994 ; Malm & Schichtel, 2004 ; Liu et al., 2005) ; (3) l'Europe avec l'Europe urbaine (Lenschow et al., 2001 ; Querol et al., 2001, 2004, 2006, 2008 ; Roosli et al., 2001 ; Rodriguez et al., 2002, 2004 ; Putaud et al., 2004 ; Hueglin et al., 2005 ; Lonati et al., 2005 ; Viana et al., 2006, 2007 ; Perez et al., 2008 ; Yin et Harrison, 2008 ; Lodhi et al., 2009) ; et l'Europe rurale (Gullu et al., 2000 ; Querol et al., 2001, 2004, 2009 ; Rodriguez et al., 2002 ; Putaud et al., 2004 ; Puxbaum et al., 2004 ; Rodriguez et al., 2004 ; Hueglin et al., 2005 ; Kocak et al., 2007 ; Salvador et al., 2007 ; Yttri, 2007 ; Viana et al., 2008 ; Yin & Harrison, 2008 ; Theodosi et al., 2010) ; (4) Océanie urbaine (Chan et al., 1997 ; Maenhaut et al., 2000 ; Wang & Shooter, 2001 ; Wang et al., 2005a ; Radhi et al., 2010) ; (5) l'océan Atlantique Nord marin (Rinaldi et al., 2009 ; Ovadnevaite et al., 2011) ; (6) l'océan Indien marin (Sciare et al., 2009 ; Rinaldi et al., 2011) ; (7) l'Afrique avec l'Afrique urbaine (Favez et al., 2008 ; Mkoma, 2008 ; Mkoma et al., 2009a) ; et l'Afrique rurale (Maenhaut et al., 1996 ; Nyanganyura et al., 2007 ; Mkoma, 2008, 2009 a, 2009 b ; Weinstein et al., 2010) ; (8) l'Asie avec la haute Asie, avec une altitude supérieure à 1680 m (Shresth et al., 2000 ; Zhang et al., 2001, 2008, 2012 b ; Carrico et al., 2003 ; Rastogi & Sarin, 2005 ; Ming et al., 2007a ; Rengarajan et al., 2007 ; Qu et al., 2008 ; Decesari et al., 2010 ; Ram et al., 2010) ; les zones urbaines de l'Asie du Sud-Est et de l'Est (Lee & Kang, 2001 ; Oanh et al., 2006 ; Kim et al., 2007 ; Han et al., 2008 ; Khan et al., 2010) ; les zones urbaines de l'Asie du Sud (Rastogi & Sarin, 2005 ; Kumar et al., 2007 ; Lodhi et al., 2009 ; Chakraborty & Gupta, 2010 ; Khare & Baruah, 2010 ; Raman et al., 2010 ; Safai et al., 2010 ; Sahu et al., 2011) ; Chine urbaine (Cheng et al., 2000 ; Yao et al., 2002 ; Zhang et al., 2002 ; Wang et al., 2003, 2005 b, 2006 ; Ye et al., 2003 ; Xiao & Liu, 2004 ; Hagler et al., 2006 ; Oanh et al., 2006 ; Zhang et al., 2011, 2012 b) ; et la Chine rurale (Hu et al., 2002 ; Zhang et al., 2002 ; Hagler et al., 2006 ; Zhang et al., 2012b).

1.3.2. Variabilité des dépôts humides en masse et en composition

Le dépôt intervenant en fin de cycle atmosphérique des aérosols, il présente une variabilité contrôlée par un ensemble de processus. La variabilité spatiale et temporelle des dépôts est ici illustrée avec l'exemple des poussières minérales dans un premier temps puis dans un second temps, la variabilité de la forme dissoute et particulaire des composés chimiques présents dans les retombées humides.

Variabilité des flux de dépôts : Focus sur les poussières minérales

L'étude spécifique du dépôt des poussières minérales est intéressante en raison de leur large spectre granulométrique et leur faible réactivité. Plusieurs réseaux ont été mis en place pour surveiller la distribution spatiale et l'évolution temporelle des dépôts de poussières minérales lors de campagnes de mesures sur le terrain ou sur plusieurs années (Prospero *et al.*, 1987 ; Ta *et al.*, 2004 ; TERNON *et al.*, 2010 ; Osada *et al.*, 2014 ; Vincent *et al.*, 2016 ; Marticorena *et al.*, 2017).

Ta *et al.* (2004) et Marticorena *et al.* (2017) ont étudié la variabilité spatiale et temporelle des flux de dépôts de poussières minérales à partir de jeux de données pluriannuelles, respectivement sur 50 sites urbains chinois dans la province du Gansu (1986 – 2000) et sur 3 sites situés au Sahel, au Niger, au Mali et au Sénégal (2006 – 2012). Ta *et al.* (2004) présentent des flux de dépôts totaux (sec + humide) maximums au printemps, où les vents et le nombre d'évènements de transport de poussières minérales sont à leur maximum, et un minimum à l'automne en raison de faibles vitesses de vents et du nombre d'évènements de poussières limité. Les auteurs ont également montré un gradient décroissant du nord vers le sud des flux de dépôts (181 à $499 \text{ g m}^{-2} \text{ an}^{-1}$), cohérent avec la distance des zones sources (les déserts de Taklimakan, de Badanjilin et de Tenggel) et le nombre d'évènements de poussières, mais anticorrélés à la quantité de précipitation (compris entre 100 et 500 mm an^{-1}). Les évènements de poussières et les précipitations ne se produisant pas simultanément dans cette région, le dépôt de poussières minérales est dû majoritairement au dépôt sec. A partir de mesures de dépôts totaux (sec + humide), mais aussi humides, Marticorena *et al.* (2017) ont montré la forte variabilité saisonnière des dépôts avec un maximum au printemps et un minimum en hiver. La contribution annuelle des dépôts humides au dépôt total varie entre 8 et 67% selon les sites. Les flux de dépôts dans cette région ne sont pas systématiquement corrélés à la quantité de précipitation, mais dépendent de la concomitance d'aérosols dans l'atmosphère avec les précipitations. Ainsi, la Figure 1.11 extraite de leur étude, indique que les flux de dépôt humides sont la principale source de variabilité des dépôts totaux aussi bien à l'échelle saisonnière qu'à l'échelle interannuelle. Marticorena *et al.* (2017) ont également montré l'existence d'un gradient décroissant d'est en ouest du flux de dépôt (92 à $133 \text{ g m}^{-2} \text{ an}^{-1}$) qui est cohérent avec le gradient de concentrations observées des PM_{10} (105 à $157 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$).

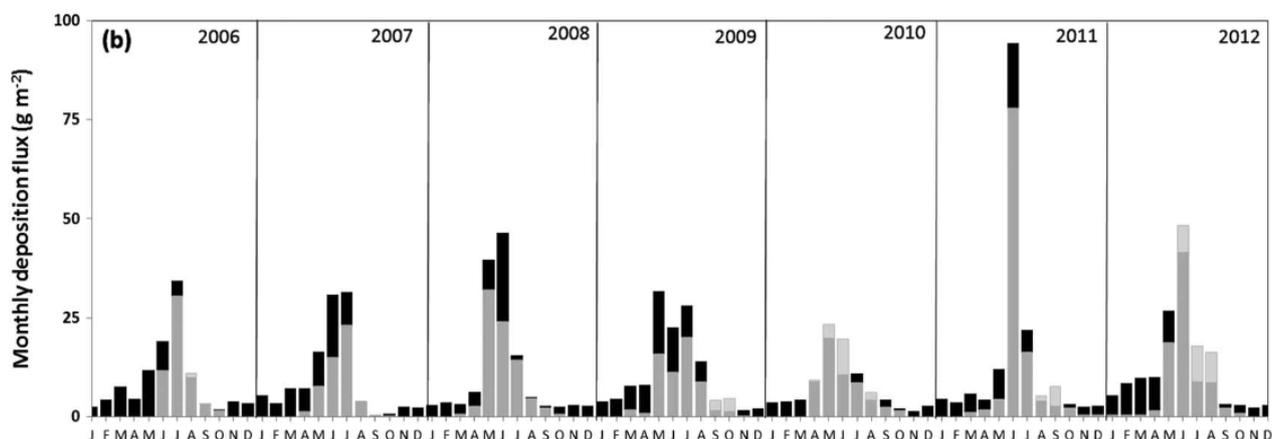


Figure 1.11. Flux mensuels de dépôts totaux (noir) et humides (gris) de 2006 à 2012 à Cinzana (Mali). Figure extraite de Marticorena *et al.* (2017).

La variabilité spatiale et temporelle des dépôts de poussières minérales au Japon a été étudiée par Osada *et al.* (2014) à partir de plus de 2 années de mesures continues (oct. 2008 – déc. 2010) sur 6 sites couvrant le Japon du nord-est au sud-ouest. Les auteurs ont également observé que les flux de dépôt suivent un cycle saisonnier corrélé aux variations observées de la fréquence d'évènement de poussières minérales au Japon (appelé « Kosa ») avec un maximum au printemps et un minimum en été. Ils ont aussi montré l'existence d'un gradient décroissant d'ouest en est du flux de dépôt total ($3,65$ à $12,6 \text{ g m}^{-2} \text{ an}^{-1}$) et humide ($1,65$ à $9,64 \text{ g m}^{-2} \text{ an}^{-1}$). En revanche, les auteurs ont observé une diminution de la taille des aérosols avec l'augmentation de la distance à la zone source d'une part, et d'autre part que la contribution des dépôts humides au dépôt total suit le même gradient, représentant 45 à 77 % du dépôt total selon les sites. Ce gradient s'explique par la distance des zones sources de poussières minérales et le dépôt progressif des plus grosses particules le long du transport par voie sèche ; l'emplacement relatif par rapport aux principales zones de transport ainsi que par la concomitance des évènements pluvieux avec les évènements de poussières minérales au cours de leur transport sur le territoire Japonais.

La variabilité spatiale des dépôts a également été observée dans le nord de l'océan Atlantique le long du transect reliant la côte ouest de l'Afrique aux Caraïbes, à partir de pièges à sédiments marins (van der Does *et al.*, 2016 ; van der Does *et al.*, 2020). Ces derniers ont montré l'existence d'un cycle saisonnier des dépôts avec un maximum à l'été et l'automne et un minimum pendant l'hiver et le printemps, les flux de dépôts étant contrôlés majoritairement par les dépôts humides qui se produisent durant l'été.

Le dépôt de particules minérales dans le bassin méditerranéen a été étudié régulièrement avec la mise en place de réseaux et campagnes de mesures s'intéressant au dépôt massique et à la composition chimique des précipitations (Bergametti *et al.*, 1989 ; Avila *et al.*, 1997 ; Ternon *et al.*, 2010 ; Guieu *et al.*, 2010 ; Vincent *et al.*, 2016 ; Desboeufs *et al.*, 2018). Les flux de dépôt sont

spatialement hétérogènes et suivent généralement des gradients d'intensités qui diminuent à mesure que l'on s'éloigne des sources d'émissions : de 60 g m⁻² an⁻¹ en Tunisie à 0,9 g m⁻² an⁻¹ au sud de la France (Vincent, 2016 ; Vincent *et al.*, 2016), de 25 g m⁻² an⁻¹ en Algérie jusqu'à 0,6 g m⁻² an⁻¹ au nord-est de la France (Lequy *et al.*, 2018). A titre d'illustration de la variabilité temporelle des dépôts humides, Bergametti *et al.* (1989) ont montré qu'un seul évènement de précipitation pouvait être responsable de 30 % du flux de dépôt total annuel de poussières. Avila *et al.* (1997) ont observé une forte variabilité interannuelle des dépôts humides de poussières minérales dans les pluies, qui représentent entre 25 à 45 % des retombées annuelles d'espèces dissoutes sur le site d'étude.

La Figure 1.12 est une compilation de données de mesures de dépôts de poussières minérales présentées ci-dessus ainsi que d'autres études issues de la littérature à titre illustratif de la variabilité spatiale des retombées atmosphériques. L'étude des mesures de dépôts humides et totaux effectués dans différentes régions permet d'identifier les facteurs contrôlant leur variation spatio-temporelle.

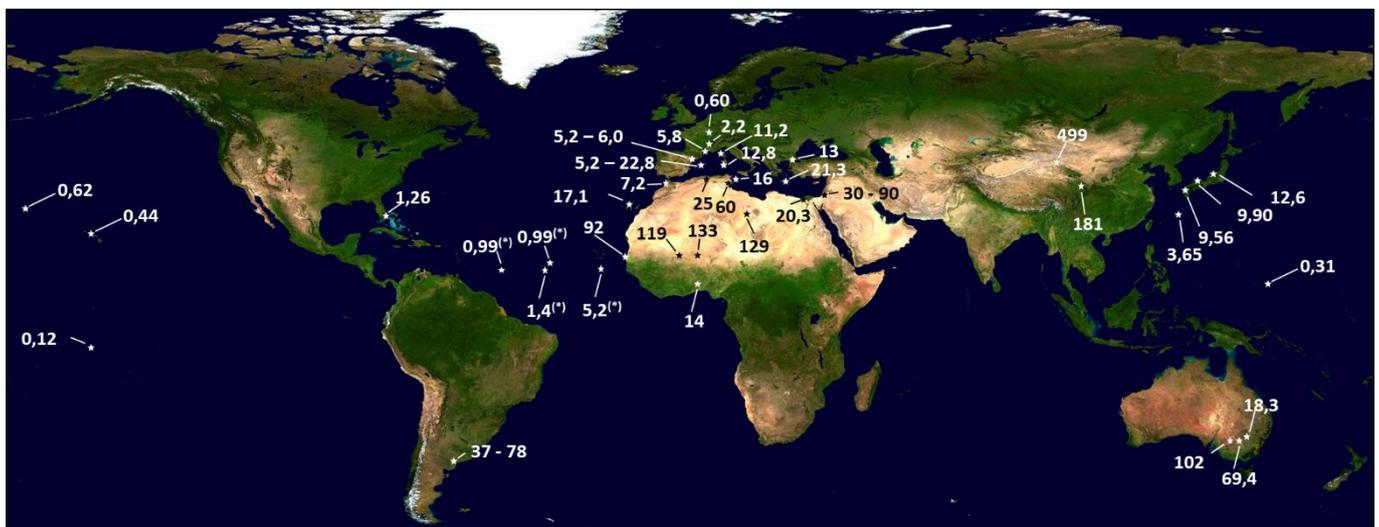


Figure 1.12. Flux de dépôts annuels (g m⁻² an⁻¹) de dépôts de poussières minérales mesurés dans le monde. (*) Mesures via des pièges à sédiments marins. Compilation de données issues de la littérature, pour le Pacifique Nord (Uematsu *et al.*, 1985) ; de Miami (Prospero *et al.*, 1987) ; Atlantique (van der Does *et al.*, 2020) ; Sahel (Sénégal, Mali, Niger ; Marticorena *et al.*, 2017) ; Bénin (Herrmann, 1996) ; Lybie (O'Hara *et al.*, 2006) ; Iles – Canaries et Espagne (Avila *et al.*, 1997) ; Castillo *et al.*, 2017) ; Lequy *et al.*, 2018) ; Maroc et Égypte (Guieu *et al.*, 2010) ; Algérie (Lequy *et al.*, 2018) ; Bassin méditerranéen Ouest (Vincent *et al.*, 2016 ; Laurent *et al.*, 2022 et références citées) ; Crète (Nihlén *et al.*, 1995) ; Turquie (Kubilay *et al.*, 2000) ; Israël (Ganor & Foner, 2001) ; Chine (Ta *et al.*, 2004) ; Japon (Osada *et al.*, 2014) ; Australie (Cattle *et al.*, 2009). Pour plus d'informations, voir le texte ci-dessus et les références citées. Le fond de carte provient de NASA's Earth Observatory.

La distance aux zones sources apparaît comme un critère prépondérant expliquant une variation sur plusieurs ordres de grandeur des dépôts de poussières minérales entre régions. Cette décroissance avec la distance s'explique par différents facteurs comme le dépôt progressif des plus grosses particules au cours du transport par sédimentation et lessivage des masses d'air (Osada *et al.*, 2014 ; van der Does *et al.*, 2016), les différentes voies de transports (Van der Does *et al.*, 2020) ainsi que l'occurrence de précipitations lors du transport (*e.g.*, Ta *et al.*, 2004 ; Osada *et al.*, 2014). La variabilité

saisonniers peut s'expliquer selon différents facteurs, pour les particules minérales, l'émission étant sporadique, les flux de dépôts dépendent de l'occurrence de vents forts et du nombre d'épisodes de poussières minérales (Ta *et al.*, 2004), mais aussi par les voies de transports qui diffèrent selon la saison comme la couche d'air saharienne transportée en haute altitude en été (5 – 7 km, « Saharan Air Layer ») au-dessus de l'Atlantique, favorisant le dépôt humide à plus longue distance des sources, par contraste avec les vents d'Harmattan qui transportent les poussières minérales à des altitudes plus basses (0 – 3 km) en hiver, saison où les précipitations sont rares dans cette région, favorisant le dépôt sec proche des sources (van der Does *et al.*, 2020). Enfin, quelques événements de pluie peuvent représenter une grande partie du dépôt annuel, que l'on soit proche des sources (Marticorena *et al.*, 2017) ou plus éloigné (Bergametti *et al.*, 1989).

Variabilité de la composition chimique des dépôts humides

Sigha-Nkamdjou *et al.* (2003) observent des concentrations en cations et en anions dans les précipitations collectées au Cameroun, 1,5 à 5 fois plus faibles durant la saison humide (avril à octobre) que durant la saison sèche (novembre à mars), selon les espèces ioniques. Cela s'explique d'une part par les sources additionnelles durant la saison sèche comme l'érosion des sols et les feux ainsi que par des cumuls de précipitations plus élevées durant la saison humide, inhibant les sources locales (Figure 1.13).

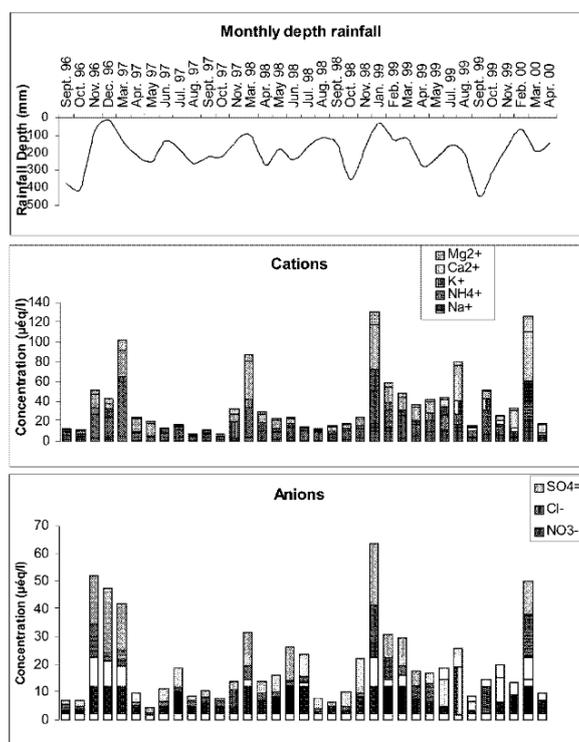


Figure 1.13. Variation mensuelle de la composition chimique moyenne (VVM) des précipitations (anions, cations) associée à l'évolution de la hauteur mensuelle des précipitations sur la période étudiée (septembre 1996 – avril 2000). Figure extraite de Sigha-Nkamdjou *et al.* (2003).

Oduber *et al.* (2020) ont également mis en avant l'effet d'évènements sporadiques sur la signature chimique de pluies collectées à León, en Espagne (Figure 1.14). Les auteurs montrent que l'intrusion de poussières minérales le 12 février 2017 a provoqué une augmentation du pH et des teneurs des précipitations jusqu'à plus de 800 % pour le calcium dissout, et entre 33 et 71 % pour le magnésium, les chlorures et les sulfates. Ils ont également observé un retour à des concentrations plus faibles dès lors que la masse d'air change de trajectoire (13 et 14 février 2017, Figure 1.14).

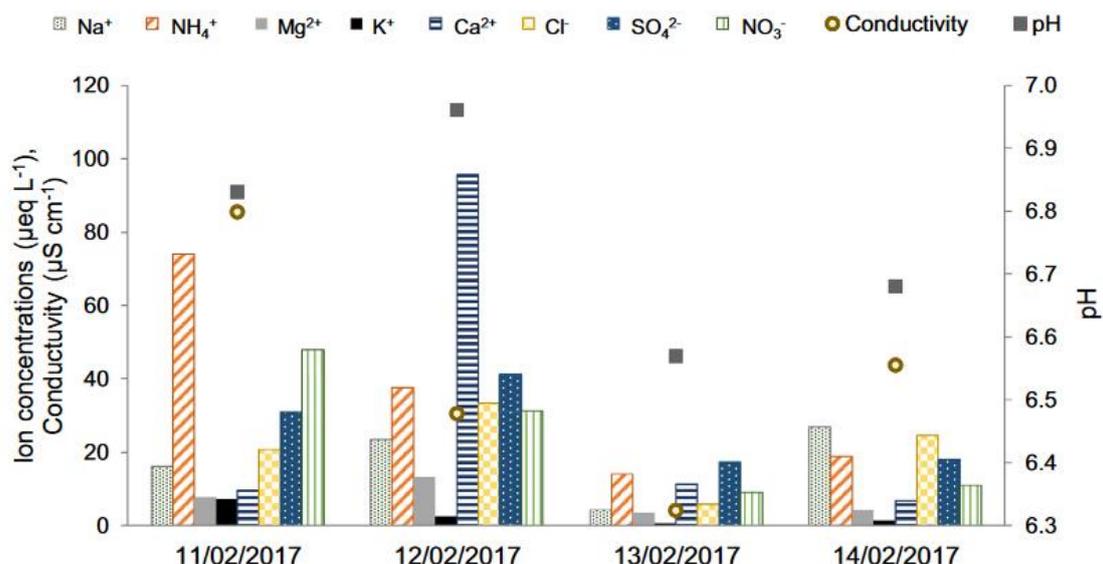


Figure 1.14. Évolution des concentrations en ions, du pH et de la conductivité de pluies collectées entre le 11 et le 14 février 2017. Figure extraite de Oduber *et al.* (2020).

À partir de deux pluies collectées en méditerranée, une influencée par un épisode de poussière saharienne (« Rain FAST ») et l'autre influencée par l'environnement de fond anthropique (« Rain ION »), Desboeufs *et al.* (2022) ont mis en exergue l'influence des sources de pollution sur la composition chimique des pluies et les paramètres qui y sont liés comme les facteurs d'enrichissement (EF, Taylor and McLennan, 1985) et la solubilité. La Figure 1.15, à travers l'étude des EF permet de distinguer un apport anthropique d'un apport naturel et de montrer que les espèces issues de sources anthropiques ont une solubilité plus importante que les espèces d'origine crustale.

Les facteurs d'enrichissement sont calculés comme le rapport entre les concentrations totales (dissoute + particulaire) d'un élément X et Al par exemple, dans les échantillons de pluie

$(C_X/C_{Al})_{\text{échantillon}}$ et dans la croûte continentale supérieure $(C_X/C_{Al})_{\text{croûte}}$ (Équation 1.10).

$$EF = \frac{(C_X/C_{Al})_{\text{échantillon}}}{(C_X/C_{Al})_{\text{croûte}}} \quad \text{Équation 1.10}$$

La solubilité S_X (%) d'un élément X présent dans les précipitations est définie comme le rapport entre la concentration de l'espèce X dans la phase dissoute, $C_{dissout}^X$, avec la concentration totale de l'espèce (équation 1.11), $C_{particulaire}^X$ étant la concentration de l'espèce X dans la phase particulaire.

$$S_X = \frac{C_{dissout}^X}{C_{particulaire}^X + C_{dissout}^X} \times 100 \quad \text{Équation 1.11}$$



Figure 1.15. Facteur d'enrichissement (EF, a) et solubilité (%), b) du phosphore (P) et des métaux traces ordonnés par EF croissant dans les deux échantillons d'eau de pluie. Figure extraite de Desboeufs *et al.* (2022).

L'étude de la composition chimique des dépôts humides permet par exemple de suivre la variabilité d'espèces spécifiques comme les éléments traces métalliques, mais aussi celles responsables des pluies acides et de leur neutralisation. Vet *et al.* (2014) ont effectué une évaluation globale de la chimie des précipitations à l'aide des mesures effectuées par les principaux réseaux de mesures. Les auteurs ont reporté la contribution des différents ions majeurs dans la composition ionique totale des précipitations sur les différents sites d'études, les sites urbains étant exclus (Figure 1.16).

On remarque à nouveau que la composition chimique des dépôts humides varie fortement en fonction des régions étudiées. En effet, on observe des concentrations et des contributions en chlorures et sodium plus élevées proche des régions océaniques (au Japon, en Islande, dans les Bermudes et les Maldives), des concentrations et contributions en calcium plus importantes dans les régions arides et semi-arides (en Afrique de l'Ouest, au Moyen-Orient, en Asie du Sud), et des concentrations et contributions en nitrates, ammonium et sulfates élevées dans les régions sous forte influence

d'activités anthropiques (en Amérique du Nord, en Asie et en Europe). Par exemple, les auteurs de cette étude ont étudié les dépôts massiques de soufre dans les dépôts humides sur deux périodes, entre 2000 et 2002 et entre 2005 et 2007. Les flux de dépôts les plus importants ont été mesurés en Asie, en Europe et en Amérique du Nord, et étaient compris entre 12,0 et 34,9 kg S ha⁻¹ an⁻¹ et entre 12,0 et 49,8 kg S ha⁻¹ an⁻¹ pour les deux périodes, respectivement. Les valeurs maximales mesurées étant 698 et 623 fois supérieures aux valeurs minimales observées sur les deux périodes, respectivement. Cela illustre la grande variabilité spatiale des retombées atmosphériques dans les différentes régions rurales et reculées de la planète. À titre de comparaison, les auteurs ont reporté des flux de dépôts de 76.2 kg S ha⁻¹ an⁻¹ sur la période 2000 – 2002 sur un site urbain de l'est de la Chine, soit plus de 2 fois supérieures aux valeurs maximales mesurées pour les autres types d'environnement.

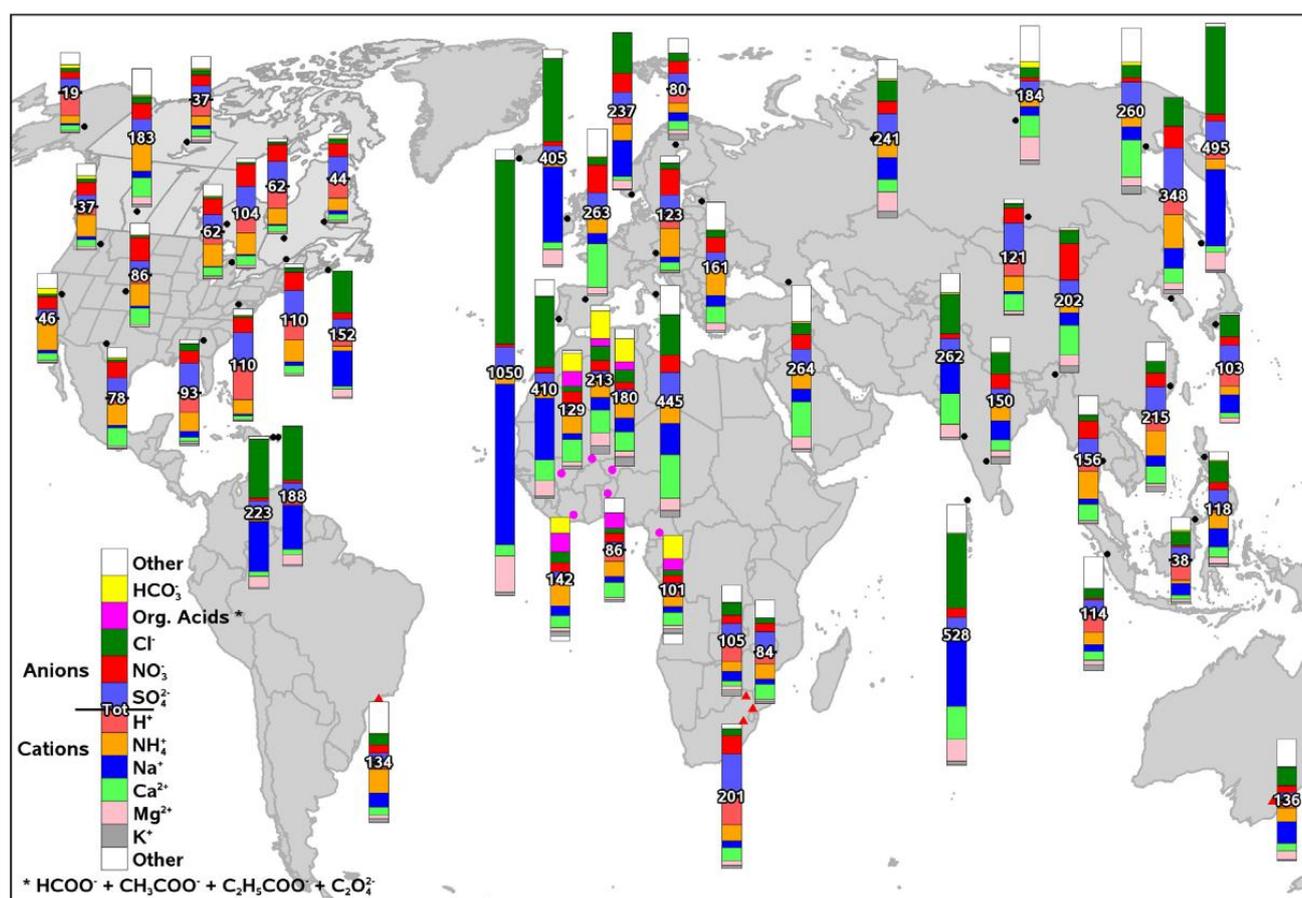


Figure 1.16. Contribution des ions dans la composition ionique totale des précipitations (le nombre au centre de chaque barre en $\mu\text{eq L}^{-1}$) sur certains sites représentatifs des différentes régions du globe. Les sections blanches dans les barres représentent les différences calculées entre les anions totaux et les cations totaux typiquement supposés être des carbonates non mesurés. Les sites représentés par des cercles noirs montrent la composition ionique moyenne sur trois ans (2005-2007) sans données mesurées sur les acides organiques et le bicarbonate ; les cercles roses montrent les valeurs de 2005-2007 qui incluent des données mesurées sur les acides organiques et le bicarbonate ; les triangles rouges montrent des données en dehors de la période 2005-2007. Figure extraite de Vet *et al.* (2014).

1.4. Variation intraévènementielle et évolution temporelle des dépôts

La majorité des mesures de dépôts humides sont faites sur des périodes intégrées, par événement, par jour, semaine ou temps plus long. Les concentrations en aérosols et les caractéristiques des précipitations peuvent cependant évoluer au cours d'un événement de pluie. Plusieurs études ont été menées pour suivre et documenter l'évolution des dépôts humides au cours de pluies. Pour cela il faut collecter les dépôts humides au cours d'une pluie en collectant plusieurs échantillons successifs. Le traitement de ces échantillons peut alors permettre de mettre en exergue l'évolution de la masse et de la composition chimique des dépôts au cours de la pluie.

La Figure 1.17 schématise de manière conceptuelle l'évolution des concentrations élémentaire au cours d'un événement de pluie en trois d'après Wolaver & Leith (1972) et Lindberg *et al.* (1979). En début de pluie (région I) le poids relatif du *washout* est considéré comme étant plus important par rapport au *rainout*. Assez rapidement les deux mécanismes de *washout* et *rainout* vont contribuer au dépôt humide (région II). Enfin, les dépôts humides sont majoritairement contrôlés par le *rainout* (région III) et les concentrations tendent vers une valeur constante.

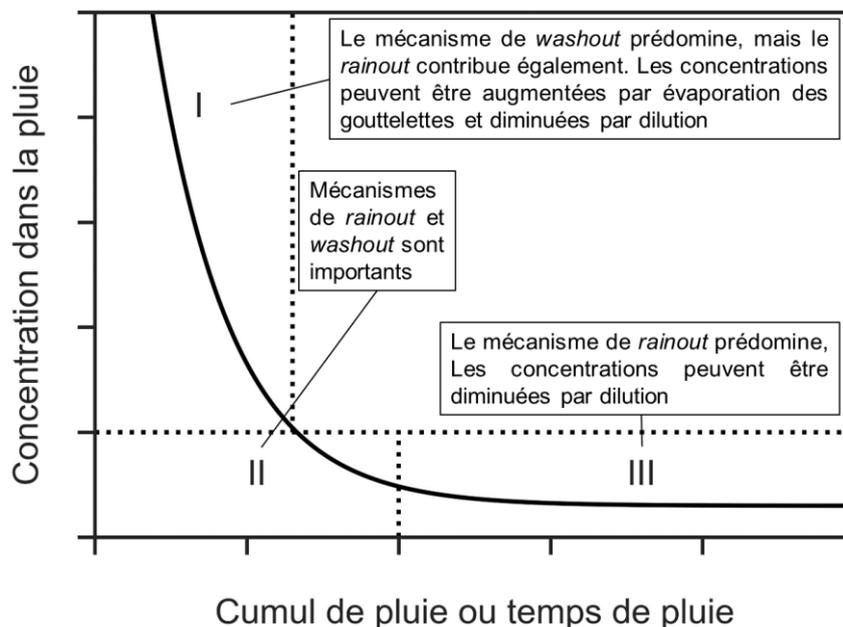


Figure 1.17. Schéma conceptuel de l'évolution des concentrations élémentaire au cours d'un événement de pluie. Adapté de la figure 46 de Lindberg *et al.* (1979).

Huff & Stout (1964) et Baechmann *et al.* (1996a, b) ont mis en avant un effet d'évaporation des gouttes de pluie ayant lieu au début ou juste avant le début de l'évènement en raison de la plus faible humidité

relative en surface qu'au niveau du nuage. L'évaporation des gouttes entraîne une augmentation des concentrations dans la colonne d'air sous le nuage et pourrait en partie expliquer une concentration dans la pluie plus élevée en début d'évènement. Bleeker *et al.* (1966) ont aussi suggéré que ces variations étaient dues à une association de différents processus comme les processus d'évaporation en début d'évènement et le lessivage progressif de la masse d'air au fur et à mesure de la pluie. Il est maintenant communément admis que l'évolution temporelle des concentrations au cours d'un évènement traduit une évolution des contributions des mécanismes de *rainout* et de *washout* (Germer *et al.*, 2007 ; Aikawa & Hiraki, 2009 ; Xu *et al.*, 2017 ; Karşı *et al.*, 2018).

1.4.1. Évolution des concentrations observées dans les mesures de dépôts humides

Plusieurs études de collecte séquentielle des pluies ont mis en avant que les diminutions de concentration dans la pluie les plus importantes ont lieu dans les premiers mm de précipitations (Asman, 1980 ; Seymour & Stout, 1983 ; Hansen *et al.*, 1994 ; Germer *et al.*, 2007 ; Celle-Jeanton *et al.*, 2009). Par exemple, Slanina *et al.* (1979) ont rapporté que les concentrations de certains composés pouvaient être 50 fois plus importante dans les 0,1 – 0,3 premiers mm par rapport aux concentrations mesurées en milieu d'évènement de pluie. Tanner *et al.* (2006) ont constaté que les concentrations mesurées après 10 mm de pluie pouvaient être 2 à 33 fois inférieures aux concentrations obtenues dans les premiers 2 mm de précipitations, selon les composés étudiés. D'autres auteurs, comme Alastuey *et al.* (2001) ont observé que 40 à 80% du dépôt des ions majeurs avait lieu dans les 2 premiers mm de précipitation. Le prélèvement séquentiel a aussi permis d'observer que cette décroissance forte en début d'évènement s'amenuisait au fur et à mesure de l'avancée de la pluie. De nombreux auteurs notent que, passé les 1 – 3 premiers mm de pluie, les concentrations décroissent moins rapidement jusqu'à atteindre un niveau constant (Seymour & Stout, 1983 ; Jaffrezo *et al.*, 1990 ; Kasahara *et al.*, 1996).

Il existe très peu d'études sur la phase particulaire et son évolution au cours d'évènements de pluies. Desboeufs *et al.* (2010) ont prélevé des évènements de pluies associés à des systèmes convectifs au Niger en plusieurs fractions et ont observé que 40 à 90% du dépôt en masse avait lieu dans la première fraction. Cette diminution très rapide des concentrations mesurées dans les premières fractions du dépôt a également été mise en avant par Colin *et al.* (1990), les composants particuliers étant plus facilement éliminés par les gouttes de pluie, en comparaison avec la phase dissoute (Kasahara *et al.*, 1996 ; Ma, 2006). Ambe & Nishikawa (1986b) ont étudié l'évolution de 3 classes de tailles de particules de la phase particulaire au cours de 5 évènements de pluie au Japon. Les particules les plus grosses ($d_p > 8 \mu\text{m}$), qui constituent une grande part de la masse totale (45 – 88 %), suivent une décroissance plus importante tandis que les particules de plus petites tailles ne

montrent qu'une décroissance peu significative. Karşı *et al.* (2018) ont étudié l'évolution de la distribution granulométrique des particules retrouvées dans des pluies collectées dans un environnement urbain en Turquie. Ces derniers ont montré que l'on trouve les plus grosses particules en début d'évènement et que leur concentration diminue avec la progression de la quantité de précipitation : 50% des particules collectées dans la première fraction ont un diamètre inférieur ou égal à 11 μm alors que dans la dernière fraction de pluie 90% des particules ont un diamètre inférieur à 0,87 μm . Les auteurs expliquent la présence majoritaire de ces petites particules comme résultant à la fois de l'inefficacité du mécanisme de *washout* à lessiver cette gamme de taille de particules et d'une contribution plus importante du mécanisme de *rainout* dans les dernières fractions. Berberler *et al.* (2022) rapportent qu'une distribution multimodale des particules illustre la contribution du *washout* ainsi que celle du *rainout*, tandis qu'une distribution plutôt monomodale illustre une contribution majoritaire du *rainout*.

Cependant, Karşı *et al.* (2018) ont observé que les concentrations de certains composés augmentaient dans les fractions suivant une diminution d'intensité de précipitations. Ils expliquent ce phénomène par une diminution de l'efficacité de lessivage par les mécanismes de *washout*, en raison de l'intensité de précipitation plus faible que durant les précédents instants de pluies, pouvant permettre l'advection ou l'injection d'aérosols sous la colonne du nuage.

1.4.2. Détermination de la contribution des mécanismes de lessivage

La collecte séquentielle a ainsi été utilisée pour montrer l'importance du *washout* pendant les premiers temps de pluie, tandis que la composition de la fin de pluie est dominée par celle du mécanisme de *rainout* (Germer *et al.*, 2007 ; Aikawa & Hiraki, 2009 ; Desboeufs *et al.*, 2010 ; Xu *et al.*, 2017 ; Karşı *et al.*, 2018 ; Berberler *et al.*, 2022). Cette approche permet également de discuter de la contribution de la pollution locale (majoritairement lessivée par *washout*) et lointaine (principalement lessivée par *rainout*), ce que ne permet pas la collecte totale d'une pluie en un seul échantillon (Celle-Jeanton *et al.*, 2009 ; Aikawa & Hiraki, 2009 ; Zou *et al.*, 2020).

La contribution du *rainout* au dépôt humide mesuré est déterminée à partir des concentrations de composés chimiques en fin de pluie, période pour laquelle la contribution du *washout* est considérée comme minoritaire. Certains auteurs utilisent les concentrations obtenues après 3 mm (Monteiro *et al.*, 2021) ou 5 mm de pluie (Aikawa & Hiraki, 2009 ; Xu *et al.*, 2017), se basent sur les plus faibles valeurs mesurées durant la pluie (Karşı *et al.*, 2018 ; Berberler *et al.*, 2022) tandis que d'autres ajustent une loi de décroissance exponentielle (Ge *et al.*, 2021).

Les observations effectuées sur 3 différents sites du Japon reportent des contributions du *washout* des nitrates de 65, 60 et 74 % pour des environnements rural, suburbain et urbain, respectivement.

En revanche, le *washout* des sulfates représente une plus petite proportion avec 50% des dépôts humides total en environnement rural et suburbain contre 16% pour l'environnement urbain (Aikawa *et al.*, 2014). Des contributions similaires ont été observées pour le dépôt de sulfates dans d'autres milieux ruraux (Bertrand *et al.*, 2008 ; Ge *et al.*, 2016), mais une contribution plus importante a été observée en Inde (81%, Chatterjee *et al.*, 2010). Hormis l'étude d'Aikawa *et al.* (2014) pour les sulfates, les études dans les environnements urbains ont observé des contributions majoritaires de *washout* pour le dépôt de sulfates et de nitrates, variant de 50 à 98 % (Ge *et al.*, 2016 ; Xu *et al.*, 2017 ; Karşı *et al.*, 2018 ; Ge *et al.*, 2021 ; Monteiro *et al.*, 2021 ; Berberler *et al.*, 2022). D'autres composés ont aussi été étudiés comme le calcium et l'ammonium. Le mécanisme de *washout* représente également la plupart des retombées humides du calcium en milieu rural (66 %), suburbain (78 %) (Ge *et al.*, 2016) et urbain (52 à 99 %) (Ge *et al.*, 2016 ; Karşı *et al.*, 2018 ; Ge *et al.*, 2021 ; Berberler *et al.*, 2022). La contribution du *washout* au dépôt humide total de l'ammonium varie selon les études et les environnements, mais reste élevée, entre 46 et 83 % en milieu rural (Chatterjee *et al.*, 2010 ; Ge *et al.*, 2016), et entre 47 et 99 % en milieu urbain (Ge *et al.*, 2016 ; Xu *et al.*, 2017 ; Karşı *et al.*, 2018 ; Ge *et al.*, 2021 ; Monteiro *et al.*, 2021 ; Berberler *et al.*, 2022)

Selon Ge *et al.* (2016), les contributions de *washout* observées en milieu urbain et suburbain sont plus importantes que celles observées en milieu rural en raison d'une grande différence de sources locales. De plus, ces derniers expliquent qu'ils ont obtenu une contribution de *washout* pouvant être expliquée par une différence de tailles entre les composés étudiés, par exemple les nitrates de sodium dans la fraction grossière contre les sulfates d'ammonium, principalement dans la fraction fine (Xu *et al.*, 2017). L'étude de Ge *et al.* (2021) a permis également de déterminer que plus la quantité de précipitation augmente, moins le mécanisme de *washout* contribue au dépôt humide dans la région. Cela s'explique par le fait qu'au fur et à mesure que la pluie progresse, la contribution du mécanisme de *rainout* augmente en raison de l'appauvrissement de la colonne atmosphérique sous le nuage. De plus, les auteurs présentent de plus grandes contributions du *rainout* pour des événements associés à des nuages convectifs profonds en comparaison avec des événements associés à des précipitations stratiformes. Ceci pouvant être à l'origine de la dépendance avec le cumul de précipitation observée.

Malgré une représentation très simplifiée du *washout* et du *rainout*, les études numériques sont intéressantes pour identifier les paramètres ayant une influence sur le poids relatif des mécanismes de *rainout* et de *washout*, comme le spectre granulométrique de taille des aérosols (Gonçalves *et al.*, 2002), l'influence de la hauteur de la couche nuageuse (Migliavacca *et al.*, 2010 ; Wiegand *et al.*, 2011 ; Kim *et al.*, 2021) et l'épaisseur du nuage (Kim *et al.*, 2021).

1.5. Points clés sur l'étude des retombées atmosphériques par les précipitations

Les processus pilotant les dépôts humides ont été théorisés et documentés notamment depuis le milieu des années 70. En ce qui concerne le dépôt humide des aérosols atmosphériques, l'étude des mécanismes de lessivages dans- et sous- le nuage a mis en avant la nécessité de documenter de manière conjointe des paramètres liés à la fois aux aérosols dans l'atmosphère et dans les dépôts, mais aussi liés aux précipitations, à savoir leurs concentrations ou intensités, leur distribution en taille et leur composition. L'acquisition de telles mesures de manière simultanée reste un véritable défi nécessitant de mettre en place des stratégies d'études dédiées. Des approches plus intégrées ont été suivies pour décrire les effets du lessivage à partir seulement de variations des concentrations atmosphériques en aérosols au cours d'un événement de pluie, ou encore en étudiant le transfert des concentrations en aérosols de l'atmosphère dans les pluies. De telles approches bien que plus simples à mettre en œuvre ne permettent pas toujours de comprendre les processus impliqués. Elles reposent sur des hypothèses fortes (représentativité temporelle avant, pendant et après un événement de pluie à partir de mesures intégrées dans le temps ; représentativité de mesures de surface pour documenter un lessivage depuis le nuage sur la colonne atmosphérique...) et nécessitent de bien poser leurs limites pour se placer dans les meilleures conditions d'utilisation.

Par ailleurs, la forte variabilité des dépôts humides nécessite aujourd'hui encore d'aller vers plus d'observations et de mesures. Ces observations doivent être orientées aussi bien sur la compréhension de phénomènes météorologiques liés aux dépôts humides que sur l'efficacité des dynamiques de dépôts. Le suivi de la composition chimique d'éléments majeurs et d'éléments traces du dépôt peut nous permettre de remonter à la provenance des aérosols lessivés, aussi bien en traçant leur source d'émission qu'en estimant des contributions relatives des mécanismes dans- (*rainout*) et sous- le nuage (*washout*).

Dans le cadre de ce travail de thèse je me suis questionné sur ce que nous pouvions encore apprendre sur les dépôts humides par une approche d'observation et de mesures *in situ*, et cela sur différentes échelles de temps : Que peut nous apprendre un suivi des dépôts humides sur le long terme ? Que se passe-t-il au cours d'un événement de pluie ? Au regard de la variabilité spatiale des dépôts, aussi bien en flux massique qu'en composition chimique, j'ai aussi décidé de focaliser mes études sur des régions d'intérêt en terme de dépôt humide pour différents « types » d'aérosols : les poussières minérales en milieu semi-aride et des aérosols de source multiple en milieu urbain ; en essayant de documenter de manière la plus complète possible les paramètres atmosphériques et les paramètres du dépôt humide. Dès lors, que peut nous apprendre un suivi long terme quant au liens existants entre dynamiques atmosphériques et dépôt humide d'aérosol au Sahel ? Que peut nous apprendre la collecte séquentielle en milieu urbain sur le traçage de sources, sur la répartition dans

les phases dissoute et particulaire, sur la solubilité et enfin sur les contributions relatives des mécanismes de *rainout* et de *washout* ?

2. Approches suivies pour étudier les dépôts humides

2.1. Stratégie générale et cadres programmatiques

La stratégie générale que j'ai suivie repose sur l'observation des dépôts humides sur différentes échelles de temps. Elle repose aussi sur leur observation dans des régions différentes et en termes de charge et de composition en aérosols, mais aussi de dynamiques atmosphériques et de précipitations. Le fait de combiner des mesures à la fois sur la composition de l'atmosphère et sur la composition des dépôts humides me paraît pertinent pour 1) expliquer les phénomènes impliqués dans les dépôts et 2) identifier la nature des dépôts (intensité, composition et provenance). Cela passe par la documentation la plus exhaustive possible de différents paramètres (aérosols, dynamique, pluie, dépôt) sur les mêmes périodes de temps, chose qu'il est cependant complexe à mettre en œuvre.

L'observation des dépôts humides est le point central de mon travail de thèse. J'ai choisi de travailler à partir de jeux de données déjà existants pour mener un premier travail sur les dépôts humides à partir de mesures acquises sur le long terme en région sahélienne, fortement dominée par la présence de poussières minérales. J'ai également choisi de travailler au développement d'un système de collecte séquentielle et à la mise en place d'une stratégie de mesure *ad hoc* pour me permettre d'étudier l'évolution de la composition chimique de fractions successives de dépôts humides au cours d'évènements de pluie sur un site de mesures urbain en région parisienne.

Le choix des régions où j'ai mené mes études est aussi stratégique. J'ai identifié ces sites d'étude en fonction de leur intérêt pour l'étude des dépôts humides, mais aussi pour la possibilité d'y obtenir des données complémentaires ou d'y effectuer des mesures colocalisées d'aérosols, de dynamique atmosphérique, de précipitation et de dépôt.

Le Sahel, où les concentrations en poussières minérales peuvent être extrêmement élevées, est une région d'intérêt majeur pour l'étude de ces aérosols d'un point de vue des processus : émissions locales, advection d'aérosol longue distance, dépôts, mais aussi en termes de dynamiques atmosphériques. C'est aussi une zone critique pour étudier les bilans nutritifs des sols, déplétion vs apports par les retombées atmosphériques, et les impacts sanitaires pour les populations vivant en région sahélienne. J'ai réalisé une étude des dépôts humides sahéliens plus « physique » et basée sur la classification et l'interprétation d'un grand nombre de cas d'étude à partir de mesure sur une dizaine d'années. Ce travail nécessite des données multiples et colocalisées sur le dépôt, les aérosols et la dynamique atmosphérique.

Les milieux urbains sont aussi des zones où un suivi des aérosols doit être mené de leurs émissions à leurs dépôts, notamment pour les problématiques liées au rôle de ces composés sur la qualité de l'air et l'impact sanitaire sur les populations. Dans ce type d'environnement, on rencontre des périodes de prédominance d'aérosols émis ou transportés, mais aussi des cas de mélange d'aérosols de différentes sources anthropiques et naturelles. J'ai mis en place une étude de suivi « chimique » intraévènementiel des dépôts humides en milieu urbain afin d'identifier les provenances et les dynamiques de lessivage des aérosols au cours d'une pluie. Cette approche « chimique » requiert de pouvoir mesurer aussi bien des espèces majeures que des éléments traces dans les dépôts humides.

Mes travaux de thèse s'inscrivent ainsi dans différents cadres scientifiques, le premier étant le réseau de mesures à long terme du Service National d'Observations INDAAF¹⁶ de l'Institut Nationale des Sciences de l'Univers du CNRS¹⁷. Le réseau INDAAF fait partie de l'infrastructure de recherche française ACTRIS-FR¹⁸, un réseau officiel contributeur du programme Global Atmospheric Watch (GAW¹⁹) de l'Organisation Météorologique Mondiale. INDAAF est un réseau de mesures à long terme documentant la composition chimique de l'atmosphère et des dépôts en Afrique.

Le second cadre est le projet DATSHA²⁰ financé par le programme national français LEFE – CHAT²¹ et la Fondation Air Liquide. Le projet DATSHA avait pour objectif d'étudier les dépôts atmosphériques et leurs processus. Un axe de ce projet portait sur la l'étude intraévènementiel des dépôts et le développement d'un préleveur séquentiel pour suivre l'évolution de la composition chimique des dépôts au cours de pluies dans des environnements semi-aride et urbain.

Le développement et la phase de test d'un nouveau collecteur séquentiel de dépôt humide représentent un investissement important autour d'un travail d'équipe. C'est un travail qui a été mené sur les deux premières années de ma thèse. En parallèle, j'ai pu travailler sur le jeu de données très complet des stations sahéniennes d'INDAAF. Ce volet de mon travail a été effectué en parallèle du développement du collecteur séquentiel afin de mettre à profit les délais encourus afin d'acquérir une expertise sur les liens entre dynamique atmosphérique et dépôt humide ainsi que sur le traitement de données multiparamètres.

J'ai également participé à deux campagnes de mesures de terrain : 1 mois de mesure des dépôts en région semi-aride dans le Sud tunisien sur le site de l'Institut des Régions Arides de Médenine qui est instrumenté pour le suivi des poussières minérales dans le cadre du réseau INDAAF ; 3 mois de mesures des dépôts humides sur le site de Créteil en région parisienne, site instrumenté pour le suivi de la pollution atmosphérique. La campagne de mesures dans le Sud tunisien en novembre 2021, ne

¹⁶ *International Network to study Deposition and Atmospheric chemistry in Africa* ; <https://indaaf.obs-mip.fr/>

¹⁷ Centre Nationale de Recherche Scientifique ; <https://www.cnrs.fr/>

¹⁸ *Aerosol Cloud and Trace Gases Infrastructure Research* ; <https://www.actris.fr/>

¹⁹ *Global Atmosphere Watch* ; <https://community.wmo.int/activity-areas/gaw/>

²⁰ *Etudes des Dépôts Atmosphériques Secs et Humides d'Aérosols désertiques*

²¹ Les Enveloppes Fluides et Environnement – Chimie Atmosphérique ; <https://programmes.insu.cnrs.fr/lefe/>

nous a permis de ne collecter que 2 micropluies ($< 0,1$ mm) et des dépôts secs, dans un contexte de déficit important de pluviométrie en 2021 dans le Sud tunisien. Les travaux de cette campagne réorientés sur l'étude de la chimie et la minéralogie des dépôts secs ne sont pas inclus dans mon manuscrit de thèse, mais seront valorisés par la suite.

Les deux volets de mon travail portent sur des questions distinctes et complémentaires sur l'étude des dépôts humides. Les sections qui suivent détaillent les choix stratégiques d'étude qui ont été faits et les méthodes mises en place dans mon travail de thèse.

2.2. Considérations sur la collecte des dépôts humides

La collecte du dépôt sec se fait lorsqu'il ne pleut pas alors que le dépôt humide correspond à la collecte des retombées atmosphériques piégées par les gouttelettes de pluie. Le principe reste cependant le même : la collecte du dépôt se fait via un réceptacle et/ou contenant ouvert de superficie connue permettant de recueillir exclusivement le dépôt sec ou le dépôt humide, ou le dépôt total (sec + humide). Il existe différents collecteurs pour effectuer la mesure de dépôts atmosphériques utilisant des entonnoirs (e.g., Prospero *et al.*, 2010 ; Vincent *et al.*, 2016), des bouteilles de polyéthylène (e.g., Bonnet & Guieu, 2006 ; Markaki *et al.*, 2010), des sacs de polyéthylène à usage unique (e.g., Galy-Lacaux *et al.*, 2009), des seaux (e.g., Pye, 1992), ou encore des surfaces de sédimentation (e.g., Goossens & Offer, 1994).

La mesure spécifique du dépôt humide permet de collecter les précipitations tout en excluant les dépôts secs grâce à un couvercle qui recouvre le collecteur lorsqu'il ne pleut pas. Ce couvercle peut être retiré automatiquement à l'aide d'un capteur d'humidité ou manuellement par un opérateur sur place. Ces échantillons fournissent alors des informations sur la masse et/ou la composition chimique de la pluie pendant la période de collecte et donc une information sur le flux de dépôt humide. La surface de collecte est définie selon le volume de pluie nécessaire à collecter pour réaliser les analyses.

La Figure 2.1 illustre différents collecteurs communément utilisés pour collecter les dépôts humides par les pluies. Le MTX ARS 1010 (Figure 2.1 a) est un collecteur automatique permettant de collecter le dépôt sec et le dépôt humide qui équipe les stations INDAAF au Sahel (Marticorena *et al.*, 2017). Il est constitué de deux seaux (30 cm de diamètre) et d'un capteur d'humidité qui active l'ouverture et la fermeture d'un couvercle en aluminium à chaque événement de pluie. Le collecteur de dépôt humide de la Figure 2.1 b, déployé sur 10 stations du réseau INDAAF pour étudier la chimie du dépôt, est constitué d'un sac en polyéthylène d'une surface de collecte de 225 cm^2 (Galy-Lacaux *et al.*, 2009). Le collecteur de dépôt humide (*Wet-only sampler*) de la Figure 2.1 c équipe la station de

mesures atmosphériques de Finokalia en Crète et à une surface de collecte de 400 cm² (Violaki *et al.*, 2018). Un détecteur de pluie contrôle l'ouverture et la fermeture hermétique de ces collecteurs permettant uniquement l'échantillonnage des évènements précipitants. Le préleveur de pluie (Figure 2.1 d) d'une surface de collecte de 450 cm² est quant à lui équipé d'un système de filtration en ligne pour séparer les fractions dissoute et particulaire en ligne pendant la collecte et a été récemment déployé au cours de la campagne à la mer PEACETIME (Desboeufs *et al.*, 2022).

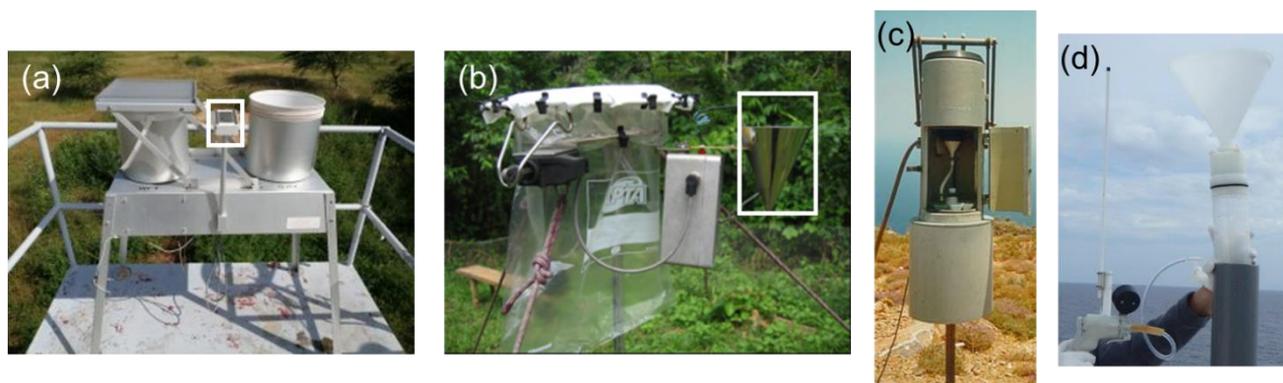


Figure 2.1. (a) et (b) Collecteurs de dépôt humide utilisés dans le cadre du réseau INDAAF. (a) Collecteur de dépôt sec et humide automatique MTX ARS 1010 (MTX Italia SPA, Modane, Italie) pour l'étude des flux de dépôt insoluble (Marticorena *et al.*, 2017). (b) Collecteur de dépôt humide pour l'étude de la composition chimique des précipitations (Yoboué *et al.*, 2005 ; Galy-Lacaux *et al.*, 2009 ; Akpo *et al.*, 2015). Les rectangles blancs montrent le capteur d'humidité disposé pour l'ouverture automatique des couvercles des collecteurs ; (c) Collecteur de dépôt humide utilisé pour le suivi des retombées atmosphériques de la station de Finokalia en Crète (*e.g.*, Theodosi *et al.*, 2010 ; Violaki *et al.*, 2018) ; (d) Prélèvement de dépôt humide et filtration en ligne lors de campagne de prélèvement en mer (Desboeufs *et al.*, 2022).

Les méthodes de collecte du dépôt sont dépendantes des questions scientifiques : dépôt en masse, composition chimique de la phase soluble, de la phase insoluble, composition ionique, composition élémentaire, etc.

Dans l'objectif d'avoir une surveillance long terme des retombées atmosphériques ainsi qu'avoir des méthodes standardisées pour comparer les données, la composition chimique des précipitations est surveillée depuis de nombreuses années via des stations de mesures du programme GAW et des programmes de mesures internationaux, régionaux et nationaux tels les programmes de surveillances de la chimie de l'atmosphère et des retombées atmosphériques en Afrique (INDAAF), des dépôts acides en Asie de l'Est (EANET²²), des dépôts atmosphériques Américains (NADP²³), des précipitations et de l'air Canadien (CapMoN²⁴), de transport longue distance des polluants atmosphériques en Europe (EMEP²⁵), et le dispositif français de mesures de la pollution et des retombées atmosphériques (MERA), le SOERE F-ORE-T et le réseau de surveillance

²² *The Acid Deposition Monitoring Network in East Asia* ;

²³ *National Atmospheric Deposition Program* ; <https://nadp.slh.wisc.edu/>

²⁴ *Canadian Air and Precipitation Monitoring Network* ; <https://data.ec.gc.ca/data/air/monitor/networks-and-studies/canadian-air-and-precipitation-monitoring-network-capmon/>

²⁵ *European Monitoring and Evaluation Programme* ; <https://www.emep.int/>

RENECOFOR²⁶, et de mesures effectuées par les observatoires et sites instrumentés (SIRTA²⁷ et OPGC²⁸ en France, CAO²⁹ à Chypre, *Finokalia Atmospheric Observatory* en Crète, ENEA³⁰ à Lampedusa...) en lien avec les réseaux de recherche comme ACTRIS. Néanmoins, ces réseaux de mesures se concentrent principalement sur l'étude de la composition ionique des précipitations. Par conséquent, il existe peu de données sur la composition élémentaire des précipitations ainsi que leur répartition dans les phases dissoute et particulaire (e.g., Cheng *et al.*, 2021).

Plusieurs méthodes permettent également de collecter la pluie de façon séquentielle afin de documenter l'évolution des dépôts humides au cours d'une pluie. L'une d'elle consiste à utiliser des flacons de collecte liés où les bouteilles sont remplies successivement en utilisant l'écoulement gravitationnel (Bourrié, 1978 ; Kennedy *et al.*, 1979 ; Celle-Jeanton *et al.*, 2009). Ce système permet la collecte de la pluie en plusieurs fractions sans avoir recours à des pièces mobiles ni de composants électroniques (Laquer, 1990), mais peut entraîner un certain mélange entre fractions successives (Fischer *et al.*, 2019). L'autre méthode consiste à séquencer la pluie dans différents flacons indépendants les uns des autres. Cette séparation peut être faite manuellement (Lim *et al.*, 1991 ; Baez *et al.*, 1997 ; Berberler *et al.*, 2022) ou automatiquement en utilisant un carrousel permettant la rotation des flacons de collecte (Asman, 1980 ; Jaffrezo & Colin, 1987 ; Alastuey *et al.*, 2001) ou bien une unité de distribution et des flacons statiques (White *et al.*, 2013 ; Michelsen *et al.*, 2019).

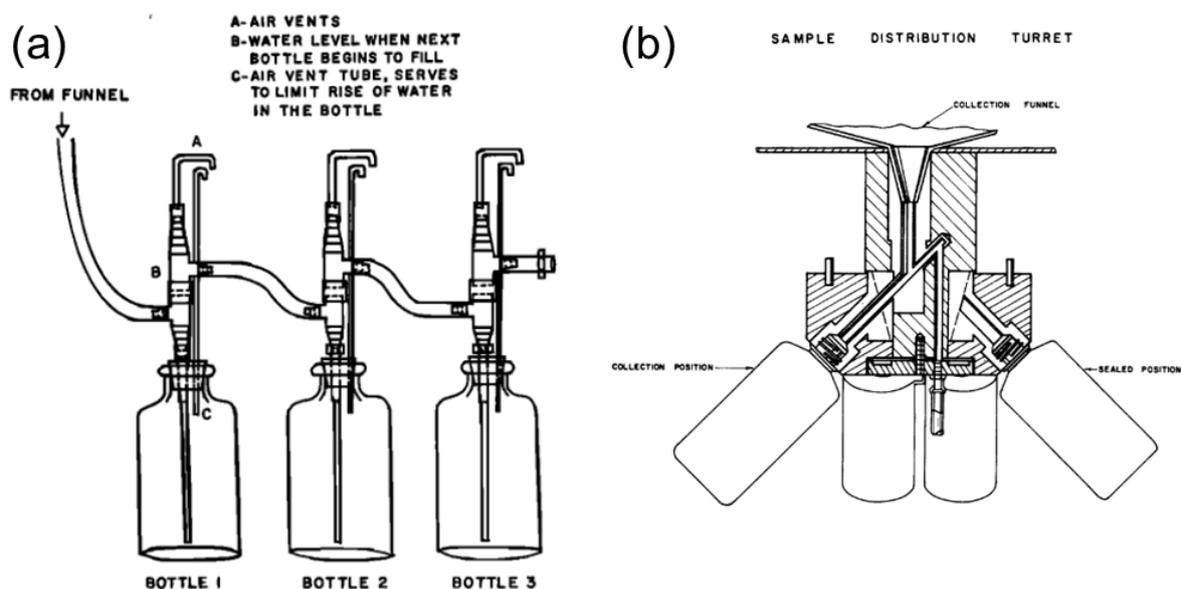


Figure 2.2. Schémas de collecteurs séquentiels (a) utilisant le principe d'écoulement gravitationnel pour le remplissage successif des différentes fractions (Kennedy *et al.*, 1979) et (b) utilisant un système de carrousel pour séquencer les fractions automatiquement sans que ces dernières soient en contact (Coscio *et al.*, 1982).

²⁶ Réseau national de suivi à long terme des écosystèmes forestiers

²⁷ Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique

²⁸ Observatoire de physique du globe de Clermont-Ferrand

²⁹ Cyprus Atmospheric Observatory

³⁰ Agence nationale italienne pour les nouvelles technologies, l'énergie et le développement économique durable

J'ai répertorié dans le Tableau 2.1 les principales études de collecte séquentielle et les caractéristiques des prélèvements que j'ai trouvées dans la littérature : surface de collecte (de 0,01 à 8,0 m²), quantité de pluie collectée par fraction (entre 0,03 et 10,4 mm) ainsi que volume total (2 à 192 mm, mais aussi le type d'analyse effectuée pour caractériser la pluie (phases dissoute et particulaire, composition chimique), les aérosols (concentration atmosphérique, distribution en taille, composition chimique) ainsi que le type d'environnement étudié (rural, urbain...) lorsque ces informations étaient disponibles.

L'étude séquentielle des retombées humides s'est développée dans les années 1980 notamment pour documenter les pluies acides et leur neutralisation au cours d'une pluie (e.g., Dawson, 1978 ; Kennedy *et al.*, 1979 ; Coscio *et al.*, 1982 ; Seymour & Stout, 1983 ; de Pena *et al.*, 1984 ; Pratt & Krupa, 1985 ; Hameed & Sperber, 1986 ; Kronmiller *et al.*, 1990). La majorité des études reportées dans le Tableau 2.1 documentent, de ce fait, les ions et éléments majeurs de la phase dissoute. Peu d'études se sont intéressées à l'étude de l'évolution des éléments traces au cours d'une pluie (Ambe & Nishikawa, 1986b ; Luo, 2001 ; Shimamura *et al.*, 2006 ; Anil *et al.*, 2017 ; Berberler *et al.*, 2022) ou à la contribution relative des phases particulaire et dissoute (Kasahara *et al.*, 1996 ; Ma, 2006).

D'autres études ont, en parallèle de la collecte de la pluie, mis en place des mesures des aérosols atmosphériques afin de documenter la composition chimique, la concentration massique et la distribution en taille des particules ainsi que leurs évolutions au cours de la pluie (Pratt & Krupa, 1985 ; Encinas *et al.*, 2004 ; Ouyang *et al.*, 2015 ; Xu *et al.*, 2019 ; Ge *et al.*, 2021). Il n'existe que peu d'études ayant étudié à la fois la composition ionique et élémentaire des phases particulaire et dissoute des dépôts humides tout en documentant la masse d'air lessivée (Jaffrezo & Colin, 1988 ; Desboeufs *et al.*, 2010). . Quelques études ont adapté la résolution de collecte au cours d'un même événement pour documenter à la fois l'évolution rapide des dépôts en début de pluie, mais aussi l'influence de contribution longue distance en polluants en fin de pluie (Kennedy *et al.*, 1979 ; Germer *et al.*, 2007 ; Celle-Jeanton *et al.*, 2009).

Tableau 2.1. Informations techniques sur les précédentes études utilisant des préleveurs séquentiels de précipitation pour l'étude du dépôt humide. (*) Analyse du total (dissout + particulaire).

Référence	Surface de collecte (m ²)	Incrément de collecte (mm)	Volume total de collecte (mm)	Analyse de la phase dissoute	Analyse de la phase particulaire	Mesure des aérosols atmosphériques	Environnement étudié
(Jaffrezo & Colin, 1987 ; Jaffrezo & Colin, 1988)	1,0	0,1	2,3	Ionique et élémentaire	Elémentaire	TSP sur filtre	Urbain
(Desboeufs et al., 2010)	0,05	2,0	12	Ionique et élémentaire	Concentration massique et élémentaire	TEOM (PM ₁₀) + GRIMM (PSD ³¹)	Savane aride
(Ambe & Nishikawa 1986a, b)	0,97	0,03 – 0,5	6	Elémentaire	Concentration massique	-	Suburbain
(Lim et al., 1991)	0,06	1,13	22,6	Ionique et élémentaire	PSD, élémentaire	-	Côtier de fond
(Kasahara et al., 1996)	0,28	0,1	2	Elémentaire	Elémentaire	-	
(Luo, 2001)	0,28	0,18	-	Ionique	Elémentaire	-	Urbain
(Ma, 2006)	-	2,0/Total	-	Elémentaire	Elémentaire	-	
(Anil et al., 2017)	0,07	2,83	-	Ionique	Elémentaire (*)	-	Suburbain
(Karşı et al., 2018)	0,13	0,80/1,59	-	Ionique	PSD	-	Urbain
(Berberler et al., 2022)	0,13	1,59/2,0 (Première fraction)	-	Ionique	PSD, élémentaire (*), EC/OC	-	Urbain
(Pratt & Krupa, 1985)	0,19	3,0	24	Ionique	-	Impacteur en cascade	Rural
(Encinas et al., 2004)	0,08	0,13	-	Ionique	-	Impacteur en cascade	Urbain
(Ouyang et al., 2015)	8,0	5 min 8 mm	192	Elémentaire	-	TEOM (PM _{2.5})	Urbain
(Xu et al., 2019)	0,07	1,0	-	Ionique	-	AIM-IC + SMPS + SPAMS + POPC	Urbain
(Ge et al., 2021)	0,07	1,0	11	Ionique	-	AIM-IC (PM _{2.5})	Urbain
(Dawson, 1978)	0,20	0,14	-	Ionique	-	-	-
(Kennedy et al., 1979)	0,83 ou 0,21	1,35 ou 2,65 ou 5,4		Ionique et élémentaire	-	-	Urbain & Rural
(Asman, 1980)	0,64	0,05	12	Ionique et élémentaire	-	-	Côtier
(Coscio et al., 1982)	0,19	2,92	23,4	Ionique	-	-	-
(Seymour & Stout, 1983)	0,05	0,23	3	Ionique	-	-	Urbain
(Kronmiller et al., 1990)	0,17	0,25	12,7	Ionique	-	-	Urbain et Rural

³¹ Particle Size Distribution = Distribution en taille des particules

Tableau 2.1. (Suite)

Référence	Surface de collecte (m ²)	Incrément de collecte (mm)	Volume total de collecte (mm)	Analyse de la phase dissoute	Analyse de la phase particulaire	Mesure des aérosols atmosphériques	Environnement étudié
(Durana et al., 1992)	0,05	2,0	20	Ionique	-	-	Urbain
(Báez et al., 1993)	0,34	2,0	-	Ionique	-	-	Urbain et Rural
(Hansen et al., 1994)	0,08	0,66	6,6	Ionique	-	-	Forestier
(Naik et al., 1994)	0,63	0,36	26,6	Ionique	-	-	Forestier
(Kulshrestha et al., 1995)	0,03	1,5	-	Ionique	-	-	Urbain
(Khare et al., 1996)	0,02	3,6	-	Ionique	-	-	Suburbain
(Beverland et al., 1996 ; Beverland et al., 1998)	0,03	0,5	15	Ionique	-	-	Suburbain
(Mangoni et al., 1998)	0,07	0,1	8	Ionique	-	-	Urbain
(Alastuey et al., 2001)	-	0,1	10	Ionique	-	-	Rural
(Pelicho et al., 2006)	0,05	0,2	4	Ionique	-	-	Suburbain
(Shimamura et al., 2006)	0,01	1,0	8	Ionique et élémentaire	-	-	Urbain et Suburbain
(Germer et al., 2007)	0,10	1,25/2,5/5	25	Ionique	-	-	Forestier
(Akkoyunlu & Tayanç, 2008)	0,63	0,16	-	Ionique	-	-	Urbain
(Bertrand et al., 2008)	0,11	1,76	17,6	Ionique	-	-	Rural
(Celle-Jeanton et al., 2009)	0,10	1,56/5,19/10,38	41	Ionique	-	-	Rural
(Akkoyunlu et al., 2013)	0,44	0,11	2,3	Ionique	-	-	-
(Aikawa et al., 2008 ; Aikawa & Hiraki, 2009)	-	1,0	-	Ionique	-	-	Suburbain
(Carvalho et al., 2014)	0,10	0,5/1,0	10	Ionique	-	-	Urbain
(Monteiro et al., 2021)	0,25	0,6	-	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	-	-	Urbain

En termes de stratégie d'acquisition de données à long terme, le choix d'utiliser un MTX ARS 1010 est pertinent, car c'est un instrument robuste, fiable et automatique (pour l'ouverture et la fermeture du couvercle). Il faut cependant un opérateur pour venir récupérer les dépôts collectés par le MTX et les conditionner. Cela peut-devenir contraignant pour des collectes rapprochées dans le temps. Son utilisation pour des suivis à long terme par des réseaux a déjà fait ses preuves.

Pour la collecte séquentielle des dépôts pour des campagnes de terrain, le collecteur doit être également résistant et pouvoir être déployé par un nombre limité d'opérateurs. Le système de distribution doit permettre de séparer les fractions de pluie sans mélange et rapidement. Il doit être automatisé. Le volume des fractions collectées doit être pensé pour pouvoir faire les analyses souhaitées. La fréquence d'échantillonnage doit être programmable afin d'échantillonner même des pluies de fortes intensités.

Pour la caractérisation chimique des dépôts, il faut se placer dans des conditions limitant toute contamination par le collecteur et ses composants (matériaux non contaminants) et par les récipients de collecte (inerte pour la mesure des espèces élémentaires, ioniques dans les pluies) et par les opérateurs. La conservation des échantillons doit aussi être prise en compte pour éviter leur altération si les analyses ne sont pas faites au moment de la collecte. Ces contraintes sont d'autant plus fortes si l'on souhaite pouvoir analyser les composés traces des échantillons.

2.3. Stratégie d'étude des dépôts humides au Sahel à partir de mesures pluriannuelles

2.3.1. Le Sahel, zone d'étude pour les dépôts humides de poussières minérales

Le Sahel est une région semi-aride où les concentrations atmosphériques en aérosols sont fortement pilotées par la variabilité saisonnière des émissions et transports de poussières minérales. Les précipitations y ont lieu pendant la saison des pluies et sont peu fréquentes. Pendant cette saison humide, qui a généralement lieu de mai à octobre, le Sahel est sous l'influence de la mousson africaine, qui apporte de l'air humide du Golfe de Guinée et contrôle la majorité des retombées atmosphériques dans la bande sahélienne. Durant cette même période, des conflits de masse d'air entre le flux d'air chaud et sec en provenance du Sahara et l'air humide de la mousson se produisent sur la partie nord de la zone de convergence intertropicale tandis que le réchauffement de la surface favorise la convection de masse d'air. Cela se traduit par des systèmes convectifs mésoéchelle (MCS) qui sont des cellules convectives organisées, fréquemment suivies par une région stratiforme, qui peut couvrir une région pluvieuse continue jusqu'à 100 km (e.g., Houze, 1997). Pendant la saison des pluies, 12 % des MCS sont responsables de 90 % de la quantité totale de pluie (Lebel *et al.*, 2003 ; Nicholson, 2013) et les plus intenses (3 – 4 % des événements pluvieux) contribuent jusqu'à

80 % des précipitations au Sahel (Nesbitt & Zipser, 2003 ; Nicholson, 2013). Les gouttes d'air froid (*Cold Pool*, CP, terme et acronyme également utilisés dans la suite du document) sont le résultat de courants de densité de mésoéchelle qui résultent de l'échange de chaleur latente de l'évaporation ayant lieu sous les nuages de précipitation vers les courants convectifs descendants profonds (e.g., Harrison et al., 2021). De ce fait, ils participent au développement de nouvelles cellules convectives (Wilson & Schreiber, 1986 ; Provod *et al.*, 2016). Les MCS et les gouttes d'air froid sont, non seulement la cause principale de la quantité de précipitation et de sa variabilité au Sahel (Laurent *et al.*, 1998 ; Mathon *et al.*, 2002 ; Vischel *et al.*, 2019), mais aussi responsables de soulèvements importants de poussières pendant la saison des pluies (Marsham *et al.*, 2008 ; Williams *et al.*, 2009 ; Marticorena *et al.*, 2010 ; Kaly *et al.*, 2015 ; Bergametti *et al.*, 2022). Plusieurs études ont étudié la charge atmosphérique ainsi que le dépôt au Sahel (e.g., Drees et al., 1993 ; Orange, 1990 ; Ramsperger et al., 1998 ; Rott, 2001). Plus récemment, la variabilité spatiale et temporelle des dépôts de poussières désertiques dans le Sahel central a été analysée par Marticorena et al. (2017) en utilisant 7 années de mesures continues. Ces auteurs ont documenté l'occurrence des événements de dépôt ainsi que les paramètres associés tels que les concentrations d'aérosols et les conditions météorologiques. Les retombées de ces poussières présentent un fort cycle saisonnier lié à la saison humide (Marticorena et al., 2017).

J'ai choisi d'étudier la variabilité du dépôt humide à l'échelle interannuelle au Sahel dans la continuité des travaux menés par Marticorena et al. (2017), en me questionnant sur quel est l'impact des gouttes d'air froid sur le dépôt humide de poussières désertiques dans le Sahel ? Pour répondre à cette question, je m'appuie sur les flux de dépôts humides, les mesures météorologiques de surface (vitesse et direction du vent, température, humidité relative et quantité de précipitations), de concentration atmosphérique de surface (PM₁₀) acquis sur une période de 9 ans (2007 – 2015) par le réseau INDAAF au Sahel. Ce jeu de données long terme permet de mener une étude statistiquement représentative de classification et d'interprétation des conditions météorologiques et précipitations rencontrées au Sahel et associées au dépôt humide.

2.3.2. Description des sites et des données acquises sur le long terme

L'installation de stations situées dans le Sahel central, notamment à Banizoumbou (Niger) et Cinzana (Mali), s'est mis en place en 2006 dans le cadre de la campagne internationale AMMA³² (Redelsperger *et al.*, 2006 ; Rajot *et al.*, 2008). Ces stations ont été par la suite intégrées au réseau INDAAF et servent depuis d'observatoire à long terme pour documenter la concentration et le dépôt

³² Analyse Multidisciplinaire de la Mousson Africaine

de poussière minérale depuis leur installation en 2006 (Marticorena *et al.*, 2010 ; Kaly *et al.*, 2015 ; Marticorena *et al.*, 2017).

La station de Banizoumbou est située dans une jachère à 2,5 km du village de Banizoumbou à 60 km à l'est de Niamey au Niger (13,54° N, 2,66° E) tandis que la station de Cinzana est située dans une station de recherche agronomique de l'Institut d'Économie Rurale localisée à 40 km à l'est-sud-est de Ségou au Mali (13,28° N, 5,93° W) (Figure 2.3). Entre 2007 et 2015, les précipitations à Banizoumbou ont été comprises entre 311 à 767 mm an⁻¹ et à Cinzana entre 457 et 925 mm an⁻¹.



Figure 2.3. Stations INDAAF de mesures et de suivi des poussières désertiques de Cinzana (Mali) et Banizoumbou (Niger) (adapté de Marticorena *et al.* (2017).

Les précipitations sont mesurées à l'aide d'un pluviomètre ARG100 à auget basculant (précision de 0,2 mm). En parallèle, d'autres paramètres caractérisant les masses d'air en surface sont mesurés tels que la température de l'air, l'humidité relative à l'aide d'un capteur Vaisala 50Y, HMP50 ou HMP60 et la direction et la vitesse du vent à l'aide d'un Windsonic 2-D Gill Instruments©. Toutes les mesures sont enregistrées en utilisant les instruments de Campbell Scientific©. Les concentrations de particules atmosphériques sont mesurées à l'aide d'un TEOM 1400A (Tapered Element Oscillating Microbalance, Thermo Scientific©). L'instrument est équipé d'une entrée PM₁₀, *i.e.* avec une coupure d'efficacité de 50 % pour les diamètres aérodynamiques inférieurs à 10 µm. La mesure des concentrations atmosphériques à l'aide du TEOM permet d'obtenir des concentrations de l'ordre de quelques microgrammes à quelques grammes par mètre cube d'air. La limite de détection de l'instrument est d'environ 0,06 µg m⁻³ pour un temps d'échantillonnage de 1 h (Marticorena *et al.*, 2017). Les mesures météorologiques et les concentrations de PM₁₀ sont enregistrées comme des moyennes de 5 minutes.

Les dépôts humides sont collectés à l'aide d'un échantillonneur automatique de dépôts MTX ARS 1010 (MTX Italia SPA, Modane, Italie) installé à 5,2 m de hauteur à Banizoumbou et Cinzana.

Le MTX est un collecteur de dépôt robuste et fiable, adapté pour une utilisation sur le long terme en milieu reculé. L'échantillonneur est équipé d'un capteur d'humidité qui détecte le début de chaque événement pluvieux et permet la collecte du dépôt humide uniquement. Les échantillons sont récupérés la plupart du temps après chaque précipitation par les opérateurs ou au moins une fois par semaine. Dans ce dernier cas, un échantillon de dépôt humide peut contenir plusieurs événements de dépôt humide. Les dépôts humides ont été échantillonnés en continu de 2007 à 2015. Cela a permis de collecter 288 échantillons de dépôts humides à Banizoumbou et 358 échantillons de dépôts humides à Cinzana.

2.3.3. Méthode de classification des évènements de pluie et de dépôt humide

Nous avons utilisé deux critères pour définir les événements pluvieux au Sahel : (a) un événement pluvieux correspond à une pluie cumulée strictement supérieure à 0,2 mm, soit la limite de détection du pluviomètre ; (b) nous considérons que deux événements pluvieux sont distincts l'un de l'autre si la fin d'un événement et le début du suivant sont séparés par au moins 3 h sans précipitations (Figure 2.4). À partir de ces critères, 520 événements pluvieux allant de 0,4 à 115 mm (moyenne = 11,8 mm, médiane = 6,6 mm) ont été collectés à Cinzana et 363 événements pluvieux allant de 0,4 à 80,2 mm (moyenne = 11,4 mm, médiane = 5,6 mm) ont été collectés à Banizoumbou sur la période 2007-2015.

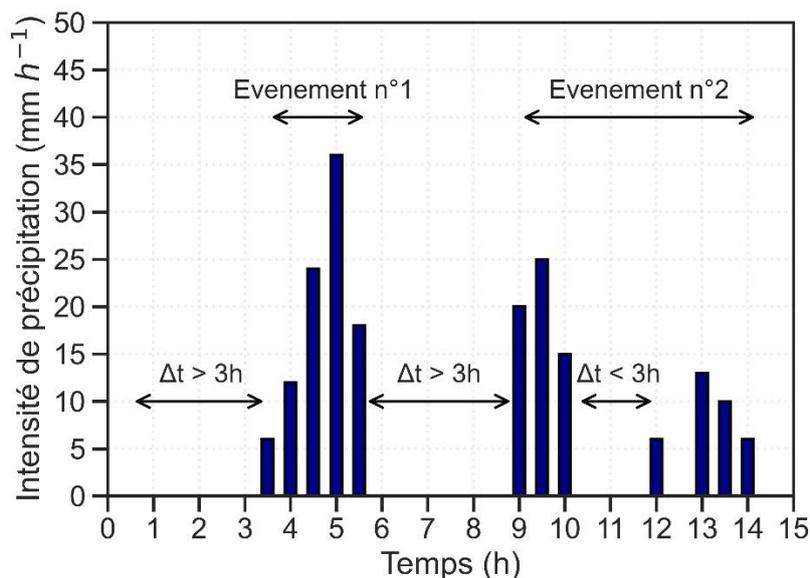


Figure 2.4. Schéma conceptuel illustrant la distinction de deux évènements pluvieux distincts.

La plupart des événements pluvieux qui se produisent au Sahel sont associés à des MCS au sein desquels les précipitations convectives se transforment progressivement en précipitations stratiformes. Comme nous disposons d'observations à un endroit donné, les événements pluvieux échantillonnés ne correspondent pas aux mêmes stades d'évolution des MCS. Ainsi, notre ensemble de données mélange à la fois des événements de pluie convective, stratiforme et mixte. Les différentes phases des MCS peuvent être caractérisées à la surface par la température de la goutte d'air froid (*cold pool* ou CP) qui informe sur l'intensité des courants descendants, et donc sur la convection, ainsi que par d'autres paramètres météorologiques de surface tels que la vitesse et la direction du vent (*e.g.*, Flamant et al., 2009 ; Knippertz et al., 2009). Provod et al. (2016) ont à ce propos décrit les propriétés de surface des événements de CP sahéliens à Niamey (Niger) pendant la saison humide de 2006 montrant que ces derniers sont caractérisés par une diminution simultanée de la température, une augmentation de la pression de surface et une augmentation soudaine de la vitesse du vent.

En m'appuyant sur ce travail, j'ai calculé pour chaque événement pluvieux les changements de vitesse et de température du vent comme la différence entre la vitesse minimale du vent (température maximale) observée pendant les 60 min précédant le début de la pluie et la vitesse maximale du vent (température minimale) observée pendant les 120 min suivant le début de la pluie. J'ai également calculé le changement maximal de la direction du vent survenu sur un pas de temps de 30 minutes. La méthode d'identification des CP est principalement basée sur l'étude de Provod et al. (2016). Les événements pluvieux sont classés comme CP lorsqu'ils sont associés simultanément à un changement de direction du vent d'au moins 30° ($\Delta\text{Dir} \geq 30^\circ$), à une baisse de température d'au moins 2°C ($\Delta T \geq 2,0^\circ\text{C}$) et à une augmentation de la vitesse du vent ($\Delta V < 0 \text{ m s}^{-1}$), les autres événements pluvieux étant classés comme NCP (*Non Cold Pool*). Cependant, en plus du traitement automatisé, chaque événement a été vérifié individuellement pour confirmer son appartenance à la classification CP ou NCP.

2.3.4. Conditions d'utilisation des ratios de lessivage

Les ratios de lessivage ont été définis en Sect. 1.2.3, je ne détaille ici que les hypothèses faites pour travailler avec des concentrations atmosphériques et des quantités de pluies les plus représentatives possibles à partir du jeu de données avec lequel je travaille.

Le lessivage des aérosols atmosphériques par la pluie dépend de la probabilité de collision entre une goutte de pluie et une particule (Slinn, 1974). Nous supposons en première approximation que le nombre de gouttes est proportionnel à la quantité de précipitations mesurées et que les concentrations de PM_{10} sont un indicateur du nombre de particules dans l'atmosphère. Ces postulats

consistent à considérer que les distributions de taille des gouttes de pluie et des aérosols sont monomodales (ou du moins très rapprochées) et ne changent pas avec le temps. Étant donné qu'à chaque pas de temps de 5 minutes, la concentration d'aérosols dans l'atmosphère et les précipitations changent, nous estimons les concentrations moyennes de particules pendant un événement pluvieux en pondérant les concentrations de PM₁₀ mesurées à un pas de temps (i) par la quantité de pluie qui est tombée pendant ce même pas de temps (i) (équation 2.1).

$$C_{\text{air}} = \sum_i C_{\text{PM}_{10},i} (\mu\text{g m}^{-3}) \times \frac{P_i (\text{mm})}{P_{\text{tot}} (\text{mm})} \quad \text{Équation 2.1}$$

$C_{\text{PM}_{10},i}$ étant les concentrations de PM₁₀ en mesurées au niveau de la surface et P_i , la quantité de précipitations au pas de temps i et P_{tot} la quantité de précipitations totale de l'évènement pluvieux.

Cela permet de mieux représenter la variation des concentrations de PM₁₀ en fonction des intervalles de temps de précipitations pendant l'évènement. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que l'utilisation des concentrations de PM₁₀ pour représenter le contenu atmosphérique en poussières désertiques ne permet pas de tenir compte des particules plus grosses qui pourraient constituer une fraction non négligeable des dépôts atmosphériques.

Pour calculer les ratios de lessivage, nous devons supposer que les concentrations de poussière que nous avons mesurées à la surface sont représentatives de celles sous le nuage précipitant pour les événements associés à des gouttes froides et que le *washout* est largement prédominant par rapport au *rainout*. Ces hypothèses ne se vérifient probablement que dans le cas d'évènements convectifs bien établis. Au cours de tels événements, la teneur en poussière atmosphérique est dominée par l'émission locale de poussière. Desboeufs *et al.* (2010) ont montré, en utilisant un collecteur de pluie séquentiel, que le processus de *washout* est le principal contributeur au contenu en poussière des premiers mm de pluie et que les particules contenues dans ces premiers mm sont prédominantes (40 à 90 %) dans la masse totale déposée humide au Sahel. De plus, lors d'évènements convectifs intenses, les particules de poussière émises sont profondément mélangées dans la colonne atmosphérique par la turbulence très importante, ce qui rend raisonnable l'hypothèse de concentrations d'aérosols en surface représentatives de la concentration dans la colonne atmosphérique.

Nous avons donc sélectionné les événements de pluie associés à des gouttes d'air froid (CP) afin d'étudier la relation entre les concentrations de PM₁₀ et les concentrations de particules mesurées dans le dépôt humide. Leary & Houze (1979) ont indiqué que les pluies convectives sont la plupart du temps associées à un taux de précipitation moyen supérieur ou égal à 10 mm h⁻¹. Le même seuil a été utilisé par Nzeukou *et al.* (2004) pour étudier les pluies convectives au Sénégal. Schumacher & Houze (2006), en utilisant les observations de TRMM³³, ont trouvé que les pluies convectives, en

³³ Tropical Rainfall Measuring Mission Precipitation Radar

Afrique de l'Ouest, ont une intensité moyenne de 14 mm h^{-1} . Ainsi, nous séparons les événements de CP en fonction de leur taux de précipitation moyen (R), supérieur et inférieur à 10 mm h^{-1} , pour calculer le WR selon les équations 1.7 et 2.1. Les événements CP avec $R \geq 10 \text{ mm h}^{-1}$ étant considérés comme les événements les plus convectifs.

2.4. Stratégie d'étude des dépôts humides par collecte séquentielle en milieu urbain

2.4.1. Choix de l'approche séquentielle en milieu urbain

Pour ce travail sur l'échantillonnage intraévènementiel des dépôts humides, le choix a été fait de collecter les dépôts en milieu urbain en région parisienne. Améliorer notre connaissance sur le transfert des aérosols dans les dépôts humides au cours de pluies et déterminer leurs compositions reste un enjeu dans un contexte de qualité de l'air dégradée dans les zones urbaines. Les prélèvements ont été effectués sur la station de qualité de l'air du Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques ($48,79^\circ \text{ N}$, $2,44^\circ \text{ E}$) situé sur le toit de la Maison des Sciences et de l'Environnement, sur le site de l'Université Paris-Est Créteil. Il s'agit d'un site urbain avec de nombreuses sources locales de particules et de gaz précurseurs. Sans être exhaustif, la station se situe à côté de nombreux axes routiers comme l'autoroute A86, voies ferroviaires pour trains régionaux et sites industriels (incinérateur, industrie agroalimentaire) localisés à moins de 2 km du site d'étude. À cela s'ajoute les transports d'aérosols longue distance auxquels la région parisienne peut-être soumise. Il est donc possible de rencontrer des situations diverses et variées de charge en aérosols aussi bien sur l'amplitude des concentrations massiques que sur la variété des compositions chimiques. On peut aussi se trouver dans des situations de mélanges d'aérosols, ou au contraire des situations où un type d'aérosols prédomine.

Le choix stratégique de ce site est double : 1) scientifique : mieux comprendre comment le dépôt humide des aérosols se fait au cours d'une pluie est un enjeu pour améliorer les estimations des bilans en aérosols en région parisienne, mais aussi la connaissance de leurs sources ; 2) opérationnel : afin de pouvoir bénéficier de mesures atmosphériques complémentaires réalisées par la station de mesures et d'être à proximité immédiate des infrastructures du laboratoire (salles blanches, instruments...) pour conditionner et analyser les échantillons de pluie juste après leur collecte.

Pour observer le dépôt humide et son évolution au cours d'un évènement, une stratégie de collecte séquentielle des pluies est mise en place. La collecte séquentielle doit répondre à différentes contraintes et a nécessité le développement d'un collecteur spécifique. On doit pouvoir collecter

différentes fractions de pluie successives sans les mélanger et avec un suivi temporel adapté aux conditions de pluies. Le choix a aussi été fait de regarder à la fois la composition élémentaire, mais aussi ionique des phases particulaire et dissoute du dépôt humide et donc de réfléchir aux protocoles et analyses pertinentes à mettre en place pour cela.

Par ailleurs, pour interpréter les mesures de dépôt, il convient de documenter de façon concomitante l'évolution des concentrations atmosphériques, l'évolution de la pluviométrie, de la hauteur du plafond nuageux, etc. au fur et à mesure de la progression des événements de précipitations. Ce volet a constitué la majeure partie de mon travail de thèse, tant autour du développement d'un nouveau système de collecte séquentielle ; qu'autour de la mise en place des protocoles de collecte et de conditionnement des échantillons.

2.4.2. Développement d'un collecteur séquentiel de dépôts humides

Le laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) a une longue expérience dans l'étude des dépôts atmosphériques et de leur composition chimique. Plusieurs études de dépôts humides ont été réalisées au LISA depuis la fin des années 1980 dans différents environnements méditerranéens (Losno *et al.*, 1988 ; Bergametti *et al.*, 1992 ; Laurent *et al.*, 2015 ; Vincent *et al.*, 2016 ; Fu *et al.*, 2017 ; Desboeufs *et al.*, 2018), dans des environnements reculés en Afrique de l'ouest (Desboeufs *et al.*, 2010 ; Marticorena *et al.*, 2017), mais aussi dans l'océan indien (Heimburger *et al.*, 2013). Ces études ont été réalisées à l'aide de collecteurs commercialisés (comme ceux de type MTX, ou de type Eigenbrodt), mais principalement à l'aide de collecteurs conçus spécifiquement pour ces études. Cela a permis de nourrir l'expertise au LISA et de mener des réflexions sur les stratégies de collecte des dépôts atmosphériques en masse ainsi que sur leur chimie.

Par exemple, un Collecteur Automatique de Retombées Atmosphériques insolubles à Grande Autonomie (CARAGA) a été développé dans l'objectif de suivre l'évolution temporelle des dépôts journaliers à hebdomadaires de façon automatique et autonome (Laurent *et al.*, 2015). Un réseau de mesure de 5 à 6 collecteurs mis en place au début des années 2010 a ainsi permis de documenter les dépôts hebdomadaires d'aérosols minéraux sur le bassin méditerranéen pendant plusieurs années de mesures (Vincent *et al.*, 2016). Ce collecteur est doté d'une surface de collecte de 0,2 m² et permet d'échantillonner jusqu'à 25 échantillons.

À la fin des années 1980, un collecteur séquentiel de précipitation a été conçu au LISA. Il avait une surface de collecte de 1 m² et permettait d'échantillonner une pluie en 24 fractions successives de 0,10 mm sans mélange des différentes fractions, ou des événements de pluie (Jaffrezo & Colin, 1987). Une autre étude de collecte séquentielle de précipitations a été menée par le laboratoire en milieu semi-aride lors de la campagne AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Analysis)

(Desboeufs *et al.*, 2010). Le collecteur séquentiel de précipitation de type Eigenbrodt utilisé dans le cadre de cette étude est doté d'une surface de collecte de 0,005 m² et d'un carrousel permettant de collecter jusqu'à 6 échantillons pour décrire une pluie.

En revanche, ces différents dispositifs ne sont pas adaptés pour répondre simultanément aux questions posées dans le cadre de mes travaux de thèse et à l'ensemble des contraintes identifiées : fréquence d'acquisition très rapide pour suivre l'évolution des dépôts en début de pluie et permettant également un suivi sur une période longue de pluie ; étudier la chimie des dépôts d'éléments majeurs et traces. Pour cela, aucun des collecteurs précédemment développés/utilisés au LISA ne convient mais il faut combiner leurs différents points forts : avoir une grande surface de collecte (comme le collecteur séquentiel de Jaffrezo & Colin, 1987), un système de distribution automatique (comme le CARAGA de Laurent *et al.*, 2015) mais permettant une séparation des fractions de manière beaucoup plus rapide (en quelques secondes), plusieurs dizaines de fractions (comme le collecteur de Jaffrezo & Colin, 1987 et le CARAGA Laurent *et al.*, 2015) et sans mélange de volume adapté à l'intensité de précipitation et un système composé de matériaux inertes chimiquement pour l'analyse de la composition élémentaire et ionique jusqu'aux éléments traces (comme le système de collecte de Desboeufs *et al.*, 2010) à la fois de la phase dissoute mais aussi de la phase particulaire.

Description du collecteur

Dans le cadre de ma thèse, un nouveau collecteur séquentiel de dépôt a été entièrement développé au LISA avec un très fort investissement des ingénieurs et techniciens du Département Technique du laboratoire à la fois dans la conception et la réalisation. Ce collecteur répond aux contraintes que nous avons identifiées pour étudier la variabilité intraévènementielle dans le dépôt humide. Le collecteur est doté d'une grande surface de collecte (1 m²) permettant d'optimiser un l'échantillonnage automatique de nombreuses fractions de pluie, jusqu'à 24 fractions de volume compris entre 50 et 100 mL (ce qui correspond à 0,05 – 0,1 mm de pluie pour notre surface de collecte de 1 m²). Il est doté d'un système de distribution permettant la séparation des fractions de pluie sans que ces dernières ne soient mélangées. Les matériaux rentrant en contact avec l'eau de pluie doivent être choisis en fonction des composés chimiques et du niveau de concentration recherchée. Le système de collecte est composé de matériaux inertes chimiquement (Téflon-PFA³⁴, PTFE³⁵, PP³⁶, néoprène). Un schéma du collecteur séquentiel est représenté sur la Figure 2.5. Il s'agit d'une structure de 2 m de hauteur ouverte sur sa partie supérieure et fermée sur ses côtés dans laquelle est disposé un entonnoir souple pyramidal à base carrée en téflon avec une surface de collecte de 1 m².

³⁴ Perfluoroalkoxy

³⁵ Polytétrafluoroéthylène

³⁶ Polypropylène

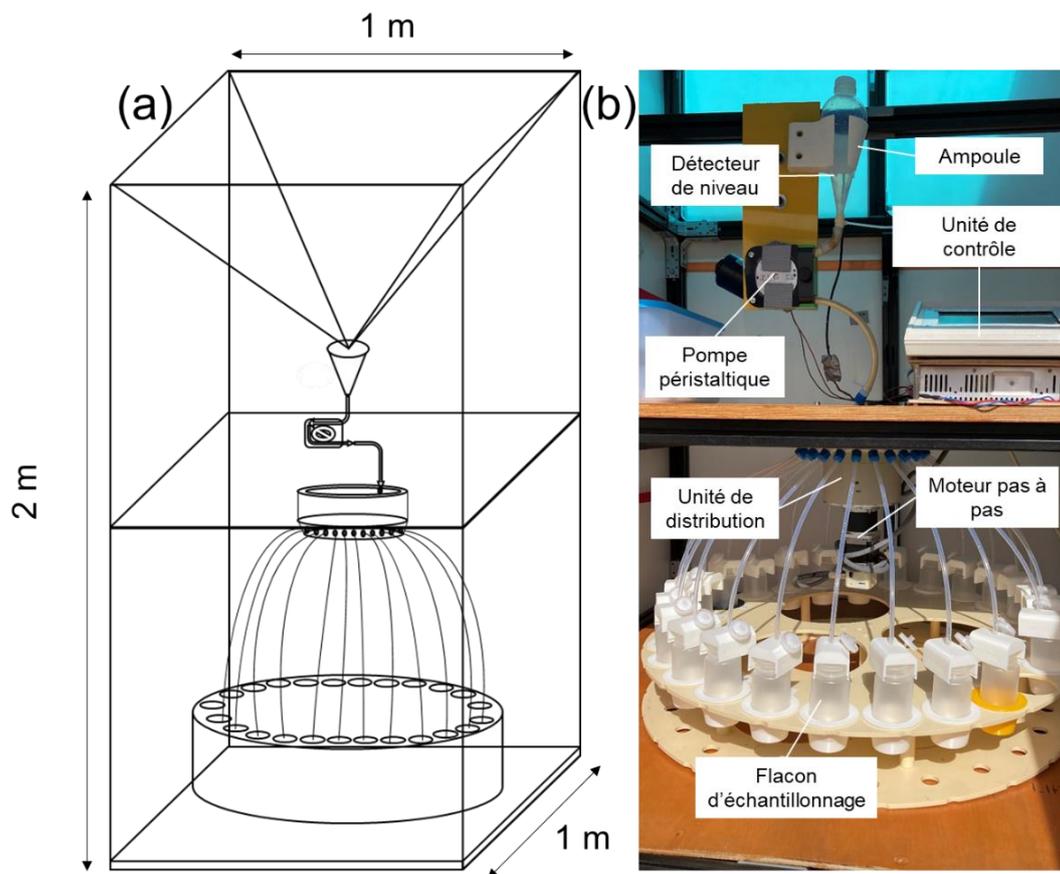


Figure 2.5. (a) Schéma représentant du collecteur séquentiel, (b) photo de l'intérieur du collecteur.

La partie supérieure du collecteur par où se fait la collecte des dépôts humides est fermée à l'aide d'un toit couvercle en PMMA³⁷ qui est retiré manuellement juste avant le début de la pluie afin d'éviter le dépôt sec et de collecter l'évènement dès les premières gouttes. La grande superficie de collecte et donc du couvercle rendait plus complexe la mise en place d'un système d'ouverture automatique du couvercle en tout début de pluie. Lors de la campagne de terrain, le prélèvement des pluies se faisait donc sur alerte en fonction des prévisions météorologiques.

Afin de faciliter la gestion de l'écoulement de la pluie, l'entonnoir est connecté à une ampoule à décanter en Téflon à l'aide d'un connecteur en PP. La séparation des fractions de pluie a lieu au niveau de l'ampoule à décanter grâce à un détecteur optique de niveau réglé sur un volume de collecte prédéfini (généralement entre 50 et 100 mL). Dès lors que le niveau d'eau dans l'ampoule est atteint, une pompe péristaltique est activée afin de purger l'eau et d'accélérer l'écoulement de la fraction de pluie à travers un système de distribution. Ce dispositif permet de conditionner chaque fraction de pluie dans un flacon en PP ou Téflon en 4 secondes.

³⁷ Polyméthacrylate de méthyle acrylique

Un système de distribution permet de passer du remplissage d'un flacon à un autre. Il est composé de deux parties en PP : la partie supérieure qui effectue une rotation (ci-après appelée « rotor ») et qui vient s'aligner sur une des 24 positions de la partie inférieure du système de distribution (ci-après appelée « stator ») (Figure 2.6). Chacune des 24 positions du stator est reliée à un des 24 flacons de collecte par un tube en PTFE et un bouchon, fait à façon permettant l'écoulement de la pluie tout en limitant les contaminations par l'air ambiant lors du remplissage du flacon.

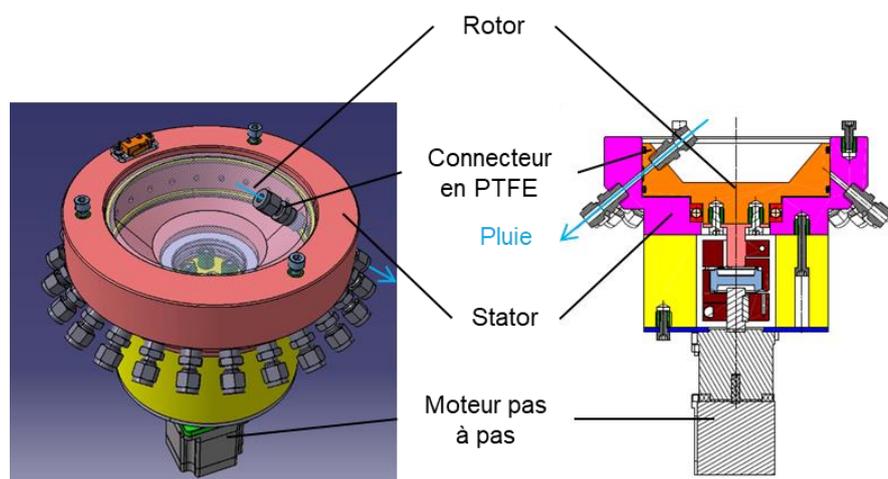


Figure 2.6. Schéma du système de distribution.

Une unité de contrôle permet de programmer *a priori* le volume à injecter dans chaque position de prélèvement afin de pouvoir collecter de manière autonome et automatique les différentes fractions de l'évènement pluvieux. Il est néanmoins toujours possible de venir modifier l'unité de contrôle au cours de l'évènement, par exemple pour adapter la séquence de collecte à des variations d'intensité de pluie.

La Figure 2.7 récapitule les différentes instructions programmées et réalisées par le système de distribution durant la collecte d'une pluie. Une fois que la pluie dans l'ampoule à décanter a atteint le détecteur de niveau, ce dernier envoie un signal à l'unité de contrôle qui déclenche la pompe péristaltique durant 4 secondes, permettant ainsi de purger totalement l'ampoule (jusqu'à 100 mL) à travers l'unité de distribution vers le flacon de collecte de la ligne *i*. Cette étape peut être répétée *N* fois afin de collecter un volume supérieur dans le flacon de collecte *i*. Une fois que le flacon *i* est rempli comme défini, l'unité de contrôle note dans un fichier texte la date, l'heure, la position *i* du flacon ainsi que le nombre de déclenchements *M* de la pompe péristaltique. Ensuite, le micromoteur pas à pas est déclenché afin que la partie rotor fasse une rotation de 15° (1/24^e) vers la position de collecte suivante.

Le système de prélèvement a été pensé pour pouvoir prélever plus d'une vingtaine de fractions de pluie, dont les volumes peuvent être compris entre 50 mL et 500 mL, et faire des blancs de terrain. Des pluies jusqu'à 10-15 mm peuvent donc être collectées séquentiellement. Pour des pluies plus intenses, la dernière position de collecte peut être utilisée afin de récupérer la fin de la pluie jusqu'à 2 mm supplémentaires, et il reste possible de venir adapter les différents volumes de collecte ainsi que d'ajouter au fur et à mesure de l'avancée de la pluie des nouveaux flacons de collecte.

Le dispositif de prélèvement séquentiel, associé à l'unité de contrôle, permet alors de s'adapter à chaque type d'évènement pluvieux et ainsi de collecter en plusieurs fractions des évènements de pluie très intenses (jusqu'à 60 – 70 mm h⁻¹) avec une résolution minimale de 0,05 mm pour chaque fraction et cela sans que ces dernières soient mélangées.

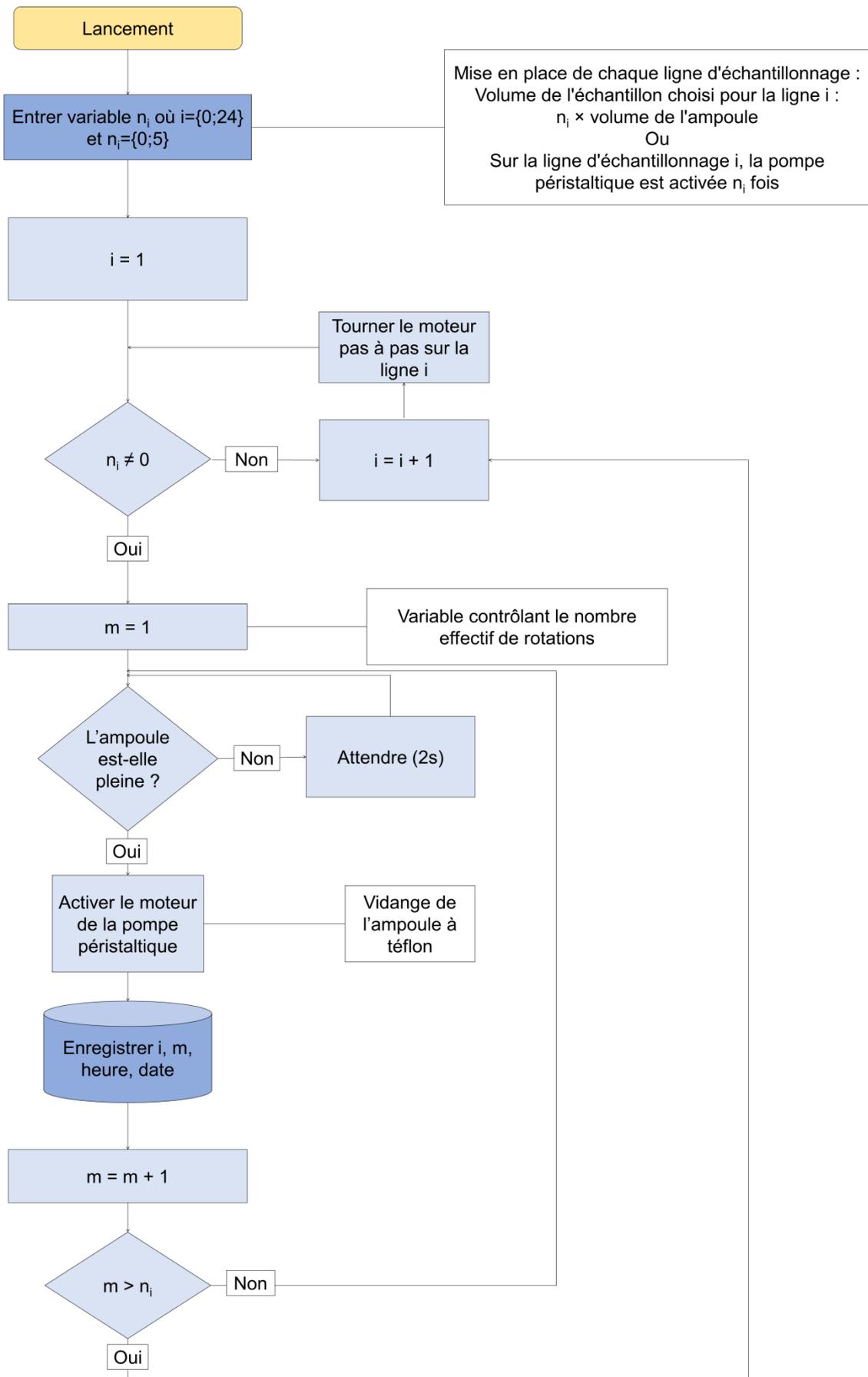


Figure 2.7. Description des actions de l'unité de contrôle permettant la collecte en plusieurs fractions de pluie.

2.4.3. Mesures colocalisées de paramètres météorologiques et d'aérosols

Afin de pouvoir interpréter les mesures de dépôt humides, l'acquisition de mesures complémentaires est nécessaire. Il faut que ces mesures soient colocalisées et avec une résolution temporelle cohérentes avec les mesures de dépôt. Le collecteur séquentiel de dépôt humide a été installé sur la station de mesures à proximité d'une station de mesures météorologiques documentant la pluviométrie (pluviomètre 3070A avec une précision de 0,2 mm, la température, l'humidité relative, la direction et la vitesse de vent (station Campbell Scientific © avec une résolution d'acquisition de 1 min). En complément, j'ai mis en place une stratégie de mesure de l'intensité de précipitations, de la distribution en taille des gouttes de pluie, mais aussi de la hauteur de la base du nuage, de l'homogénéité de la colonne atmosphérique, et enfin des concentrations massiques et de la composition élémentaire des aérosols.

Mesure du suivi des précipitations à l'aide d'un disdromètre

La distribution en taille des gouttelettes ainsi que la vitesse de chute sont mesurées à l'aide d'un disdromètre optique OTT PARSIVEL® (PARTicle Size and VELOCITY). Ce dernier est équipé d'un détecteur laser qui génère un faisceau lumineux plat et horizontal, de surface de mesure de 54 cm², à 650 nm, qui est converti en signal électrique par la partie recevant le signal. Lorsqu'une goutte passe à travers le faisceau lumineux, cette dernière bloque une partie du faisceau, comme illustré sur la Figure 2.8, correspondant à son diamètre. L'intensité du signal reçu par le disdromètre est alors réduite, permettant la détermination du diamètre de la goutte. La durée de cette perte de signal permet de déterminer la vitesse de chute de cette goutte.

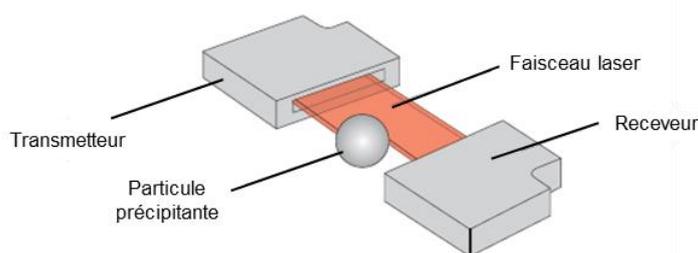


Figure 2.8. Schéma illustrant le principe de la mesure du disdromètre.

Il permet la mesure de gouttelettes d'eau de diamètre allant de 0,2 à 8 mm précipitant à des vitesses comprises entre 0,2 et 20 m s⁻¹. Ainsi, à l'aide de ces deux informations, le disdromètre permet d'obtenir non seulement une information sur la distribution en taille et la vitesse de chute des gouttelettes, mais aussi de pouvoir remonter à un cumul de précipitation, une intensité de

précipitation, l'énergie cinétique, la réflectivité radar, la visibilité et le type de précipitation selon le classement SYNOP³⁸. Un exemple de résultat de mesures est représenté sur la Figure 2.9.

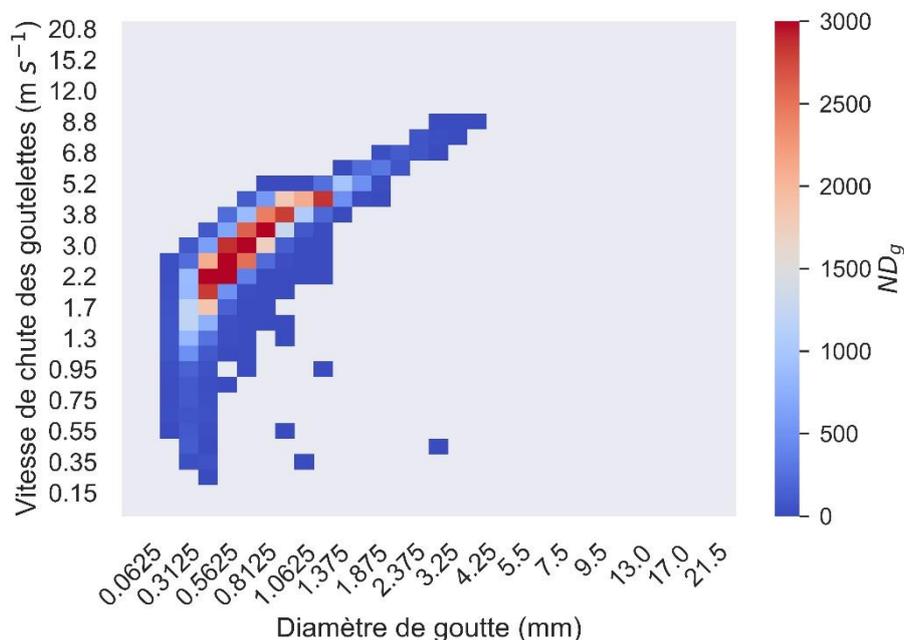


Figure 2.9. Exemple de résultats de mesures disdrométriques pour la pluie du 13 avril 2022, à Créteil, France.

Informations sur la colonne atmosphérique par mesures céломétriques

La hauteur de la base des nuages, la présence de précipitation ainsi que l'homogénéité de la colonne sous le nuage sont obtenues à l'aide d'un céломètre (Vaisala CL31). Le céломètre utilise une technologie lidar et émet une impulsion lumineuse vers le ciel. Les photons ainsi émis sont rétrodiffusés par les particules se trouvant sur le trajet optique (e.g., aérosols, gouttes d'eau). Chaque impulsion laser rétrodiffusée est captée par le céломètre afin de définir l'altitude de la particule selon le temps entre l'émission et le retour du signal réfléchi. La Figure 2.10 illustre les différentes informations que nous apporte la mesure. L'intensité du signal (illustré par le code couleur allant du bleu au rouge), nous donne une information qualitative sur l'homogénéité de la colonne atmosphérique à partir d'un code couleur proportionnel au nombre de particules se trouvant sur le trajet optique de la mesure. Les carrés bleus et blancs nous donnent une indication sur la hauteur de la base du nuage tandis que les carrés noirs indiquent la hauteur de la couche limite. Les trainés rouges permettent d'identifier les évènements de pluies et d'observer des précipitations en altitude, lorsque ces dernières n'atteignent pas la surface.

³⁸ Surface synoptic observations

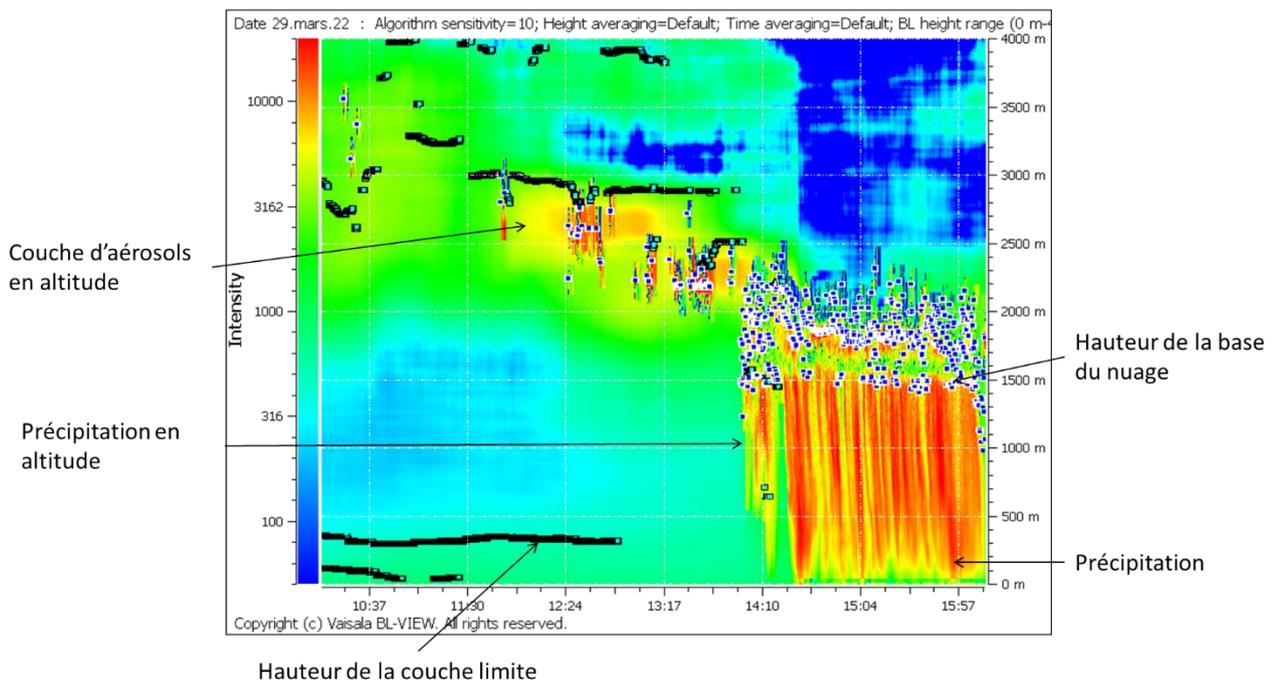


Figure 2.10. Exemple de résultat de mesures céломétriques obtenues le 29 mars 2022 à Créteil, France.

Mesure des concentrations et compositions des aérosols atmosphériques

Le Fidas 200 E (PALAS ®) est un granulomètre optique permettant de mesurer la distribution granulométrique des particules, comprises entre 0,18 et 18 μm , à l'aide de la loi de Lorenz-Mie. La mesure s'effectue à l'aide d'une tête de prélèvement TSP Sigma 2, qui permet le prélèvement d'air à un débit de 4,8 L min^{-1} , reliée à l'unité de contrôle du Fidas. La ligne de prélèvement est équipée d'un module de contrôle d'humidité (IADS³⁹) qui, à l'aide d'une sonde de température, permet d'ajuster la puissance de chauffe de la ligne afin de réguler l'humidité relative de l'air échantillonné et ainsi éviter des effets de condensations pouvant fausser la mesure. La température est régulée selon la température et l'humidité ambiante mesurées par la station météo reliée au Fidas. Une fois prélevées, les particules passent donc à travers la ligne de prélèvement jusqu'à la chambre de mesure dans laquelle passe de manière homogène une lumière polychromatique générée à l'aide d'une LED. Chaque particule passant à travers la chambre va diffuser la lumière qui sera détectée à l'aide d'un miroir se trouvant à un angle de 85 à 90°. Le nombre de ces impulsions va ainsi être utilisé pour déterminer la concentration en nombre des particules et l'intensité du rayonnement afin d'obtenir le diamètre de ces particules. Le système de mesure permet non seulement l'obtention de la distribution granulométrique des particules, mais aussi la classification de l'aérosol atmosphériques en plusieurs classes de taille et ainsi obtenir les concentrations massiques de PM₁, PM_{2.5}, PM₄, PM₁₀ et PM_{TOT} (0,18 – 18 μm).

³⁹ *Intelligent Aerosol Drying System*

La composition chimique de l'aérosol est déterminée à l'aide d'un prélèvement sur membrane Nuclepore® (porosité 0,4 µm) qui est réalisé à l'aide d'une tête de prélèvement PM₁₀. Il s'agit d'une méthode hors ligne qui nous permet d'échantillonner la masse d'air précédant l'évènement pluvieux (entre 12 à 24 h selon les concentrations atmosphériques). Il convient cependant de bien étudier les directions du vent, car tout changement de direction ayant lieu avant le début de la pluie peut induire un changement de la composition chimique de l'aérosol lessivé (e.g., masse d'air échantillonnée en provenance du sud de la France avec une dépression arrivant de l'Atlantique).

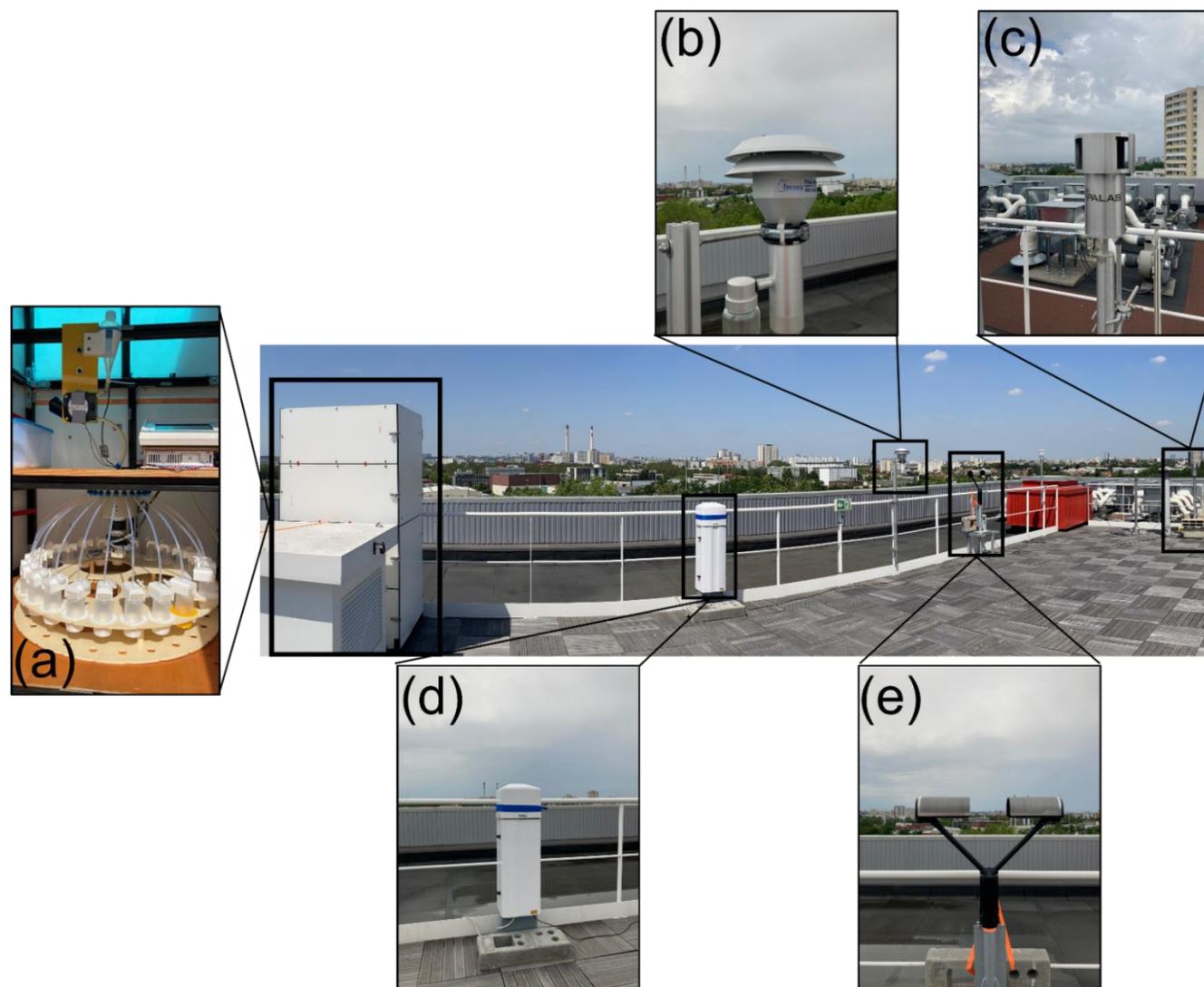


Figure 2.11. Dispositif expérimental installé sur la station qualité de l'air du LISA, sur le toit de l'Université Paris-Est-Créteil. (a) collecteur séquentiel de dépôt humide, (b) tête de prélèvement pour la collecte de particules sur filtres, (c) tête de prélèvement du Fidas, (d) céломètre et (e) disdromètre. Ce dispositif est complété par une station météorologique (pluviométrie, direction et vitesse de vent, T°, HR) non montrée ici.

2.4.4. Protocoles de lavage et conditionnement des échantillons pour l'analyse d'éléments traces et d'espèces majeures

Les échantillons de pluies peuvent être très chargés en aérosols ou au contraire présenter des teneurs très faibles, notamment en fin de pluie. Les concentrations peuvent varier sur plusieurs ordres de grandeur ($< 1 \mu\text{g L}^{-1}$ et $>10\,000 \mu\text{g L}^{-1}$) entre deux pluies collectées et aussi au cours d'une même pluie entre le début et la fin de l'évènement. Ainsi, ces échantillons sont sensibles à la moindre contamination. C'est pourquoi la préparation du matériel nécessaire à la collecte des précipitations, mais aussi de toute la ligne de prélèvement, le matériel utilisé pour le conditionnement et l'analyse des échantillons a suivi un protocole de nettoyage rigoureux effectué en environnement contrôlé en salle propre et sous hotte à flux laminaire (HFL) (Figure 2.12).

Selon la norme NF EN ISO 14 644-1⁴⁰, une salle propre est une « *salle dans laquelle la concentration en nombre des particules en suspension dans l'air est maîtrisée et classée, et qui est construite et utilisée de façon à minimiser l'introduction, la production et la rétention des particules à l'intérieur de la pièce* ». Au sein d'une salle propre, nous pouvons aussi opérer sous hotte à flux laminaire (HFL), ce qui permet d'avoir un environnement de travail propre spécifique à certaines activités, comme le lavage, le séchage ou les filtrations. J'ai travaillé dans les salles propres du LISA de normes ISO 5 à 7, et sous des HFL de norme ISO 1 se trouvant dans ces salles. Cet environnement de travail à la fois pour préparer le matériel avant prélèvement et pour effectuer les analyses a pour objectif de me permettre de mesurer aussi bien des espèces majeures que des éléments traces. À titre d'exemple, une salle de norme ISO 7 doit contenir au maximum 83 200 particules de diamètre supérieur à $1 \mu\text{m}$. Le nombre de particules est divisé par 10 pour chaque salle de norme supérieure, ISO 1 étant les salles les plus contrôlées.



Figure 2.12. Illustration du travail dans la salle propre du LISA à l'Université Paris Cité.

⁴⁰ NF EN ISO 14 644-1, <https://www.iso.org/fr/standard/53394.html>

Protocoles de lavage du matériel en amont de la collecte sur le terrain

Un protocole de lavage a pour objectif d'extraire tout contaminant soluble ou échangeable des parois des flacons, tubes et toutes autres surfaces qui sont amenés à être en contact avec l'échantillon d'eau, afin d'éviter une contamination de l'échantillon (Moody & Lindstrom, 1977 ; Ross, 1986 ; Reimann *et al.*, 1999 ; GAW, 2004). Les protocoles de lavage mis en place au laboratoire sont spécifiques aux analytes recherchés dans les échantillons.

Avec le soutien du Département Technique du LISA, les protocoles de lavage utilisés en routine au laboratoire ont été adaptés aux besoins de l'étude selon le temps de contact ainsi que les matériaux en contact avec l'eau de pluie. Les premières étapes des protocoles de lavage se déroulent en salle propre de norme ISO 7. Après avoir nettoyé au détergeant (PAIC®) et rincé à l'eau de ville, il faut rincer 3 fois à l'eau osmosée avant de laisser tremper pendant 24 h dans un bac de Decon® concentré à 2 % en volume. Ensuite, on rince de nouveau 3 fois à l'eau osmosée avant un trempage dans un bac d'HCl Normapur® à 2 % v/v pendant 2 h ou 24 h selon l'utilisation, par exemple seulement 2 h s'il s'agit d'un tube de conditionnement pour analyse des ions chlorures. Après avoir rincé 3 fois à l'eau osmosée, la suite du lavage a lieu sous HFL de norme ISO 1 dans une salle de norme ISO 5. À partir de cette étape, le protocole est différent selon l'usage et le temps de contact avec l'eau de pluie (Tableau 2.2). D'une manière générale, plus le temps de contact du matériau avec l'eau de pluie est grand, plus le protocole de lavage est rigoureux, avec en règle générale un trempage de plusieurs jours à plusieurs semaines supplémentaires. L'étape finale de chaque protocole consiste à rincer 3 à 5 fois à l'eau ultra pure (EUP) avant de laisser sécher sous HFL.

Concernant l'entonnoir de 1 m², du fait de sa grande taille, un protocole de lavage spécifique a été mis en place : après avoir été nettoyé au détergeant, rincé à l'eau de ville et rincé à l'eau osmosée, l'entonnoir est trempé durant 2 fois 24 h dans une solution de Decon® à 2 % en volume en salle de norme ISO 7. L'entonnoir est retourné après les première 24 h afin que toute sa surface ait été en contact quand bien même de l'air se serait infiltré dans le bac. L'entonnoir est ensuite étendu dans une salle de norme ISO 6 afin d'être rincé abondamment avec, dans un premier temps, 500 mL de solution d'HCl Suprapur® à 2 % v/v sur chaque face, puis avec de l'eau ultrapure (1 à 2 L par face minimum). L'entonnoir est de nouveau rincé avec 500 mL d'eau ultrapure après avoir été installé sur le collecteur, juste avant la collecte de la pluie.

Tableau 2.2. Protocole de lavage en salle ISO-5 selon le temps de contact avec l'eau de pluie et l'usage

Temps de contact élevé			Temps de contact court		
Flacons et unité de filtration en Téflon	Tubes pour analyse composition élémentaire	Tubes pour analyses composition ionique	Tube pompe péristaltique	Tubes en Téflon sous l'unité de distribution Jonction entre entonnoir et ampoule en Téflon	Ampoule à décanter
3 x Rinçage eau ultrapure (EUP)					
Trempage 1 semaine dans une solution de HCl Suprapur® 2 % v/v	Trempage 1 semaine dans une solution de HCl Suprapur® 2 % v/v	Trempage > 24 h dans EUP	Trempage > 24 h dans EUP	Trempage > 24 h dans EUP	Trempage 24 h semaine dans une solution de HCl Suprapur® 2 % v/v
3 x Rinçage EUP				3 x Rinçage EUP	5 x Rinçage EUP
Trempage > 24 h dans EUP					Trempage > 24 h dans EUP
3 x Rinçage EUP					5 x Rinçage EUP
Trempage > 1 semaine trempage dans EUP					Trempage > 1 semaine trempage dans EUP
3 x Rinçage EUP			5 x Rinçage EUP		

Ce travail de préparation du matériel de collecte en amont des prélèvements de pluie sur le terrain est extrêmement fastidieux. À titre d'exemple, pour mes prélèvements de pluie, nous avons effectué avec le Département Technique du LISA des séries de lavages complètes de près de 500 flacons et près de 500 tubes.

Conditionnement des échantillons après leur collecte

Juste après la collecte, les flacons de prélèvement sont disposés dans une salle propre de norme ISO 6 pour le conditionnement des échantillons avant les analyses. Les différentes étapes sont retranscrites Figure 2.13. Le volume de chaque échantillon d'eau de pluie prélevé est déterminé par gravimétrie, méthode efficace et précise qui n'induit pas de contamination ni de risque de perte de liquide (GAW, 2004). Une fois pesée, un aliquot est prélevé pour l'analyse du pH (METTLER TOLEDO® Seven2Go) et un autre en prévision de futures analyses granulométriques. Ces dernières ne sont pas effectuées dans le cadre de ma thèse et nécessiteront un travail dédié. Le flacon est de

nouveau pesé avant filtration à travers une membrane Nuclepore® prénettoyée à l'EUP en polycarbonate avec une porosité de 0,2 µm afin de récupérer la phase particulaire sur la membrane. Les membranes sont ensuite conservées à l'abri de la lumière jusqu'à l'analyse de la composition élémentaire par Spectrométrie à Fluorescence X (SFX). Les différentes pesées permettent de pouvoir remonter au cumul de pluie filtré et collecté afin de pouvoir déterminer des concentrations massiques ainsi que de déterminer l'évolution des concentrations dans la pluie en fonction du cumul de précipitations.

La filtration est effectuée le plus rapidement possible après la collecte sous une HFL ISO 1 dans une salle de norme ISO 6. La filtration est une étape importante pour la conservation, car elle permet de stopper toutes possibles interactions entre les phases dissoute et particulaire (Chan *et al.*, 1983) ainsi qu'une potentielle activité biologique qui induirait une consommation de certains composés (Karlsson *et al.*, 1999).

Une fois filtrée, une partie de l'échantillon est versée dans un tube en PP qui est conservé à -18 °C jusqu'à l'analyse de la composition ionique par chromatographie ionique tandis qu'une autre est versée dans un tube en PP et est acidifiée à pH = 1 avec de l'acide nitrique (HNO₃, Suprapur®) et conservé en chambre froide à 6 °C à l'abri de la lumière jusqu'à l'analyse de la composition élémentaire par Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP). L'acidification des échantillons permet d'éviter l'adsorption des espèces élémentaires, comme Pb, Cu et Cd, sur les parois des flacons en PP (Struempfer, 1973 ; Subramanian *et al.*, 1978 ; Sekaly *et al.*, 1999).

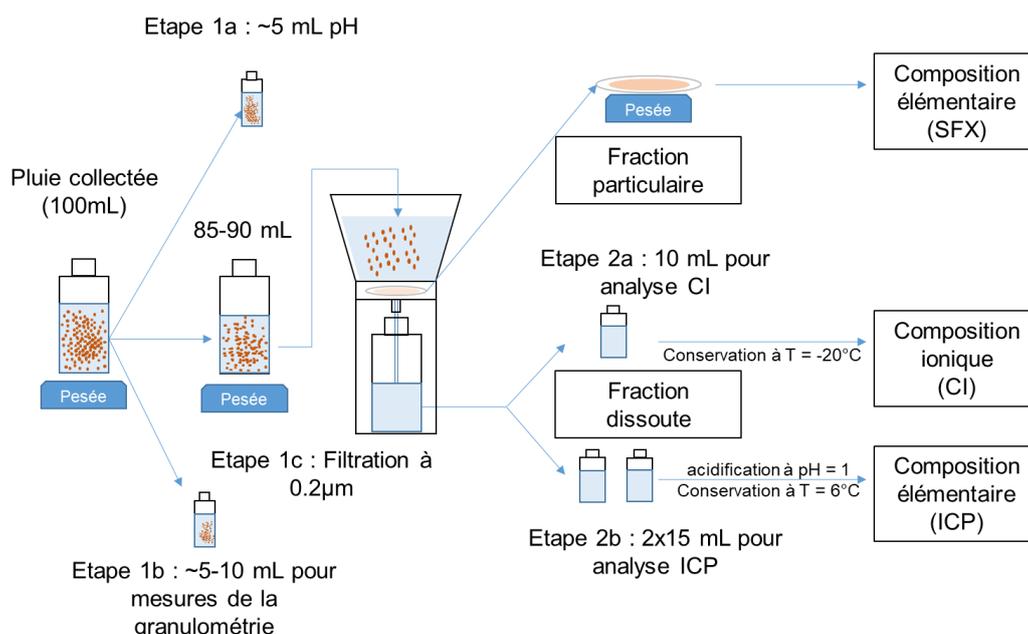


Figure 2.13. Schéma du conditionnement des échantillons de précipitation avant les analyses chimiques.

2.4.5. Méthodes d'analyse : Des flux massiques à la composition chimique du particulaire et du dissout

Les méthodes et instruments d'analyse présentés ci-dessous ont été choisis pour pouvoir me permettre de quantifier aussi bien de très faibles quantités de matière que des teneurs importantes dans les échantillons de pluies collectés (masse, composition ionique, composition élémentaire) et leurs différentes phases (particulaire, dissoute). Ces instruments font partie du parc analytique du LISA des Universités Paris Cité et Paris-Est Créteil et de la plateforme instrumentale PRAMMICS de l'OSU Effluve de l'Université Paris-Est Créteil.

Microbalance et concentration massique

La pesée des membranes avant et après filtration permet de déterminer la masse filtrée et ainsi remonter à une concentration massique de la fraction insoluble des échantillons de pluies. Chaque membrane est mise à stabiliser pendant 48 à 72 h dans une boîte à gants à hygrométrie contrôlée (45 – 50 %) dans laquelle se trouve une microbalance (METTLER TOLEDO® XPR26C). La masse de la membrane est obtenue en moyennant les résultats de 3 pesées successives (\bar{m}) après avoir déchargé le filtre à l'aide d'une électrode antistatique. Les 3 mesures permettent aussi d'obtenir une incertitude élargie associée à la pesée, selon la loi de Student (Equation 2.2).

$$\Delta m = t_{\text{student}} \times \frac{\sigma_m}{3} \quad \text{Équation 2.2}$$

Les masses de particules sur la membrane sont alors obtenues en retirant la masse de la membrane vierge, $\bar{m}_0 \pm \Delta m_0$, obtenue lors de la première série de pesées, de la masse de la membrane après filtration, $\bar{m}_1 \pm \Delta m_1$, obtenue lors de la seconde série de pesées. On obtient dès lors la concentration massique (C_m) de la fraction de pluie en divisant cette masse par le volume filtré V_f (équation 2.3), et l'incertitude (ΔC_m) associée correspond à la propagation des incertitudes de pesée des membranes et des flacons (équation 2.4).

$$C_m = \frac{\bar{m}_1 - \bar{m}_0}{V_f} \quad \text{Équation 2.3}$$

$$\Delta C_m = \sqrt{\left(\frac{dC_m}{d\bar{m}_0}\right)^2 \times (\Delta m_0)^2 + \left(\frac{dC_m}{d\bar{m}_1}\right)^2 \times (\Delta m_1)^2 + \left(\frac{dC_m}{dV_f}\right)^2 \times (\Delta V_f)^2} \quad \text{Équation 2.4}$$

Chromatographie ionique

La chromatographie ionique est une technique de séparation d'ions et de composés polaires tels des ions inorganiques, des métaux de transitions, ou des acides et des bases de faible poids moléculaire (Jackson, 2000). Le principe de cette technique analytique est de faire passer un échantillon aqueux

ionique (la phase mobile) à travers une colonne (la phase stationnaire) qui se comporte comme un site échangeur d'ions. La séparation des composés repose alors sur leur affinité avec les sites échangeurs d'ions ainsi que la capacité de l'éluant à venir désorber les composés des sites d'échanges.

La chromatographie ionique est une technique analytique utilisée dans de nombreuses études et réseaux de mesures s'intéressant à la composition ionique des précipitations (GAW, 2004 ; Okuda *et al.*, 2005 ; Sicard *et al.*, 2007 ; Galy-Lacaux *et al.*, 2009 ; Pu *et al.*, 2017 ; Castillo *et al.*, 2017). En effet, il s'agit d'une technique qui permet la détermination simultanée des ions organiques et inorganiques, une sélectivité et une sensibilité élevées, des résultats reproductibles et nécessite un faible volume d'analyse (Jackson, 2000 ; Buchberger, 2001 ; Michalski & Kurzyca, 2006).

Dans le cadre de mes travaux de thèse, les analyses ont été effectuées à l'aide de la chromatographie ionique Compact IC Flex (Metrohm®) de la plateforme PRAMMICS (Figure 2.14). Selon les espèces ioniques recherchées, les caractéristiques de séparation ne sont pas les mêmes, la détection est en revanche identique et se fait à l'aide d'un conductimètre. Un système de suppression chimique est présent pour l'analyse des anions afin d'augmenter la sensibilité de l'analyse. Pour l'obtention des concentrations des espèces cationiques (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}), l'éluant est un mélange acide nitrique/acide dipicolinique tandis que pour l'obtention des concentrations des espèces anioniques (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} et PO_4^{3-}), l'éluant est un mélange de carbonate de sodium (Na_2CO_3) et de bicarbonate de sodium (NaHCO_3). Ceci explique pourquoi les carbonates ne seront pas analysés dans les échantillons de pluies prélevés.

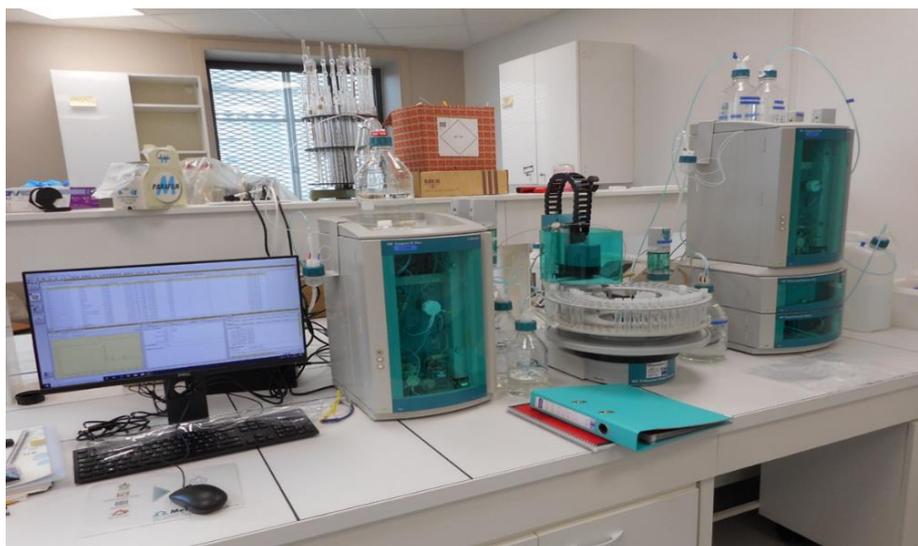


Figure 2.14. Chromatographie ionique de la plateforme PRAMMICS à l'Université Paris-Est Créteil. De gauche à droite se trouve l'ordinateur, la colonne pour l'analyse des cations, un échantillonneur automatique, la colonne pour l'analyse des anions.

Les limites de quantification (LQ) de l'analyse sont obtenues à l'aide des contrôles effectués durant l'analyse et de leur déviation par rapport à la gamme d'étalonnage (Tableau 2.3). En effet, la limite de quantification est fixée comme étant égale à la concentration la plus élevée pour laquelle on observe une déviation > 10 % par rapport à la gamme étalon. Les limites de détection (LD) sont quant à elles déterminées comme étant 3 fois inférieures aux limites de quantification ($LQ=3 \times LD$).

Tableau 2.3. Limites de quantification (LQ) et de détection (LD) de l'analyse par chromatographie ionique.

Espèce ionique	LQ (ppb)	LD (ppb)
Na ⁺	25	8,3
K ⁺	10	3,3
NH ₄ ⁺	25	8,3
Mg ²⁺	10	3,3
Ca ²⁺	25	8,3
F ⁻	20	6,7
Cl ⁻	15,6	5,2
NO ₃ ⁻	15,6	5,2
SO ₄ ²⁻	15,6	5,2
PO ₄ ³⁻	20	6,7

Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif

La spectrométrie d'émission atomique est une technique analytique utilisée dans de nombreuses études s'intéressant à la composition élémentaire des précipitations (*e.g.*, Hou *et al.*, 2005 ; Fu *et al.*, 2017 ; Samayamanthula *et al.*, 2021). Le principe de cette technique analytique repose sur la mesure de raies d'émission spécifique à des éléments ionisés ou atomisés par l'effet thermique d'un plasma. Cette dernière permet la détermination simultanée de plusieurs éléments, d'une grande sensibilité (de l'ordre du ppb), d'obtenir des résultats reproductibles et nécessite un faible volume pour l'analyse.

La composition élémentaire de la fraction dissoute des pluies est obtenue par ICP-AES (Spectro ARCOS Ametek®). L'instrument est installé dans une salle propre de norme ISO 5, et l'injection des échantillons se fait via un système automatisé se trouvant dans une HFL de norme ISO 1 (Figure 2.15). Les limites de détection sont obtenues à l'aide des écarts-types des blancs analytiques ($LD=3 \times \sigma_d$) et sont répertoriées dans le Tableau 2.4. Des contrôles sont effectués au fur et à mesure des analyses à l'aide d'échantillon de référence certifié (SLRS-6, Yang *et al.*, 2015).



Figure 2.15. Spectromètre d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP –AES) à l'Université Paris Cité. À droite se trouve la HFL de norme ISO 1 où sont positionnés le passeur et les échantillons à analyser.

Spectrométrie à fluorescence X

La spectrométrie à fluorescence X consiste à exciter les éléments constitutifs d'un échantillon solides, dans le cadre de cette étude, il s'agit de filtres, à l'aide d'une source à rayons X. Une fois bombardé par ces rayons, chaque élément ainsi excité réémet l'énergie perçue sous la forme de rayons X. Le spectre des rayons X émis est caractéristique des éléments présents sur l'échantillon. Ainsi, la composition élémentaire de la fraction particulaire des pluies et celle des aérosols prélevés sur filtres est obtenue à l'aide du spectromètre à fluorescence X de la plateforme PRAMMICS (ZETIUM 4 kW, MalvernPanalytical ®) (Figure 2.16). L'appareil est situé dans une salle propre de norme ISO 7.



Figure 2.16. Spectromètre à fluorescence X de la plateforme PRAMMICS à l'Université Paris-Est Créteil.

Les limites de détection des éléments sont obtenues à l'aide des écarts-types des blancs analytiques ($LD = 3 \times \sigma_d$) et sont répertoriées dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4. Gammes des limites de détection des éléments analysés par (a) ICP (ppb) et par (b) SFX ($\mu\text{g cm}^{-2}$). Les limites de détection étant différentes lors de chaque session d'analyses, seules les gammes de valeurs obtenues sont reportées ici.

Élément	ICP – LD (ppb)	SFX – LD ($\mu\text{g cm}^{-2}$)
Al	0,03 – 1,38	0,001
Ba	0,02 – 0,27	0,03
Ca	1,52 – 0,42	0,12
Cd	0,02 – 0,12	0,07
Cl	-	0,02
Cr	0,04 – 0,49	0,005
Cu	1,02 – 0,38	-
Fe	0,14 – 0,30	1,9
K	0,95 – 3,50	0,008
Mg	0,02 – 0,22	0,001
Mn	0,02 – 0,11	0,01
Na	0,002 – 3,47	0,002
Ni	0,17 – 0,44	0,11
P	0,53 – 5,96	0
Pb	1,00 – 2,26	0,02
Si	0,54 – 1,91	0,04
Sr	0,01 – 0,06	0,004
S	1,66 – 3,55	0,05
Ti	0,02 – 0,32	0,005
V	0,09 – 0,53	0,02
Zn	0,07 – 0,56	0,04

2.4.6. Tests et validation de la collecte séquentielle

Qualification du prélèvement de pluie par le collecteur

Les quantités de précipitation prélevées à l'aide du collecteur séquentiel ont été comparées avec les mesures de précipitation faite par le disdromètre ainsi que le pluviomètre de la station de la qualité de l'air du LISA, deux instruments météorologiques destinés à la mesure des précipitations. Les résultats de cette comparaison sont illustrés sur la Figure 2.17 où sont représentées les évolutions temporelles du cumul de précipitation au cours de différents évènements collectés à l'aide du collecteur séquentiel pour lesquelles les données du pluviomètre ou du disdromètre étaient disponibles.

La Figure 2.17 illustre la capacité du collecteur à échantillonner les différents évènements de pluie étudiés. Les différents évènements étudiés sont caractérisés par des intensités de précipitations

variables, illustrées par la quantité de précipitation et la durée des différents évènements représentées sur la Figure 2.17. On peut dès lors voir que le collecteur séquentiel développé est en mesure de collecter des précipitations très faibles (e.g., Figure 2.17 f) comme très élevées (e.g., Figure 2.17 g) ainsi que de faible cumul (e.g., Figure 2.17 e) comme des cumuls de précipitation plus importants (e.g., Figure 2.17 h). Le décalage dans les évolutions temporelles observées entre le pluviomètre et le collecteur séquentiel peut s'expliquer par la différence de résolution de collecte. En effet, le pluviomètre a une précision de 0,2 mm de pluies tandis que le collecteur permet de collecter la pluie avec une précision entre 0,05 et 0,15 mm selon les fractions et les évènements étudiés. Néanmoins, quand bien même une différence est observée à un temps t , à l'échelle de l'évènement, les différences semblent être compensées.

On observe une très forte corrélation entre les mesures du collecteur séquentiel et celles effectuées *via* le disdromètre avec un écart de l'ordre de 8 % et un coefficient de détermination R^2 de l'ordre de 0,93 ($n = 125$). Ce très bon accord valide la capacité du collecteur développé à prélever des séquences de pluie au cours du temps.

Au regard des comparaisons de cumul effectuées avec le disdromètre et le pluviomètre, le collecteur séquentiel développé pendant ma thèse est tout indiqué pour la collecte des précipitations d'intensités faibles ($< 0,5 \text{ mm h}^{-1}$) à très intenses (jusqu'à $60 \text{ mm h}^{-1} - 70 \text{ mm h}^{-1}$)

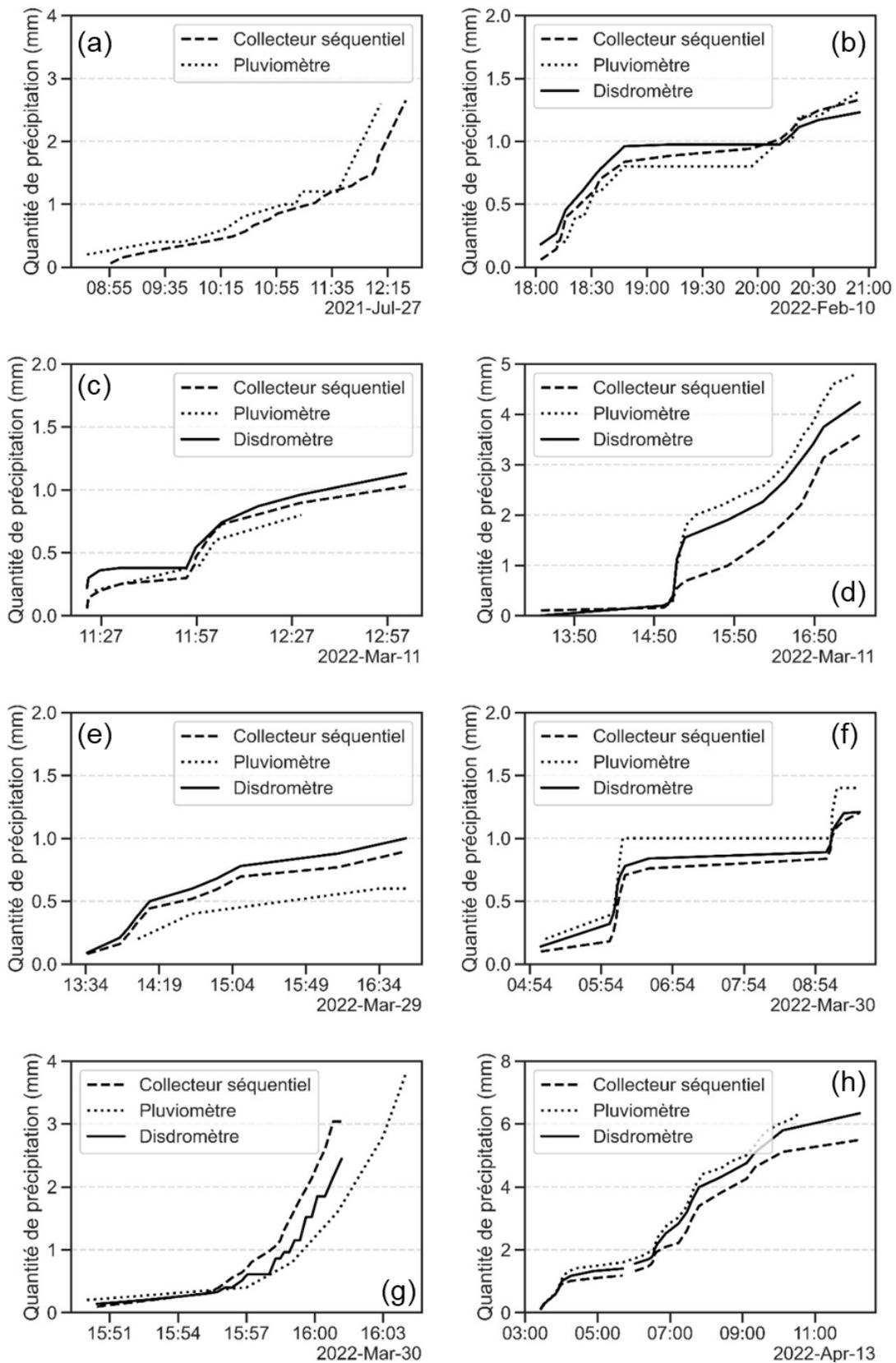


Figure 2.17. Quantité de pluie accumulée par le collecteur séquentiel et mesurée par le pluviomètre et le disdromètre en fonction du temps pour 8 pluies étudiées sur le site de mesure du LISA à Créteil.

Test et validation du protocole de rinçage du collecteur in situ

La réalisation de blancs de terrain a permis de s'assurer que le système de collecte ne conduisait pas à une contamination des échantillons, et ce même pour les fractions peu concentrées de fin de pluie. Des rinçages successifs avec de l'EUP à travers le système de collecte ont été effectués (50 mL, 150 mL, 235 mL et 415 mL). Cela nous a permis de déterminer le volume nécessaire afin de rincer l'entonnoir après installation et avant la pluie afin d'assurer un niveau de contamination le plus bas possible d'une part, et d'autre part d'évaluer la répercussion d'une possible contamination à travers les lignes de prélèvement successives.

La Figure 2.18 illustre l'évolution des concentrations de certaines espèces retrouvées dans l'eau de rinçage. On observe une décroissance très rapide des concentrations des eaux de rinçage. Les concentrations des espèces dissoutes après 235 mL de rinçage sont entre 4,3 et 15 fois inférieures (moyenne = 8,5) à la concentration des 50 premiers mL de rinçage, selon les espèces étudiées. Après 415 mL, les concentrations, lorsqu'elles étaient supérieures aux limites de détection, étaient entre 11 et 49 fois plus petites (moyenne = 24) que les 50 premiers mL de rinçage.

Concernant la phase particulaire, les concentrations massiques mesurées *via* la pesée des filtres montrent que les 150 premiers mL de rinçage ont une concentration 4,9 fois plus élevée que les 250 mL suivants. Ces derniers étant inférieurs aux blancs de terrain effectués durant l'étude. La composition élémentaire de la phase particulaire évolue également différemment selon les éléments, avec une diminution comprise entre 4,5 et 23 (moyenne 12) entre les 150 premiers mL et les 250 mL suivants.

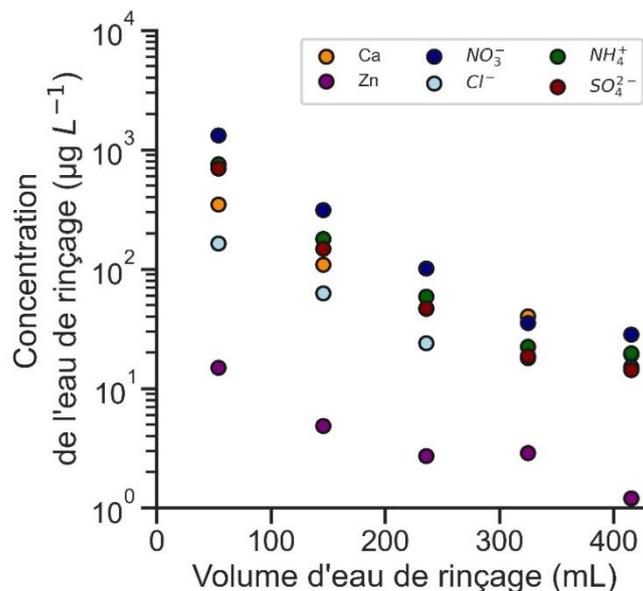


Figure 2.18. Évolution des concentrations de l'eau de rinçage ($\mu\text{g L}^{-1}$) en fonction du volume de rinçage (mL).

L'étude des rinçages successifs a permis de déterminer qu'un rinçage de 500 mL avant le début du prélèvement d'une pluie était suffisant afin de limiter la contamination des premiers échantillons par la mise en place du dispositif en amont de la collecte. De plus, l'évolution des concentrations de l'eau de rinçage a permis de montrer l'atténuation au cours d'un prélèvement d'une hypothétique contamination. Ainsi, si contamination il y a, cette dernière ne se répercutera pas de façon identique sur toutes les fractions de collecte et diminuera selon une décroissance exponentielle (illustrée Figure 2.17) au cours d'une pluie : diminution d'un ordre de grandeur des concentrations pour 200 mL d'eau de rinçage ou pour 0,2 mm d'eau de pluie collectée.

2.5. Synthèse des principaux éléments

Les deux volets de mon travail portent sur des questions distinctes et complémentaires sur l'étude des dépôts humides. La stratégie générale que j'ai suivie repose sur l'observation des dépôts humides sur différentes échelles de temps. Elle repose aussi sur leur observation dans des environnements marqués en termes de charge et de composition en aérosols, mais aussi de dynamiques atmosphériques et de précipitations.

J'ai choisi de travailler à partir de jeux de mesures déjà réalisées par des stations du réseau INDAAF pour mener un premier travail sur les dépôts humides à partir de mesures acquises sur une dizaine d'années au Sahel, fortement dominée par la présence de poussières minérales. L'utilisation de ce jeu de données multiparamètres et statistiquement représentatif doit permettre d'étudier les liens entre processus météorologiques et dépôt humide de poussières minérales dans le Sahel. La stratégie suivie est également basée sur le choix d'indicateurs et la définition de leur domaine d'utilisation pour classifier les phénomènes météorologiques et qualifier les processus de dépôts humides...

J'ai également choisi de travailler au développement d'un système de collecte séquentielle et à la mise en place d'une stratégie de mesure me permettant d'étudier l'évolution de la composition chimique de fractions successives de dépôts humides au cours d'événements de pluie sur le site instrumenté du LISA à Créteil, en région parisienne. La stratégie mise en place permet de répondre notamment à la nécessité de collecter correctement les fractions successives du dépôt humide et de travailler en conditions propres, non contaminées, pour quantifier jusqu'à des espèces traces présentes dans les dépôts humides. La synergie entre les différentes mesures mises en place doit permettre de discuter aussi bien l'origine des particules retrouvées dans les dépôts humides en milieu urbain que des processus et des dynamiques intervenant dans le dépôt humide.

3. Étude pluriannuelle des flux de dépôts humides de poussières minérales au Sahel

Ce volet de mon travail de thèse repose principalement sur les résultats d'un article paru en 2022 (Audoux *et al.*, 2022 ; Annexe B). Le contexte et la méthode ont été présentés dans la section 2.3. La stratégie d'observation long-terme mise en place sur les stations du transect sahélien depuis la campagne AMMA et par le réseau INDAAF, avec une synergie autour de mesures atmosphériques et dynamiques, de concentrations et de dépôts d'aérosols, a permis de constituer une base de données unique (Kaly *et al.*, 2015 ; Marticorena *et al.*, 2017). À partir de ce jeu de données acquis à deux stations de mesure Banizoumbou au Niger et Cinzana au Mali de 2007 à 2015, je discute ici des dépôts humides au Sahel qui sont associés à des dynamiques de *cold pools* caractéristiques de cette région à partir d'un très grand nombre d'évènements collectés au fil des années.

3.1. Résultats et discussions

3.1.1. Suivi pluriannuel des évènements de dépôt humide au Sahel

Les flux de dépôts humides ainsi que les concentrations moyennes mensuelles en PM₁₀ et les quantités de précipitations à Banizoumbou et Cinzana de 2007 à 2015 sont présentés sur la Figure 3.1. Au cours des 9 années de mesures à Banizoumbou et Cinzana, le cumul de précipitation annuel moyen est respectivement de 468 ± 179 mm et de 683 ± 123 mm. Entre 2007 et 2015, les flux de dépôts humides sont compris entre 38,0 et 117,6 g m⁻² an⁻¹ et entre 43,2 et 116,2 g m⁻² an⁻¹ à Banizoumbou et Cinzana, respectivement. Par ailleurs, même si la plupart du temps, les plus grandes quantités de précipitations sont observées pour les mêmes années que celles où il y a le plus d'évènements pluvieux qui ont été mesurés, ce n'est pas toujours le cas (Tableau 3.1). Par exemple, en 2012, près de 670 mm de précipitations ont été mesurés, pour un total de 50 évènements de pluie et un flux de dépôt humide annuel de 96,7 g m⁻² à Banizoumbou alors qu'en 2009, seulement 43 évènements ont été mesurés pour un total de 365 mm de précipitation et un flux de dépôt humide annuel de 117,6 g m⁻². On remarque également sur le Tableau 3.1 que pour la même année, en 2011, les flux de dépôts étaient plus de deux fois plus importants à Cinzana (116,2 g m⁻²) qu'à Banizoumbou (51,3 g m⁻²) pour des quantités de précipitations annuelles et un nombre d'évènements pluvieux qui ne diffèrent que de 30 %. En effet, Marticorena *et al.* (2017) ont mis en avant l'importance que peut représenter un faible nombre d'évènements de dépôt humide dans le dépôt humide annuel. Ainsi, 1 seul évènement peut être responsable de 47 % du dépôt annuel total. De ce fait, ni le nombre

d'événements pluvieux ni la quantité de précipitation ne représente un indicateur suffisant pour estimer les flux de dépôts humides annuels. Les dépôts humides présentent ainsi une variabilité interannuelle d'un facteur trois sur chaque site tandis que la variabilité annuelle entre les deux sites est de l'ordre d'un facteur 2. Le dépôt humide contribue pour $50 \pm 12 \%$ et $71 \pm 20 \%$ du dépôt annuel total à Banizoumbou et Cinzana, respectivement.

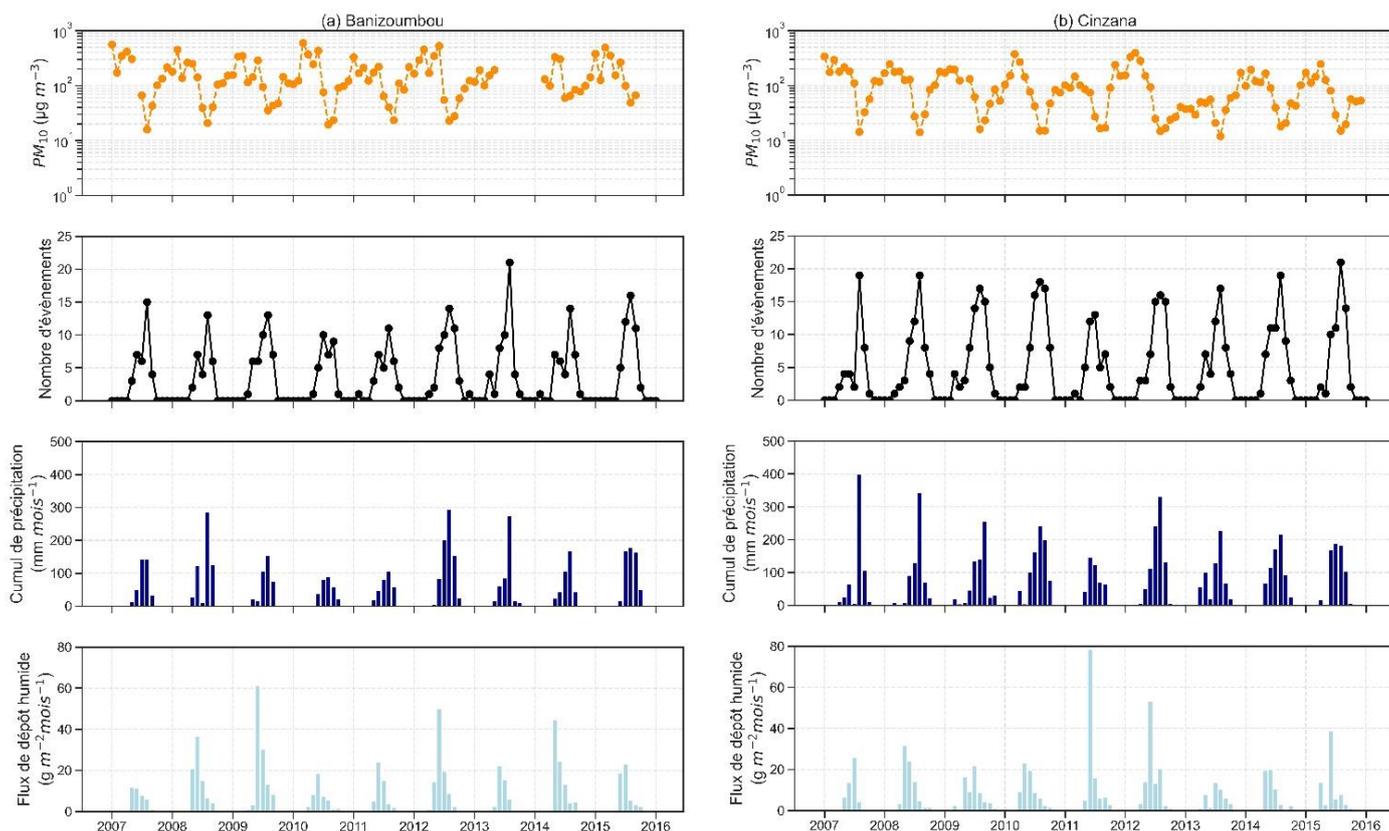


Figure 3.1. Variabilité interannuelle des concentrations atmosphériques moyennes mensuelles en PM_{10} ($\mu\text{g m}^{-3}$), du nombre d'événements pluvieux moyen, du cumul de précipitation mensuel (mm) ainsi que du flux de dépôts humides à (a) Banizoumbou et à (b) Cinzana, entre 2007 et 2015.

Les précipitations au Sahel sont marquées par un fort cycle saisonnier, la saison sèche s'étend de novembre à avril et la saison humide commence souvent en mai ou en juin et se termine en septembre ou en octobre selon les années (e.g., Nicholson, 2013). La Figure 3.2 représente la variabilité saisonnière des concentrations atmosphériques, du cumul de précipitation, du nombre d'événements pluvieux ainsi que du flux de dépôt humide.

Tableau 3.1. Quantités de précipitations annuelles (mm) et nombre d'événements, flux de dépôts humides ($\mu\text{g m}^{-2} \text{an}^{-1}$) et nombre d'échantillons à Banizoumbou et Cinzana de 2007 à 2015. * Années avec des données météorologiques manquantes à Banizoumbou.

Banizoumbou	2007	2008*	2009*	2010	2011	2012	2013*	2014*	2015
Quantité de précipitation (mm)	453	582	387	311	328	767	502	429	582
Nombre d'événements	35	32	43	33	35	50	49	40	46
Flux de dépôt humide ($\text{g m}^{-2} \text{an}^{-1}$)	38,0	83,9	117,6	44,6	51,3	96,7	47,5	91,8	52,9
Nombre d'échantillons	24	33	30	26	31	37	33	35	39
Cinzana									
Quantité de précipitation (mm)	630	692	671	835	457	925	626	702	684
Nombre d'événements	40	58	69	71	45	61	54	61	61
Flux de dépôt humide ($\text{g m}^{-2} \text{an}^{-1}$)	51,4	80,6	68,0	70,8	116,2	108,2	43,2	56,1	73,3
Nombre d'échantillons	40	39	55	50	40	36	29	38	30

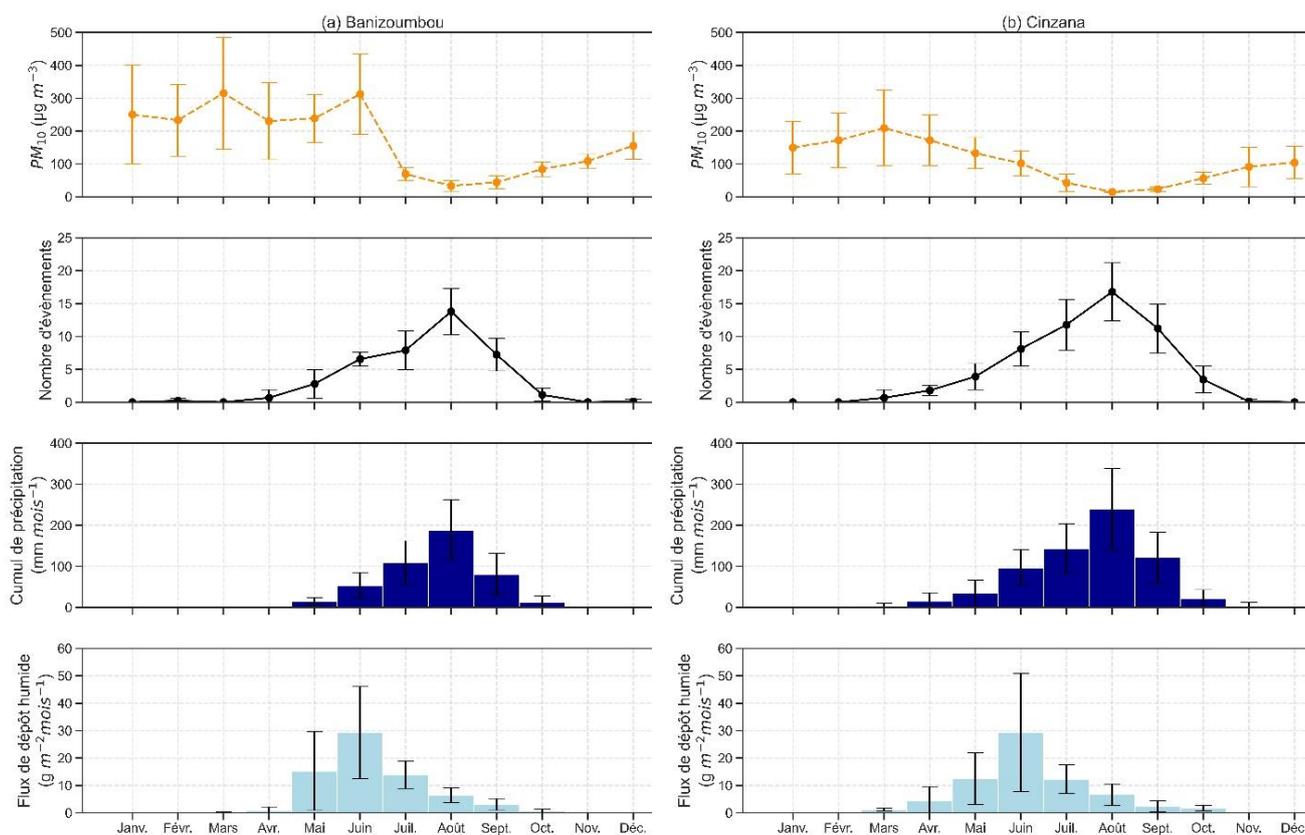


Figure 3.2. Variabilité saisonnière des concentrations atmosphériques moyennes mensuelles en PM_{10} ($\mu\text{g m}^{-3}$), du nombre d'événements pluvieux moyen, du cumul de précipitation mensuel moyen (mm) ainsi que du flux de dépôts humides moyens à (a) Banizoumbou et (b) Cinzana, entre 2007 et 2015. Les barres d'incertitudes correspondent à l'écart-type des données.

Les concentrations en PM_{10} sont marquées par une variation saisonnière, sur les deux sites d'études avec un maximum en mars ($209 - 315 \mu\text{g m}^{-3}$) et un minimum en août ($15 - 33 \mu\text{g m}^{-3}$), en accord avec les études précédemment réalisées au Sahel (e.g., Kaly *et al.*, 2015; Marticorena *et al.*, 2010). Ceci implique également une saisonnalité des flux de dépôt. Ainsi, les dépôts humides sont observés entre le mois de mai et le mois d'octobre. Les *maxima* sont observés au mois de juin avec des flux de l'ordre de $29,3 \pm 16,7 \text{ g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ à Banizoumbou et de $29,4 \pm 21,5 \text{ g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ à Cinzana. Ces maxima ont lieu au début de la saison des pluies, et résultent de la concomitance des précipitations avec des concentrations en PM_{10} élevées, plus marquées à Banizoumbou qu'à Cinzana, du fait d'émissions locales de poussières minérales en raison du passage de systèmes convectif mésoéchelles (Marticorena *et al.*, 2017). À mesure que la saison des pluies progresse, les concentrations en PM_{10} diminuent en raison du lessivage des particules atmosphériques et l'inhibition des émissions locales dues à un sol plus humide et végétalisé. La Figure 3.3 représente les fréquences d'occurrences de trois catégories d'événements classés selon les flux de dépôts associés. On remarque qu'au début de la saison humide, les flux de dépôts les plus importants prédominent ($F > 5 \text{ g m}^{-2}$ et $0,5 < F < 5 \text{ g m}^{-2}$) tandis qu'à la fin de la saison, ce sont les flux de dépôts les moins importants qui sont les plus fréquents ($F < 0,5 \text{ g m}^{-2}$)

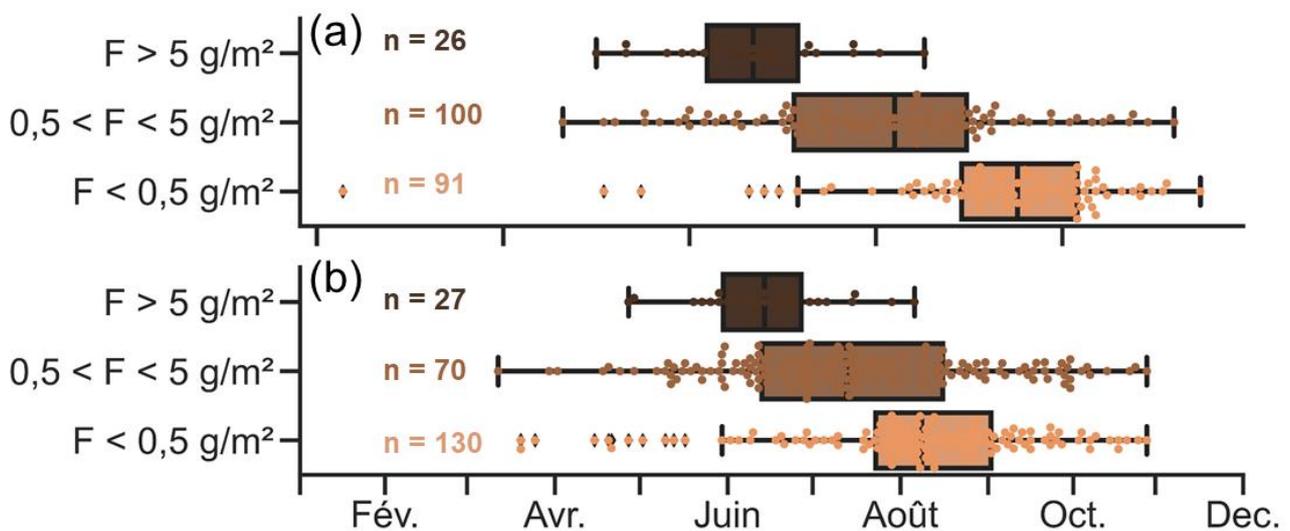


Figure 3.3. Boxplots représentant les occurrences d'événement de dépôts pour (a) Banizoumbou et (b) Cinzana au cours de l'année classés en fonction de leur flux de dépôts (F en g m^{-2}) : faible $F < 0,5 \text{ g m}^{-2}$, modéré $0,5 \text{ g m}^{-2} < F < 5 \text{ g m}^{-2}$ et intenses $F > 5 \text{ g m}^{-2}$.

3.1.2. Phénomène de cold pool et événements de dépôt humide au Sahel

Parmi les événements pluvieux identifiés (critères de sélection Sect. 2.3), 274 et 398 sont associés à des phénomènes atmosphériques de poches froides, ou *Cold Pools* (CP), tandis que 90 et 122 événements correspondaient à des situations autres (*Non Cold Pool*, NCP) à Banizoumbou et Cinzana, respectivement. La Figure 3.4 présente l'évolution temporelle moyenne des paramètres météorologiques de surface et des PM₁₀ pour les événements CP et NCP, centrés sur le début des événements pluvieux.

À Banizoumbou, les événements CP sont caractérisés par une diminution simultanée de la température ($7,7 \pm 3,5$ °C) et une augmentation de la vitesse du vent ($7,3 \pm 3,6$ m s⁻¹), tandis que les événements NCP sont accompagnés d'une diminution plus faible de la température ($2,1 \pm 4,0$ °C) et d'une augmentation plus faible de la vitesse du vent ($2,3 \pm 1,8$ m s⁻¹). Un comportement similaire est observé à Cinzana où les événements CP présentent simultanément une baisse de température de $7,9 \pm 3,6$ °C et une augmentation de la vitesse du vent de $4,3 \pm 2,0$ m s⁻¹ et de $2,2 \pm 1,8$ °C et $1,6 \pm 1,2$ m s⁻¹ pour les événements NCP. Concernant les intensités de précipitations, les événements CP sont caractérisés par une intensité moyenne (médiane) de 11,4 (9,2) mm h⁻¹ à Banizoumbou et de 11,1 (8,7) mm h⁻¹ à Cinzana tandis que les événements NCP ont une intensité de pluie moyenne (médiane) de 6,8 (4,0) et de 5,4 (3,7) mm h⁻¹, respectivement. Les profils de pluviométrie des événements de type CP et NCP présentent un schéma similaire avec des intensités moyennes, calculées sur 5 minutes, plus élevées au début des événements pluvieux (allant jusqu'à 20 mm h⁻¹ et 5 mm h⁻¹ pour les CP et NCP, respectivement) et qui diminuent après 5 – 15 minutes.

Les événements CP sont caractérisés par une augmentation des concentrations de PM₁₀ résultant de l'augmentation de la vitesse du vent. En effet, la vitesse du vent et les concentrations de PM₁₀ augmentent simultanément et atteignent un maximum dans la demi-heure précédant le début de l'événement pluvieux, mais durant une courte durée, de l'ordre de 10 à 15 min. Au moment où la pluie débute, les concentrations de PM₁₀ diminuent jusqu'à atteindre des valeurs qui sont généralement inférieures à celles enregistrées avant le début de l'événement pluvieux. Bien que le schéma général soit similaire sur les deux sites d'études, on peut noter que la vitesse du vent et les concentrations de PM₁₀ sont significativement plus élevées à Banizoumbou qu'à Cinzana. Concernant les événements NCP, on n'observe pas d'augmentation significative des concentrations de PM₁₀ ni avant ni pendant l'événement pluvieux. Cela résulte de la vitesse de vent plus faible, en comparaison avec les événements CP, qui ne dépassent jamais le seuil minimal de vitesse de vent pour l'érosion, qui est de l'ordre de 7,0 et 5,5 m s⁻¹ pour Banizoumbou et Cinzana, respectivement (Abdourhamane Toure *et al.*, 2011 ; Bergametti *et al.*, 2017).

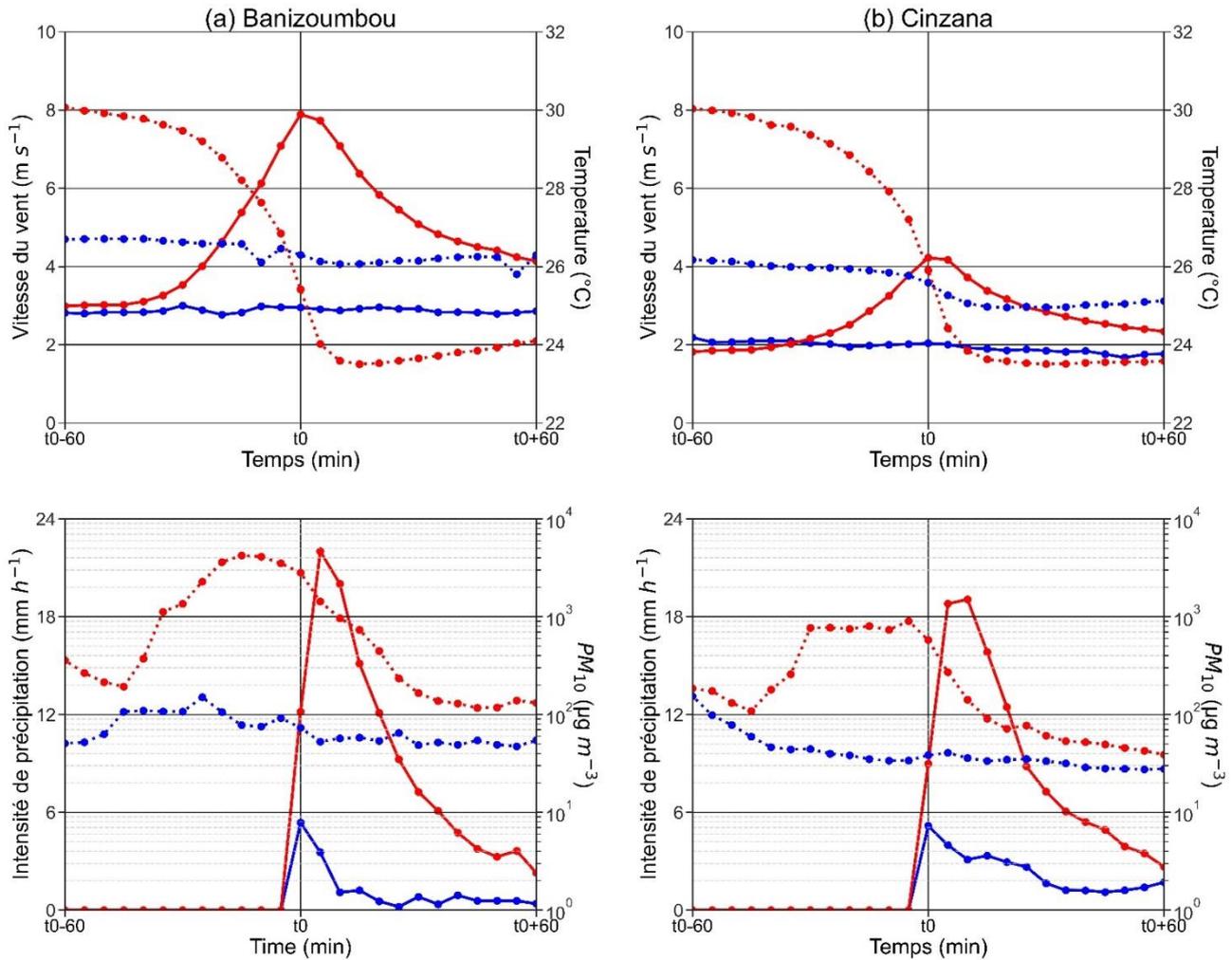


Figure 3.4. Température moyenne de surface, vitesse du vent, intensité des précipitations et concentration en PM₁₀ des situations météorologiques identifiées sur deux sites, à gauche Banizoumbou (216 CP et 60 NCP) et à droite Cinzana (377 CP et 110 NCP). Les événements associés à une goutte froide (CP) et non associés avec une goutte froide (NCP) sont représentés en rouge et en bleu, respectivement. Les lignes pleines correspondent à l'axe de gauche et les lignes pointillées à l'axe de droite. t₀ correspond au début de la pluie. Attention, l'axe des ordonnées de la température ne commence pas à 0.

Comme illustré sur la Figure 3.4, les concentrations de PM₁₀ diminuent des suites du passage des précipitations associées aux systèmes convectifs. Dès lors, je me suis intéressé à la réduction de ces concentrations atmosphériques et des différents facteurs dont elle pourrait dépendre *i.e.* l'intensité et le cumul de précipitation ou bien la concentration initiale en PM₁₀ dans l'atmosphère. Pour cela, j'ai calculé les efficacités de lessivage associées aux CP (Equation 1.3), en utilisant les concentrations moyennes 20 min avant et après, pour différentes classes d'intensités de précipitations (R, en mm h⁻¹), quantités de précipitations (Q_p, en mm) et de concentrations en PM₁₀ (en µg m⁻³) (Figure 3.5).

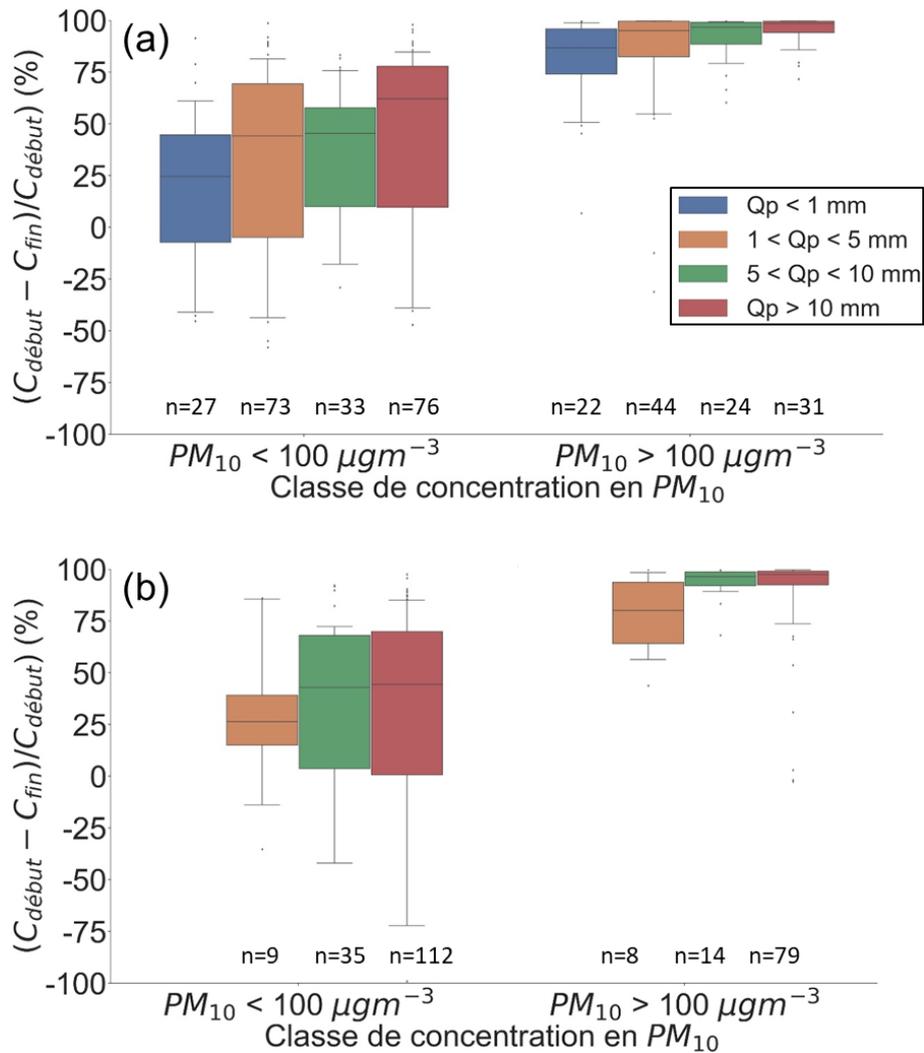


Figure 3.5. Évolutions des concentrations atmosphériques en PM₁₀ (représentées par des boxplots et exprimées en %) suite au passage d'un CP pour différentes classes d'intensités de précipitations (a) $R < 10 \text{ mm h}^{-1}$ et (b) $R > 10 \text{ mm h}^{-1}$, quantités de précipitations (Q_p , en mm) et de concentration en PM₁₀ (en $\mu g m^{-3}$). La médiane, les 25e à 75e percentiles (boîte) et les 10e à 90e percentiles sont représentés. Le nombre n correspond au nombre de CP correspondant à la classe associée. Il n'y a pas de CP associés à des intensités de précipitations supérieures à 10 mm h^{-1} et des quantités de précipitation inférieures à 1 mm.

En premier lieu, on observe qu'il n'y a pas de CP associé à des intensités de précipitations supérieures à 10 mm h^{-1} et des quantités de précipitation inférieures à 1 mm. Il y a une grande dispersion des valeurs pour les événements caractérisés par des concentrations initiales en poussières minérales inférieures à $100 \mu g m^{-3}$. L'intensité de précipitations des CP semble avoir peu d'impact sur les diminutions de concentrations atmosphériques pour les événements caractérisés par des concentrations initiales inférieures à $100 \mu g m^{-3}$. En revanche, l'efficacité de lessivage des PM₁₀ est légèrement plus importante pour les événements caractérisés par de fortes concentrations ($PM_{10} > 100 \mu g m^{-3}$) et une intensité faible de précipitations ($R < 10 \text{ mm h}^{-1}$) en comparaison avec les événements associés à de plus faibles concentrations, à l'instar des événements ayant une quantité

de précipitation comprise entre 1 et 5 mm (médiane de 95 % vs 80 %). En revanche, il y a une différence marquée entre les variations de concentrations observée pour les événements CP associés à de faibles concentrations initiales en PM₁₀ avec ceux associés à de plus fortes concentrations en PM₁₀ (médianes de 45 % vs 97 %, toutes classes Q_p et R confondues). La Figure 3.5 montre également que, quelle que soit la classe de concentration de PM₁₀ et d'intensité de précipitation, l'efficacité de lessivage croît avec la quantité de précipitation. En d'autres termes, plus il pleut, plus l'atmosphère est appauvrie en particules de PM₁₀.

Afin d'étudier le dépôt humide, je me suis ensuite concentré sur les événements pluvieux pour lesquels des mesures sont disponibles simultanément pour les paramètres météorologiques, les flux de dépôts humides et les mesures de concentrations de PM₁₀ sont disponibles, ces événements représentent 76 ± 9 % et 87 ± 12 % des flux de dépôt humide mesurés à Banizoumbou et Cinzana, respectivement. Parmi ceux-ci, j'ai considéré uniquement ceux correspondant à un seul événement pluvieux ou dus à un seul type de pluie (*i.e.*, CP ou NCP). Ces événements contribuent pour 55 ± 15 % des flux annuels de dépôts humides à Banizoumbou et 77 ± 12 % à Cinzana. Par la suite, les contributions des événements CP et NCP sont calculées à partir des flux de dépôt humide pour lesquels je possédais des informations concomitantes (Tableau 3.2).

Sur la période 2007-2015, le nombre annuel d'événements CP varie de 24 à 36 (moyenne = 31) à Banizoumbou et de 31 à 56 (moyenne = 44) à Cinzana. Les événements CP au Sahel représentent 78 % des événements pluvieux mesurés à Banizoumbou et à Cinzana. Malgré la variabilité annuelle, la contribution des événements CP et NCP aux précipitations est à peu près similaire d'une année sur l'autre : les événements CP contribuent pour 93 ± 4 % et pour 91 ± 6 % des précipitations mesurées à Banizoumbou et Cinzana, respectivement (Tableau 3.2).

Les événements CP contribuent à 66 ± 11 % des flux de dépôts humides annuels à Banizoumbou et à 81 ± 14 % à Cinzana tandis que les événements NCP contribuent à 1 ± 1 % et 7 ± 6 % des flux de dépôts humides annuels à Banizoumbou et Cinzana, respectivement. La partie restante, correspondant aux échantillons composés de différents types de pluie, n'est pas attribuable à un type spécifique d'événements pluvieux et est donc classée comme NA (Tableau 3.2). Il convient de noter que le plus gros échantillon de dépôt humide annuel contribue en moyenne à 28 ± 9 % des flux annuels de dépôts humides à Banizoumbou et à 26 ± 13 % à Cinzana alors que ces derniers ne représentent que 3 ± 3 % et 2 ± 1 % des précipitations annuelles mesurées à Banizoumbou et Cinzana, respectivement.

Tableau 3.2. Contribution (%) des types d'événements pluvieux aux flux de précipitations et de dépôts humides annuels.
 * Années avec des données météorologiques manquantes à Banizoumbou. Les valeurs moyennes dans le texte ne prennent pas en compte ces années pour leur calcul. ^(A) les valeurs entre parenthèses correspondent aux valeurs pour lesquels les informations de dépôts, de concentrations atmosphériques et de paramètres météorologiques sont concomitantes.

	2007	2008*	2009*	2010	2011	2012	2013*	2014*	2015
Banizoumbou	<i>Flux de dépôt humide</i>								
Flux mesuré ^(A) (g m ⁻² an ⁻¹)	38,0 (27,3)	83,9 (44,7)	117,6 (105,4)	44,6 (32,9)	51,3 (38,6)	96,7 (68,4)	47,5 (33,5)	91,8 (55,2)	52,9 (50,3)
CP (%)	61,7 %	88,1 %	93,4 %	45,5 %	77,5 %	71,6 %	66,0 %	76,6 %	72,9 %
NCP (%)	1,4 %	0,0 %	1,4 %	0,0 %	0,4 %	2,5 %	0,7 %	16,2 %	2,4 %
NA (%)	36,9 %	11,9 %	5,2 %	54,5 %	22,1 %	25,9 %	33,2 %	7,2 %	24,7 %
	<i>Précipitations</i>								
Quantité de précipitation (mm)	453	582	387	311	328	767	502	429	582
CP	96,4 %	98,6 %	97,8 %	91,1 %	97,5 %	85,9 %	94,0 %	95,1 %	94,0 %
NCP	3,6 %	1,4 %	2,2 %	8,9 %	2,5 %	14,1 %	6,0 %	4,9 %	6,0 %
Cinzana	<i>Flux de dépôt humide</i>								
Flux mesuré ^(A) (g m ⁻² an ⁻¹)	51,4 (34,5)	80,6 (80,0)	68,0 (46,3)	70,8 (63,1)	116,2 (107,6)	108,2 (101,7)	43,2 (39,6)	56,1 (54,7)	73,3 (63,0)
CP	95,5 %	88,2 %	83,4 %	86,1 %	88,5 %	85,6 %	47,8 %	74,5 %	78,4 %
NCP	4,3 %	3,7 %	11,0 %	4,6 %	3,4 %	2,1 %	14,7 %	17,4 %	4,7 %
NA	0,2 %	8,1 %	5,6 %	9,2 %	8,1 %	12,3 %	37,6 %	8,1 %	16,8 %
	<i>Précipitations</i>								
Quantité de précipitation (mm)	630	692	671	835	457	925	626	702	684
CP	91,4 %	93,5 %	76,9 %	92,3 %	86,9 %	95,0 %	93,2 %	92,4 %	95,5 %
NCP	8,6 %	6,5 %	23,1 %	7,7 %	13,1 %	5,0 %	6,8 %	7,6 %	4,5 %

3.1.3. Ratio de lessivage de poussières minérales par les cold pools

Les Figure 3.6 a et b représentent les concentrations massiques mesurées dans le dépôt humide C_{pluie} ($C_{\text{pluie}} = F / Q_p$, F étant le flux de dépôt humide et Q_p la quantité de précipitation mesurée pour l'événement pluvieux), en fonction des concentrations atmosphériques en PM_{10} représentatif de chaque événement calculé selon l'équation 2.1 pour les deux classes d'intensité de précipitations définies. On remarque que, quelle que soit l'intensité de précipitation, il existe une relation significative entre les concentrations que l'on retrouve dans les précipitations et les concentrations en PM_{10} dans l'atmosphère. Cependant, les valeurs sont moins dispersées pour les événements CP avec $R > 10 \text{ mm h}^{-1}$, ainsi la relation entre les deux variables est plus forte ($C_{\text{pluie}} = 0.17 C_{\text{air}} + 125 \mid r = 0,56$) que pour les événements CP avec $R < 10 \text{ mm h}^{-1}$ ($C_{\text{pluie}} = 0.66 C_{\text{air}} + 448 \mid r = 0,36$). Cela nous permet de calculer le WR pour chaque événement de CP selon les Equations 1.7 et 2.1, et de documenter la dépendance du WR avec la quantité de précipitations.

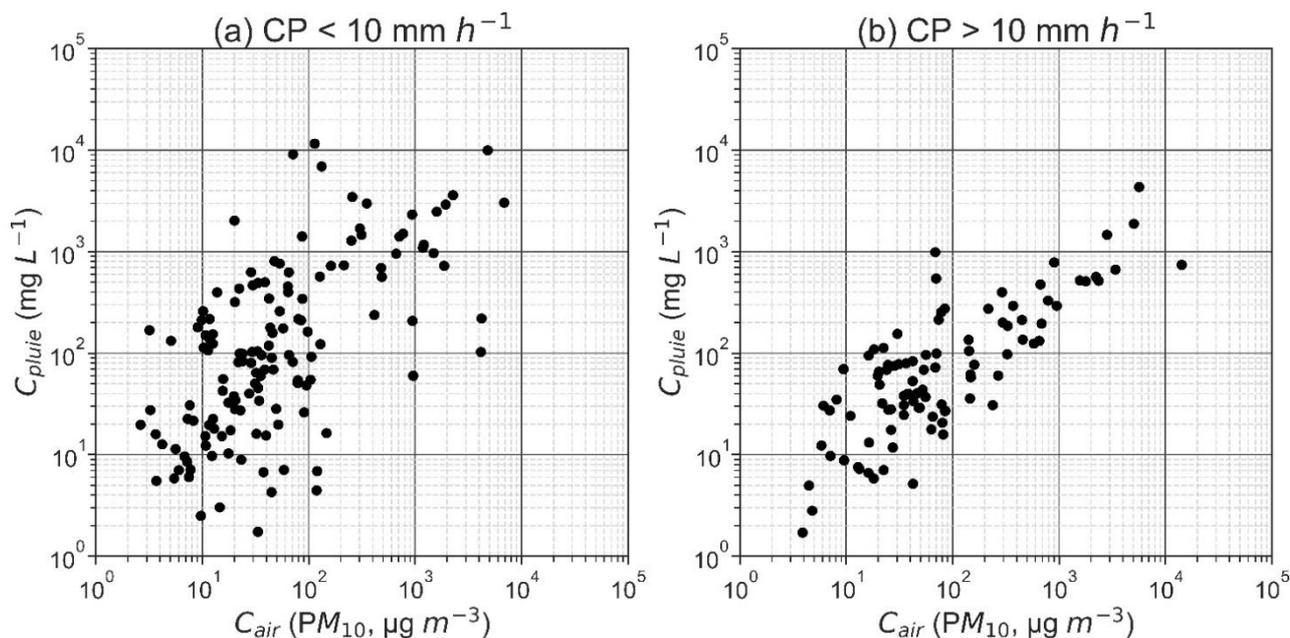


Figure 3.6. Concentration des particules dans la pluie (C_{pluie} , mg L^{-1}) en fonction de la concentration de PM_{10} en surface (C_{air} , $\mu\text{g m}^{-3}$) pour les événements associés à une goutte froide (CP) sur les deux sites pour, (a) CP avec $R < 10 \text{ mm h}^{-1}$ ($n = 139$) et (b) CP avec $R \geq 10 \text{ mm h}^{-1}$ ($n = 95$).

Les Figure 3.7 a et b mettent en évidence la variation du WR en fonction de la quantité de précipitations. Les résultats sont présentés pour deux régimes de concentrations atmosphériques, supérieures et inférieures à $100 \mu\text{g m}^{-3}$. On peut observer une tendance décroissante du WR avec la quantité de pluie pour les événements CP associés à $R < 10 \text{ mm h}^{-1}$ pour les deux régimes de concentrations (Figure 3.7 a). Cela est dû à l'effet de dilution (Jaffrezo *et al.*, 1990 ; Desboeufs *et al.*, 2010 ; Marticorena *et al.*, 2017) : les premières gouttes ont une efficacité de lessivage plus importante en raison du fait que les concentrations en PM_{10} sont plus élevées au début de l'événement pluvieux. Plus ce dernier se prolonge, moins il reste de particules dans l'atmosphère à lessiver ; par conséquent, à un stade ultérieur de l'événement pluvieux, l'air sous le nuage est dépourvu d'aérosols et le lessivage se fait principalement par *rainout*. Bien que les tendances à la baisse des ratios de lessivage se ressemblent pour les concentrations supérieures ou inférieures au seuil de $100 \mu\text{g m}^{-3}$, le WR est toujours nettement plus élevé pour les événements de CP dont les concentrations sont inférieures à ce seuil. Concernant les événements CP avec $R \geq 10 \text{ mm h}^{-1}$, on constate que pour une même quantité de pluie, le WR est plus important pour les événements CP associés à un régime de faibles concentrations et, contrairement à ces derniers, il n'y a pas d'effet de dilution pour les événements CP associés à un régime de fortes concentrations (Figure 3.7 b).

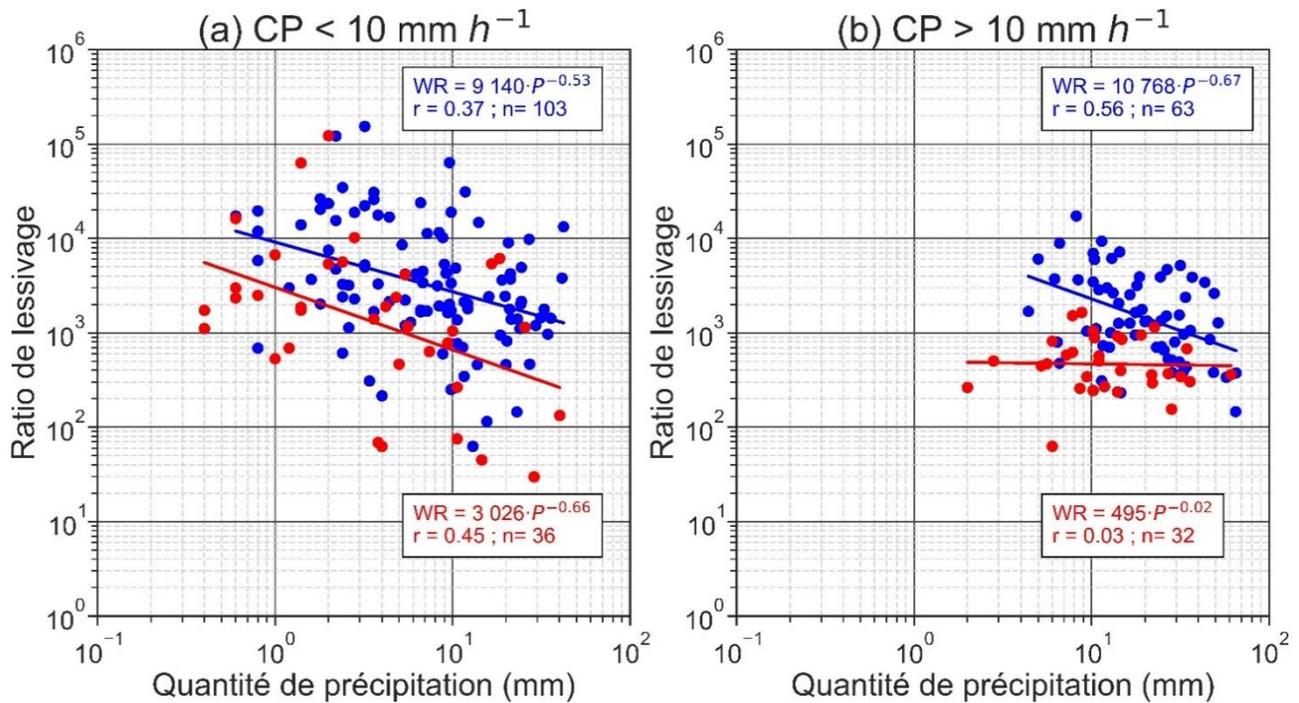


Figure 3.7. Ratio de lessivage (WR) en fonction de la quantité de précipitation (Q_p , mm) sur les deux sites pour, (a) CP avec $R < 10 \text{ mm h}^{-1}$ et (b) CP avec $R \geq 10 \text{ mm h}^{-1}$ et au regard de deux régimes de concentrations : en bleu, $C_{\text{air}} < 100 \mu\text{g m}^{-3}$ et en rouge, $C_{\text{air}} \geq 100 \mu\text{g m}^{-3}$.

Selon une étude événementielle de près de 240 événements de dépôts humides collectés sur près d'une décennie dans deux sites sahéliens, les résultats suggèrent que l'hypothèse d'une valeur unique de WR n'est pas valable dans un environnement sahélien. En effet, il est nécessaire de prendre en compte l'effet de dilution pour certaines catégories d'événements, à savoir les événements de CP associés à un régime de faibles concentrations en PM_{10} ($< 100 \mu\text{g m}^{-3}$) ainsi que les événements de CP associés à de fortes concentrations atmosphériques et à de faibles intensités de précipitations ($R < 10 \text{ mm h}^{-1}$). Cependant, pour les événements les plus convectifs (*i.e.*, les CP avec $R \geq 10 \text{ mm h}^{-1}$) sous un régime de concentrations atmosphériques de poussières minérales élevées, l'utilisation d'un WR de l'ordre de 319 – 766 semble raisonnable compte tenu de l'absence d'effet de dilution et de la dispersion plus faible des valeurs.

Pour estimer le dépôt de poussières minérales sur les surfaces océaniques, Duce et al. (1991) ont utilisé un $\text{WR} = 200$ pour l'océan Atlantique Nord, basé sur des croisières et de longues mesures aux Bermudes et à Miami (Church *et al.*, 1984 ; Prospero *et al.*, 1987) et 1000 pour les autres océans, en utilisant les données obtenues dans la région de l'océan Pacifique à partir du réseau japonais (*e.g.*, Tsunogai and Kondo, 1982), et à partir des mesures des dépôts humides et des dépôts de poussières totales effectuées dans le cadre du programme Sea-Air Exchange (SEAREX) et de projets connexes (*e.g.*, Arimoto et al., 1987; Uematsu et al., 1985). Marticorena et al. (2017), à l'aide de mesures long terme (2007 à 2012), ont effectués sur 3 sites d'Afrique de l'Ouest du réseau INDAAF, au Niger, au

Mali et au Sénégal, ont pu déterminer des ratios de lessivage en moyenne compris entre 600 et 2000 avec néanmoins une grande amplitude de valeurs (entre 10 et 280 000) selon les événements échantillonnés.

La plage de valeurs déterminée lors de cette étude (319 – 766) se situe alors dans la fourchette inférieure des valeurs utilisées pour les poussières minérales par Duce et al. (1991) et est légèrement supérieure aux ratios de lessivage rapportés dans la littérature pour des éléments crustaux comme Al, Si ou Fe (250 – 375 ; Cheng et al., 2021). Les différences obtenues avec la gamme de valeurs de la littérature peuvent s'expliquer par des différences de typologie de précipitations, de distribution en taille des particules ainsi qu'à des facteurs météorologiques qui varient selon la région et la saison étudiée. En effet, Jaffrezo et al. (1990) ont montré des ratios de lessivages pour un même volume de précipitation ainsi qu'un effet de dilution différent selon le système précipitant (stratiforme vs convectif). De plus, bien que des précautions aient été prises pour calculer un WR dans les conditions les plus représentatives possibles, cela n'est pas forcément le cas de toutes les études. Enfin, le WR a été montré comme dépendant de la taille des particules (Buat-Ménard & Duce, 1986 ; Jaffrezo & Colin, 1988) et notre site de mesure se situant à proximité des sources, il y a dès lors une distribution granulométrique plus grande des particules que pour les études historiques effectuées afin d'estimer le dépôt sur les surfaces océaniques. Dès lors, le fait d'obtenir des valeurs dans la gamme inférieure des valeurs de WR pour les poussières minérales peut apparaître surprenant. Cela s'explique par le calcul de ce dernier qui est réalisé à partir des particules de tailles inférieures à 10 μm , ce qui ne représente pas un biais loin des sources, mais qui peut sous-estimer les valeurs de WR lorsque l'on se trouve dans les régions proches des sources. Ainsi, leur application dans les modèles climatiques globaux doit se faire avec précaution. Par exemple, les modèles qui simulent le spectre de taille jusqu'à 100 μm (e.g., Balkanski et al., 2021; Di Biagio et al., 2020; Lu and Shao, 2001), peuvent recalculer un WR en considérant la proportion $\text{PM}_{10}/\text{TSP}$ et ceux qui simulent uniquement les particules < 20 μm (e.g., Huneeus et al., 2011; Tegen and Lacis, 1996), par exemple, pourraient appliquer cette plage de WR en sachant que cela pourrait probablement conduire à une surestimation des flux de dépôts humides.

3.2. Conclusion

Les flux de dépôts humides, les paramètres météorologiques et les concentrations de PM_{10} ont été analysés à l'échelle de l'événement en utilisant un ensemble de données sur 9 ans (2007–2015). Les dépôts humides annuels varient de 38,0 à 117,6 $g\ m^{-2}\ an^{-1}$ et de 43,2 à 116,2 $g\ m^{-2}\ an^{-1}$ à Banizoumbou et Cinzana, respectivement, pour les années complètes avec des mesures continues.

J'ai utilisé des critères météorologiques pour distinguer les événements pluvieux associés aux *Cold Pools* (CP). Les 273 et 399 événements pluvieux associés à des CP sont déterminés par une diminution de la température ($\Delta T \geq 2.0^\circ C$), une augmentation de la vitesse du vent ($\Delta V < 0\ m\ s^{-1}$) et un changement de direction ($\Delta Dir \geq 30^\circ$) dans les premiers instants de l'événement pluvieux, tandis que 89 et 121 événements pluvieux n'étaient pas associés à des *cold pools* (NCP) à Banizoumbou et Cinzana, respectivement. Les résultats montrent que les événements CP et NCP contribuent à 66 – 81 % et 1 – 7 % respectivement du total des dépôts humides étudiés alors qu'ils représentent entre 91 – 93 % et 7 – 9 %, respectivement, de la quantité totale des précipitations étudiées selon le site étudié. Bien que représentant très peu de la quantité de précipitation annuelle, entre 2 et 3 %, le plus grand dépôt humide annuel mesuré contribue entre 26 et 28 % au dépôt annuel total en moyenne, selon le site.

Les relations entre les concentrations de particules dans les précipitations et les concentrations de PM_{10} en surface ont été étudiées pour les événements CP associés à des précipitations supérieures et inférieures à 10 $mm\ h^{-1}$. La diminution des concentrations atmosphériques par les événements dépend des concentrations initiales dans l'atmosphère, de la quantité de précipitation (Q_p , en mm) et dans une moindre mesure de l'intensité des précipitations (R , en $mm\ h^{-1}$). Plus les concentrations en PM_{10} sont élevées en début d'événement, plus l'efficacité de lessivage est importante PM_{10} (médianes de 45 % vs 97 %, toutes classes Q_p et R confondues). De la même manière, plus la quantité de précipitation est grande, plus l'efficacité de lessivage est importante, quelle que soit la catégorie d'événement étudiée.

Des corrélations significatives ont été trouvées et nous ont permis de calculer les ratios de lessivage (WR). Comme les hypothèses de représentativité des concentrations de surface et d'homogénéité de la colonne sous le nuage ne sont pas remplies pour les événements NCP, je me suis intéressé uniquement à la détermination des WR pour les événements CP. Les résultats obtenus suggèrent que, pour une même quantité de précipitations, le WR est plus élevé pour les CP sous un régime de faible concentration, quelle que soit l'intensité de la pluie. Cette étude nous a permis de déterminer une plage de valeur de WR entre 319 et 766 pour le Sahel lors d'événements pluvieux convectifs sous un régime de fortes concentrations en poussières minérales ($C_{air} \geq 100\ \mu g\ m^{-3}$), c'est-à-dire les

événements CP associés à une intensité de précipitations supérieure à 10 mm h⁻¹. Concernant les autres types d'événements, une seule valeur pour le WR des poussières minérales n'est pas suffisante, l'effet de dilution doit être pris en compte.

La stratégie d'observation long-terme mise en place sur les stations sahéliennes INDAAF sur un transect est-ouest, avec une synergie autour de mesures atmosphériques dynamiques, de concentrations et dépôts d'aérosols, a permis de constituer une base de données unique et de compléter notre connaissance des dépôts autant en termes d'identification des mécanismes qui rentrent en jeu qu'en termes d'observations de variabilités saisonnières à interannuelles.

Les données acquises ont permis de discuter les liens entre dépôt, concentrations atmosphériques et conditions météorologiques dans une région où les dépôts sont majoritairement des dépôts humides, les concentrations atmosphériques sont pilotées par les poussières minérales et où les conditions météorologiques sont marquées par présence de systèmes convectifs contrôlant les quantités annuelles de précipitations. Ce travail sur de longues échelles de temps pourrait être effectué sur la chimie des dépôts atmosphériques mesurée également par le réseau INDAAF, afin d'étudier l'apport nutritif des retombées atmosphériques en région sahélienne et d'étudier le lien avec les différentes typologies de précipitations.

Il sera intéressant de réfléchir à une extension de ce type de travail sur les liens entre dépôt, concentrations atmosphériques et conditions météorologiques à d'autres régions d'études où les événements convectifs tels que les *cold pools* sont aussi source de questionnement (e.g., Kirsch et al., 2021; Feng et al., 2015) et à d'autres situations météorologiques et dynamiques. Les réseaux ACTRIS France et ACTRIS Europe pourraient être des cadres d'échanges pour tirer bénéfice des mesures atmosphériques existantes et les compléter pour améliorer nos connaissances des dépôts.

4. Étude de la variabilité intraévènementielle des retombées atmosphériques en milieu urbain par prélèvement séquentiel

Dans ce chapitre, j'étudie les retombées atmosphériques humides à l'échelle intraévènementielle. Cette étude a constitué la majeure partie de mon travail de thèse, que cela soit autour de mon implication dans le développement du nouveau système de collecte séquentielle avec le département technique du LISA ; que son déploiement sur le terrain et ma participation aux campagnes de mesures. J'ai par ailleurs réfléchi à la mise en place des protocoles de collecte et de conditionnement des échantillons adaptés à l'étude de traces et d'éléments majeurs, leur analyse à l'aide de plusieurs techniques et l'interprétation des résultats. Après avoir présenté les cas d'études et les pluies que j'ai collectées, je discute ici les résultats obtenus sur l'identification des aérosols présents dans le dépôt et leur provenance, de l'évolution de leurs concentrations et de leurs compositions chimiques au cours des évènements pluvieux étudiés, de la répartition des espèces entre les phases dissoute et particulaire et de leur solubilité. Cela m'amène aussi à discuter des contributions du *rainout* et du *washout* au dépôt humide, mais aussi des ratios et coefficients de lessivage pour des cas d'étude. Une partie des résultats présentés ici est issue d'un article **accepté pour publication** à *Atmospheric Environment* (Audoux *et al.*, 2023 ; Annexe C).

4.1. Présentation des cas d'études et de leurs conditions météorologiques

La pluviométrie sur le site instrumenté du LISA à Créteil en milieu urbain a été de 646 mm pour la période juillet 2021 à juin 2022. La Figure 4.1 représente les cumuls de précipitations journaliers mesurés durant les périodes de déploiement du collecteur, en juillet 2021 pour la phase de test du collecteur et entre février et avril pour la campagne de mesure. L'objectif de la collecte séquentielle mise en place était de collecter un « échantillonnage » de plusieurs évènements contrastés dans le but d'identifier et de documenter l'évolution temporelle des concentrations massiques et des compositions chimiques mesurées dans les précipitations au cours d'un même évènement. Huit évènements ont été prélevés dans le cadre de cette étude, un premier en juillet 2021 puis 7 autres dans la période février – avril 2022. Les évènements échantillonnés sont indiqués sur la Figure 4.1 à titre d'illustration.

Les informations relatives à ces 8 prélèvements sont répertoriées dans le Tableau 4.1. Un prélèvement d'une pluie estivale a été effectué en juillet 2021 (R1), et une pluie hivernale a été collectée en février 2022 (R2). J'ai collecté la majorité des prélèvements au cours du printemps 2022, entre mars (R3, R4, R5, R6 et R7) et avril (R8). Les collectes se faisaient sur alerte en fonction des prévisions météorologiques, des intensités de pluie attendues et des évolutions des concentrations atmosphériques en PM. Quatre pluies collectées sont survenues en pleine journée, 1 en début de soirée, 1 en début de matinée et 2 en partie durant la nuit. Les événements de pluie échantillonnés sont caractérisés par des cumuls de précipitations variables compris entre 0,90 à 6,94 mm et présentent des intensités moyennes de précipitation de faibles ($0,40 \text{ mm h}^{-1}$) à intenses ($11,5 \text{ mm h}^{-1}$). Entre juillet 2021 et juillet 2022, les cumuls journaliers mesurés sur le site d'étude étaient compris entre 0,2 et 37,6 mm, avec respectivement 19 % des journées pluvieuses présentant des cumuls inférieurs à 0,4 mm, 12 % entre 0,4 et 1 mm, 40 % entre 1 et 5 mm et 13 % des journées de pluies caractérisées par un cumul journalier supérieur à 10 mm. En fonction des quantités et intensités, les collectes des pluies ont été adaptées et séquencées différemment. Par exemple, la pluie R7 a été collecté en 22 fractions de volumes allant de 80 à 440 mL pour un cumul de précipitations de 3,04 mm en l'espace de 30 min, alors que la pluie R8 a été collectée en 32 fractions de volumes compris entre 60 et 820 mL pour un cumul de 6,94 mm sur plusieurs heures. Il convient de noter que la pluie R7 n'a pas été collectée dans sa totalité en raison de son intensité maximale (62 mm h^{-1}) et de son cumul de précipitation (10,3 mm) trop important.

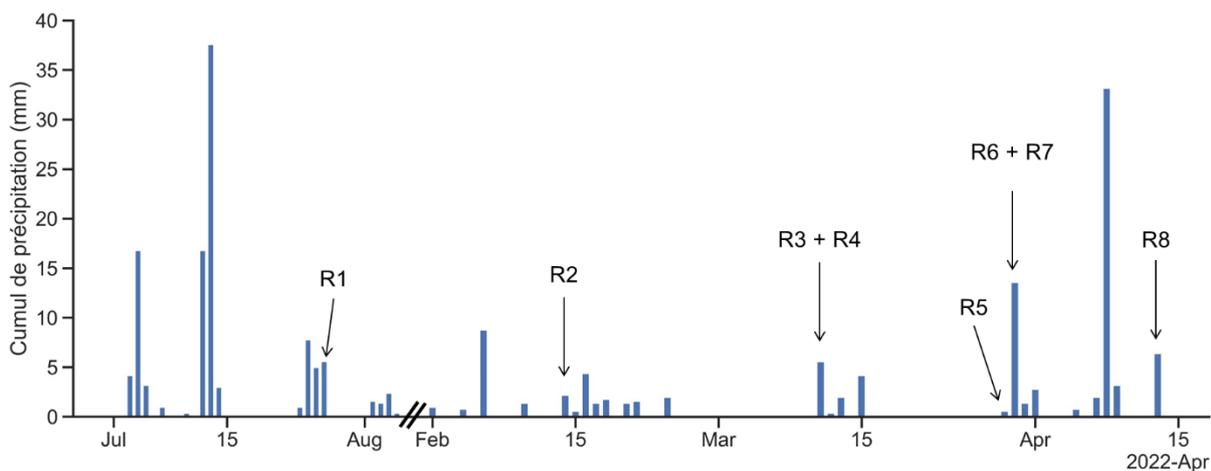


Figure 4.1. Cumul de précipitation journalier (mm) durant les phases de déploiement du collecteur (juillet 2021 pour phase de test, puis campagne de mesures de février à avril 2022). Les événements échantillonnés sont indiqués par les flèches sur la figure. Attention, notez le saut temporel entre début août 2021 et février 2022.

La campagne de collecte *in situ* que j'ai effectuée a permis d'échantillonner 4 pluies d'intensité de précipitations faibles ($< 0,5 \text{ mm h}^{-1}$, en moyenne), 1 pluie très intense (en moyenne $11,5 \text{ mm h}^{-1}$) et 3 pluies d'intensités intermédiaires comprises entre $0,5$ et 2 mm h^{-1} , en moyenne. Les évolutions des

intensités des précipitations des évènements prélevés au cours du temps sont représentées sur les Figure 4.2. Les intensités de précipitations au cours des évènements fluctuent et peuvent être décomposées en plusieurs « phases » de pluie (augmentation et diminution de l'intensité, ou stable), avec des intensités qui peuvent être fortes sur de courte durée malgré une intensité moyenne de précipitation faible pour l'ensemble de l'évènement de pluie, comme c'est par exemple le cas pour la pluie R4 (Figure 4.2 d).

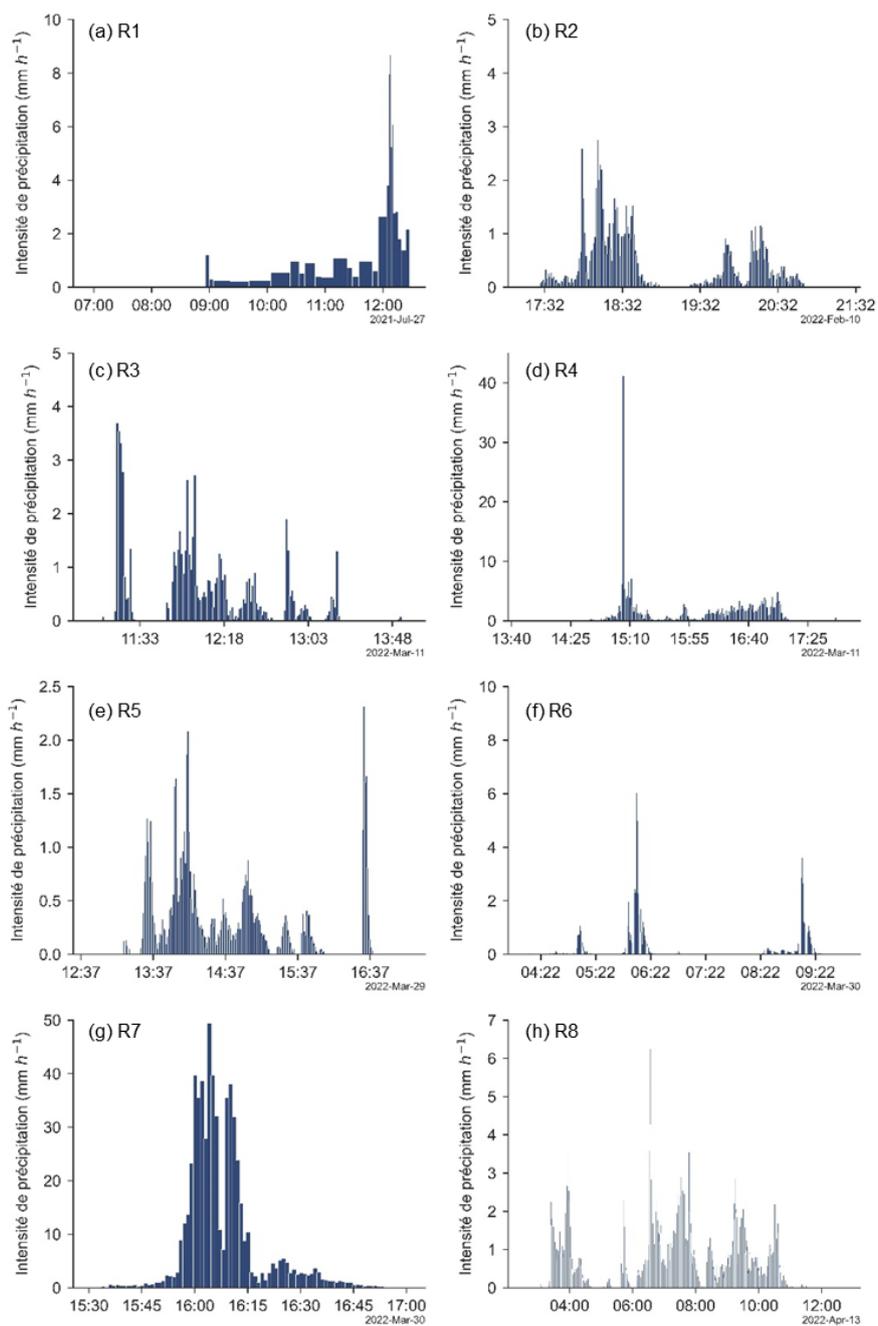


Figure 4.2. Évolution des intensités de précipitation (mm h^{-1}) durant les évènements pluvieux collectés. Les intensités de précipitations ont été mesurées à l'aide du disdromètre, exceptées pour R1 où les intensités représentées sont celles mesurées à l'aide du collecteur.

À titre d'illustration, les distributions en nombre des gouttes selon leur taille et leur vitesse pour chaque pluie sont représentées Figure 4.3. On observe directement le plus grand nombre de gouttes pour l'évènement R8, tandis que la pluie R7 est caractérisée par des gouttes ayant une taille maximale plus importante (diamètre médian = 0,94 mm). Ceci s'explique en raison du cumul plus important pour R8 et de l'intensité de précipitations plus importante pour R7 que pour les autres pluies collectées.

Le célomètre a permis de documenter la hauteur de la couche limite et la hauteur de la base des nuages. Les précipitations observées par le célomètre sont matérialisées sur les Figures 4.4 par les signaux jaune orangé à rouge. Il est donc possible de visualiser les précipitations depuis la base des nuages en altitude et celles atteignant la surface. Par ailleurs, le signal mesuré permet également d'illustrer, certes de manière non quantitative, l'homogénéité ou non de la charge atmosphérique sur la colonne d'air de la surface jusqu'à la base des nuages. Hormis R5 (Figure 4.4 c), et R8 (Figure 4.4 f), les colonnes d'air sous les nuages sont homogènes, selon le code couleur de l'intensité du signal mesurée par le célomètre. Pour la pluie R5, on peut également très bien visualiser une couche d'aérosols entre 2 000 et 3 000 m d'altitude qui descend progressivement au niveau du nuage juste avant l'évènement pluvieux. Les pluies échantillonnées présentent des hauteurs de la base des nuages différentes (200 m pour R6 et 2500 m pour R8) qui peuvent fluctuer au cours d'un même évènement comme on peut le visualiser notamment pour R8. On remarque en couplant les informations du disdromètre (Figure 4.2) et du célomètre (Figure 4.4) que les diminutions d'intensité de précipitations sont associées à des diminutions d'intensité de signal mesuré par le célomètre (couleur rouge virant au jaune voire au vert). On peut ainsi apercevoir qu'il y a eu des précipitations en altitude qui n'ont pas atteint la surface (e.g., R2 vers 14h, R8 vers 05h).

Les évènements échantillonnés balayent un spectre large d'intensité et de cumul de précipitation. En effet, les cumuls de précipitations des évènements sont compris entre 0,90 et 6,94 mm pour des intensités moyennes comprises entre 0,48 et 11,5 mm h⁻¹. Un seul évènement est caractérisé par un cumul de précipitation inférieur à 1 mm, 4 des évènements échantillonnés présentent des cumuls de précipitations compris entre 1,0 et 2,65 mm tandis que les autres présentent des cumuls de 3 à 6,94 mm. Chaque pluie a été échantillonnée en différentes fractions, entre 11 et 32, de volumes compris entre 60 et 820 mL selon l'intensité et la quantité de précipitations respectives de chaque pluie. En ce qui concerne les masses d'air lessivées sur la colonne atmosphérique, les situations sont tout autant contrastées avec la base des nuages précipitants qui varient entre 200 m d'altitude jusqu'à 2 500 m.

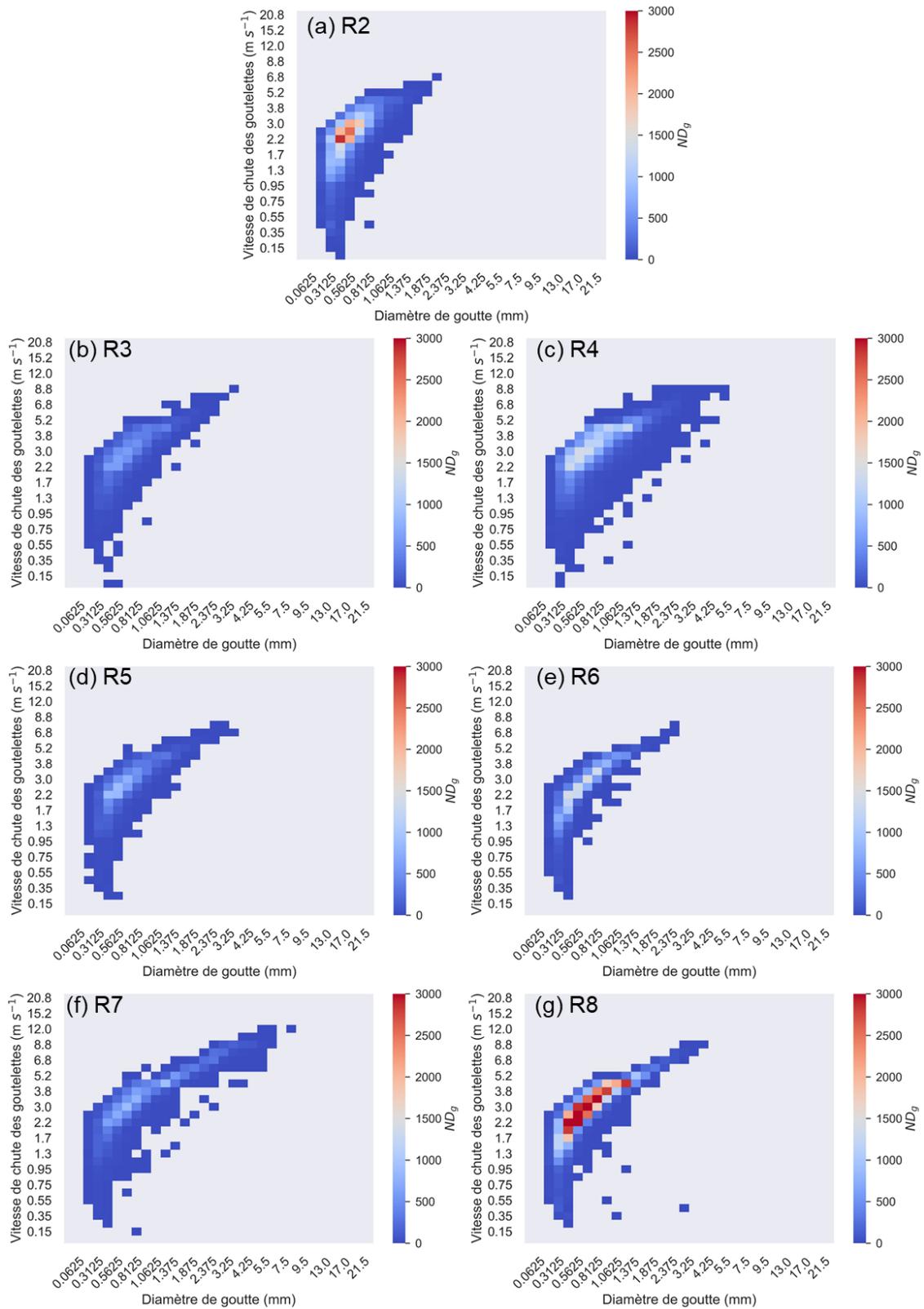


Figure 4.3. Évolution des vitesses de chute (m s^{-1}) et du nombre de gouttes (ND_g) en fonction de leur diamètre (mm) durant les événements pluvieux collectés mesurés à l'aide du disdromètre, exceptés pour R1 où le disdromètre n'était pas en fonctionnement.

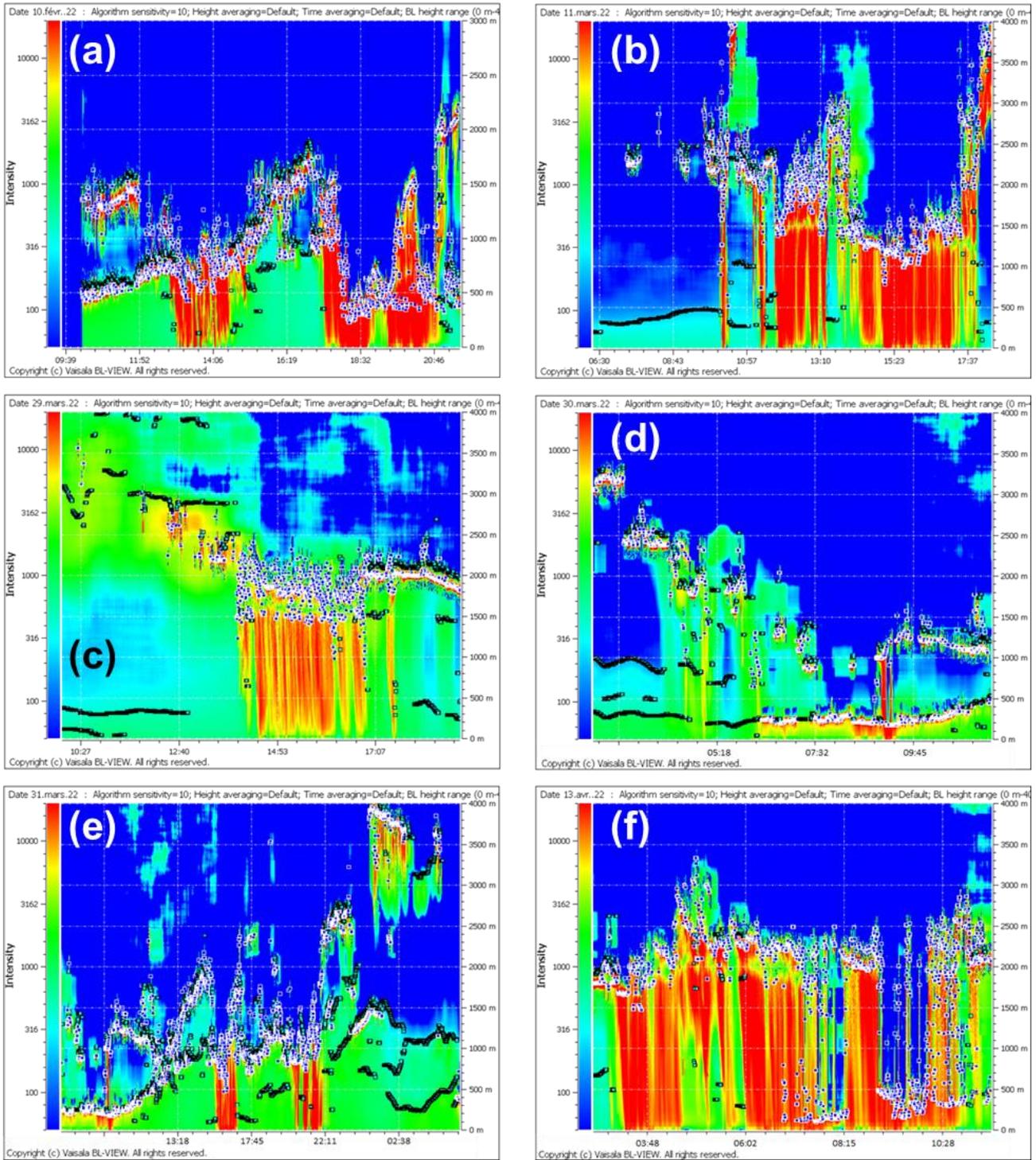


Figure 4.4. Évolution temporelle de l'intensité du signal mesuré par le céloMètre en fonction du temps (h) et de l'altitude (m) pour les événements pluvieux collectés. Les carrés bleu et blanc représentent la base de la couche nuageuse, les carrés noir et bleu ciel matérialisent la hauteur de la couche limite et l'échelle de couleur correspond à un proxy de la charge atmosphérique en aérosol. Les traits jaune orangé intense à rouges correspondent aux gouttes de pluie précipitantes. (a) R2 ; (b) R3 et R4 ; (c) R5 ; (d) R6 ; (e) R7 et (f) R8.

D'après le calcul des rétrotrajectoires HYSPLIT 48 h en utilisant le modèle météo GFS⁴¹ à l'échelle globale, avec une résolution de 0,25° (Draxler & Rolph, 2003)⁴², l'origine des masses d'air lessivée sur le site d'étude (47,79° N – 2,44° O) était constante durant la durée des pluies collectées, à l'exception de R6 et R8 (Figure 4.5). Les masses d'air en surface et au niveau de la base du nuage pour R1 et R2 provenaient de l'océan Atlantique. R3 et R4 sont caractérisés par des masses d'air de surface en provenance de la Méditerranée et celles au niveau de la base du nuage en provenance de l'Espagne et du Portugal. Pour les autres évènements, influencés par des remontées de poussières minérales en provenance du nord de l'Afrique, le calcul des rétrotrajectoires HYSPLIT a été effectué sur 120 h, avec les mêmes conditions. Pour R5 et R6, les masses d'air de surface proviennent du Royaume-Uni en passant par la mer du Nord et l'Allemagne, tandis que les masses d'air au niveau de la base du nuage viennent du nord de l'Afrique (sud de la Tunisie/ouest de la Lybie) pour R5 et du bassin méditerranéen et d'Italie pour R6. Dans la deuxième phase de l'évènement R6 (*i.e.*, après 9 h UTC), les masses d'air de surface proviennent du bassin méditerranéen également. Pour R7, les masses d'air sont en provenance du bassin méditerranéen, plus spécifiquement de Lybie pour celles en surface. Pour R8, le début d'évènement est caractérisé par des masses d'air en provenance de l'Atlantique en passant par l'Espagne au niveau de la base du nuage et en provenance du nord de la Tunisie en surface. Au cours de l'évènement, la provenance des masses d'air a évolué et venait du nord de l'Afrique (Maroc, Algérie et Tunisie, selon l'altitude). Cette analyse des rétrotrajectoires montre qu'il y a une adéquation entre les provenances de ces masses d'air grande échelle et les directions de vent mesurées en surface sur le site instrumenté de Créteil pour nos différents cas d'étude.

⁴¹ Global Forecast System

⁴² <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>

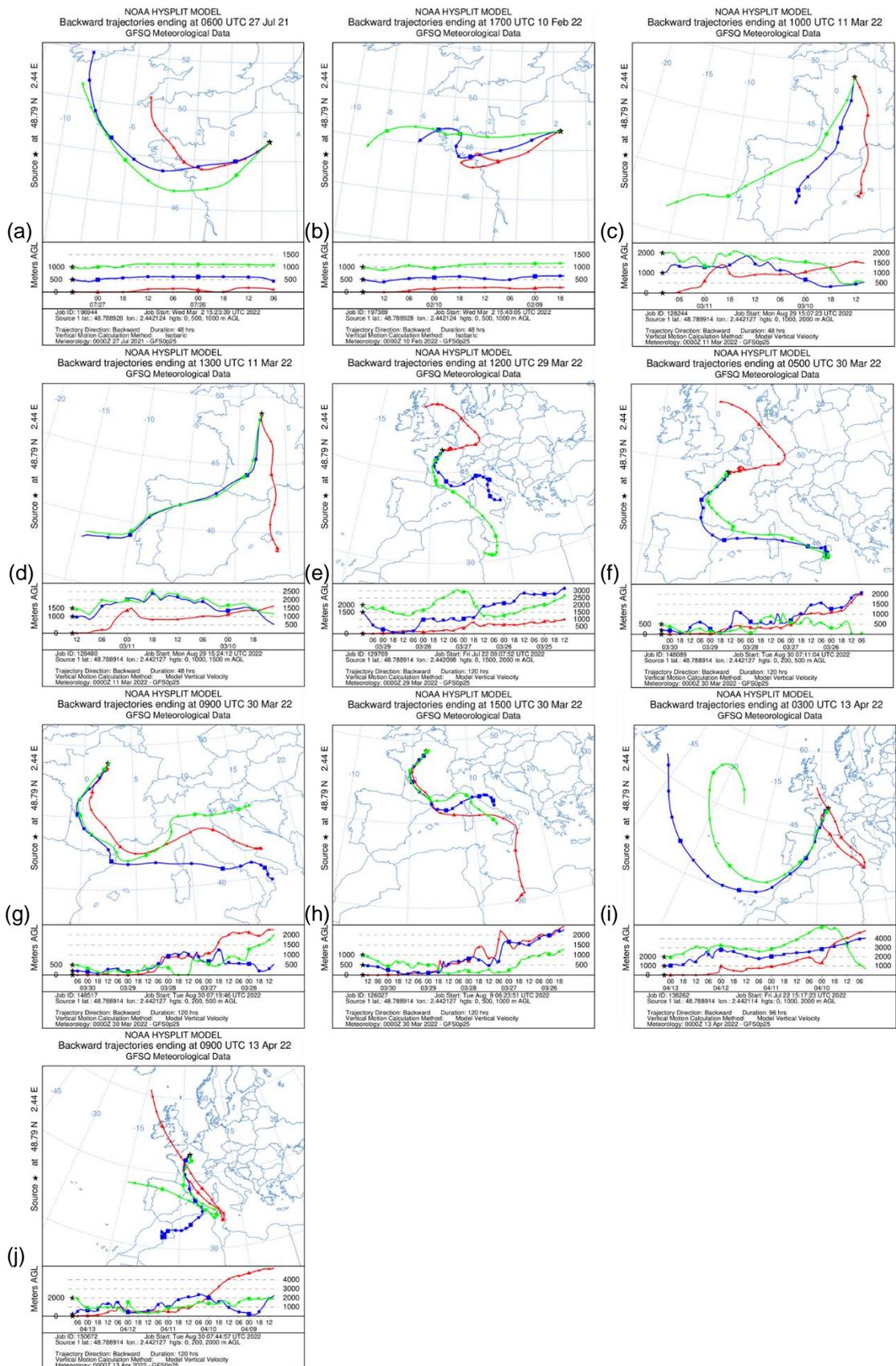


Figure 4.5. Rétrotrajectoires HYSPLIT 48 h et 120 h des masses d'air de surface et au niveau de la base des nuages pour les événements pluvieux collectés. (a) R1 ; (b) R2 ; (c) R3 ; (d) R4 ; (e) R5 ; (f) et (g) R6 ; (h) R7 et (i) et (j) R8.

Tableau 4.1. Informations générales des cas d'études. (*) Si non précisée, la provenance des masses d'air à la surface et au niveau de la base du nuage est identique.

Date de début de pluie	Date de fin de pluie	N° Pluie	Intensité de précipitation moyenne	Nombre de gouttes	Diamètre médian des gouttes	Cumul	Nombres de fractions	Hauteur de la base du nuage	Concentrations PM ₁₀ (PM _{2.5}) (Moyenne 30 min avant)	Provenance des masses d'air (rétrotrajectoires HYSPLIT) (*)
Heure UTC	Heure UTC		mm h ⁻¹	#	mm	mm	#	m	µg m ⁻³	
27/07/2021 6 h 55	27/07/2021 12 h 25	R1	0,48	-	-	2,65	21	-	10,8 (6,8)	Atlantique (Ouest)
10/02/2022 17 h 28	10/02/2022 20 h 55	R2	0,49	39 437	0,69	1,33	17	500 – 1 000	13,0 (9,0)	Atlantique (Ouest)
11/03/2022 11 h 06	11/03/2022 13 h 19	R3	0,69	12 506	0,81	1,03	15	2 000	10,4 (3,9)	Surface : Méditerranée (Sud) Base du nuage : Portugal (Sud-Ouest)
11/03/2022 14 h 16	11/03/2022 17 h 24	R4	1,41	33 546	0,81	4,42	17	1 200 – 1 500	10,1 (5,5)	Surface : Méditerranée (Sud) Base du nuage : Portugal (Sud-Ouest)
29/03/2022 13 h 10	29/03/2022 16 h 50	R5	0,40	13 510	0,69	0,90	11	1 500 – 2 000	62,7 (32,6)	Surface : Continentale (Est) Nuage (> 1 500 m) : Sahara (Sud)
30/03/2022 4 h 55	30/03/2022 9 h 31	R6	0,43	21 231	0,69	1,20	15	200	47,5 (39,8)	Bassin méditerranéen
30/03/2022 15 h 32	30/03/2022 17 h 00	R7	11,46	17 667	0,94	3,04	22	1 000	47,4 (37,9)	Surface : Lybie (Sud) Nuage : Bassin méditerranéen
13/04/2022 3 h 00	13/04/2022 12 h 12	R8	0,90	72 530	0,81	6,94	32	200 ↔ 2 000	12,0 (5,46)	Surface : Tunisie (Sud) > 1 000 m : Espagne/Nord du Maroc

4.2. Mesures d'aérosols atmosphériques en amont et pendant les pluies collectées

4.2.1. Suivi temporel des concentrations en aérosols atmosphériques

La Figure 4.6 a présente les concentrations moyennes en PM_{10} , $PM_{2,5}$ et PM_1 sur le site d'étude lors des périodes de déploiement du collecteur. Les niveaux de concentrations atmosphériques sont très variables durant l'année, avec des journées dépassant les seuils d'alertes de concentrations atmosphériques en PM_{10} ($50 \mu\text{g m}^{-3}$). Les différentes pluies collectées sont indiquées par une flèche sur la figure afin d'illustrer dans quelles conditions de concentrations elles ont eu lieu. Les concentrations en PM_{10} mesurées par les sites de mesures d'Airparif proches du site d'étude sont illustrées également sur la Figure 4.6 b. Les similitudes des concentrations entre les stations ainsi que leurs variations temporelles permettent d'illustrer un comportement proche, signe de contributions de sources locales, mais aussi de sources à plus grande échelle régionale de même nature. On peut ainsi voir que les mesures de PM_{10} sur le site d'étude sont représentatives de la région.

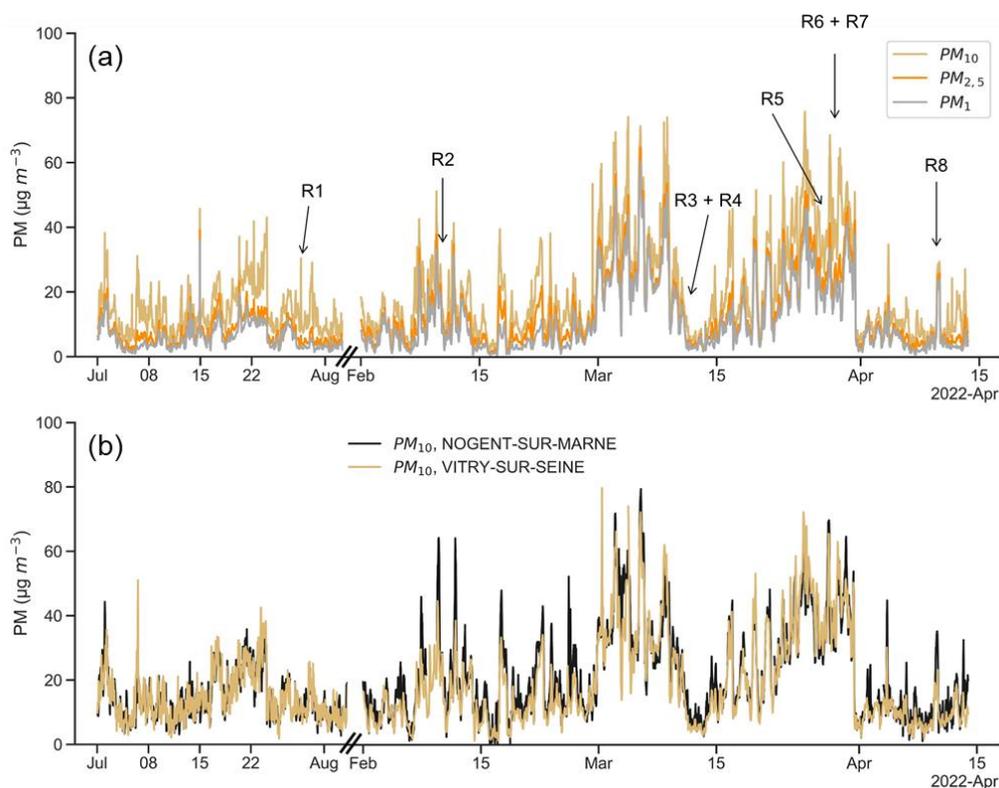


Figure 4.6. (a) Concentrations moyenne des PM_{10} , $PM_{2,5}$ et PM_1 ($\mu\text{g m}^{-3}$) durant les phases de déploiement du collecteur (juillet 2021 pour test, février à mai 2022). Les évènements échantillonnés sont indiqués par les flèches sur la figure. (b) Concentration horaire des PM_{10} mesurées par les stations Airparif⁴³ aux alentours du site d'étude. Attention, notez le saut temporel entre début août 2021 et février 2022.

⁴³ <https://www.geodair.fr/donnees/consultation>, dernier accès le 05/10/2022

Nous avons choisi de prélever des pluies pour lesquelles les niveaux de concentrations atmosphériques étaient très variables, de 4,1 à 43,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour les $\text{PM}_{2.5}$ et de 7,0 à 62,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour les PM_{10} . Ces derniers sont influencés par l'environnement urbain dans lequel se situait le site de prélèvement ainsi que par les masses d'air en provenance de l'ouest et du nord-ouest (océan Atlantique, Manche), de l'est (continentale), et du sud (Espagne, Méditerranée et nord de l'Afrique).

Les concentrations en aérosols atmosphériques au début de R1, R2, R6 et R7 sont contrôlées majoritairement par les $\text{PM}_{2.5}$ qui représentent 63 à 84 % des concentrations en PM_{10} . R3 est caractérisé par une proportion plus faible de $\text{PM}_{2.5}$, qui représente 38 % des PM_{10} , tandis que les $\text{PM}_{2.5}$ mesurées pour R4, R5 et R8 correspondent à 46 – 53 % des PM_{10} . R1 à R4 ont eu lieu lors de journées peu chargées en particules, avec des concentrations en PM_{10} de l'ordre de la dizaine de $\mu\text{g m}^{-3}$. En revanche, les pluies R5 à R7 ont eu lieu lors de journées marquées non seulement par un épisode de pollution printanier, mais aussi par un épisode d'intrusion de poussières minérales en provenance du Sahara, ce qui explique les concentrations élevées à la fois en PM_1 (23 – 32 $\mu\text{g m}^{-3}$), en $\text{PM}_{2.5}$ (33 – 40 $\mu\text{g m}^{-3}$), en PM_{10} (47 – 63 $\mu\text{g m}^{-3}$) et en PM_{18} (56 – 140 $\mu\text{g m}^{-3}$) mesurées par le Fidas. Enfin, l'évènement R8 a eu lieu lors d'une journée peu chargée en particules, mais marquée également par l'intrusion de poussières minérales venant du nord de l'Afrique. La Figure 4.7 représente les données de simulation d'AOD pour le 29 mars 2022 et le 13 avril 2022 selon le modèle MONARCH⁴⁴ et permet de visualiser le transport du panache de poussières minérales en France continentale et jusqu'au site d'étude en région parisienne, en accord avec la provenance de masses d'air du nord de l'Afrique sur les cartes HYSPLIT (Figure 4.5 e pour R5 et i et j pour R8).

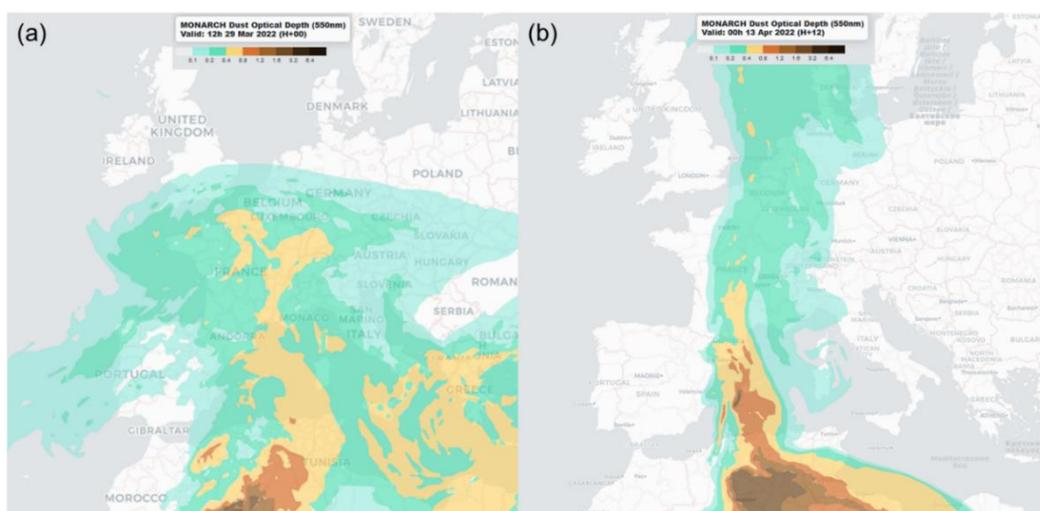


Figure 4.7. Épaisseur optique distribuée par *WMO Barcelona Dust Regional Center*⁴⁵ à l'aide du modèle MONARCH pour (a) le 29 mars 2022 et (b) le 13 avril 2022. (Pérez *et al.*, 2011 ; Klose *et al.*, 2021).

⁴⁴ Multiscale Online Nonhydrostatic Atmosphere Chemistry

⁴⁵ Centre régional d'étude des poussières minérales de l'Organisation Mondiale de la Météo à Barcelone ; <https://dust.aemet.es/products/daily-dust-products>

Les évolutions des concentrations en PM_{10} , $PM_{2,5}$ et PM_{10} au cours des pluies échantillonnées sont représentées sur la Figure 4.8. On observe que les concentrations atmosphériques évoluent différemment selon les classes de tailles des particules et les phases de pluies. Les précipitations s'accompagnent généralement d'une diminution des concentrations atmosphériques au cours des pluies, sauf pour R6. Par ailleurs, on observe de manière assez systématique des augmentations de concentrations des fractions grossières des aérosols ($PM_{10-2,5}$) lorsque les intensités de pluie faiblissent ($< 0,5 \text{ mm h}^{-1}$), notamment pour R2 (entre 19h et 19h30), R4 (entre 15 h et 15 h 30) et R8 (entre 4 h et 5 h) (Figure 4.2 b, d et h). Les mesures de vitesses de vents et des directions (ANNEXE D) ont été étudiées et ont permis de s'assurer que les évolutions de concentrations n'étaient pas liées à l'évolution de ces paramètres.

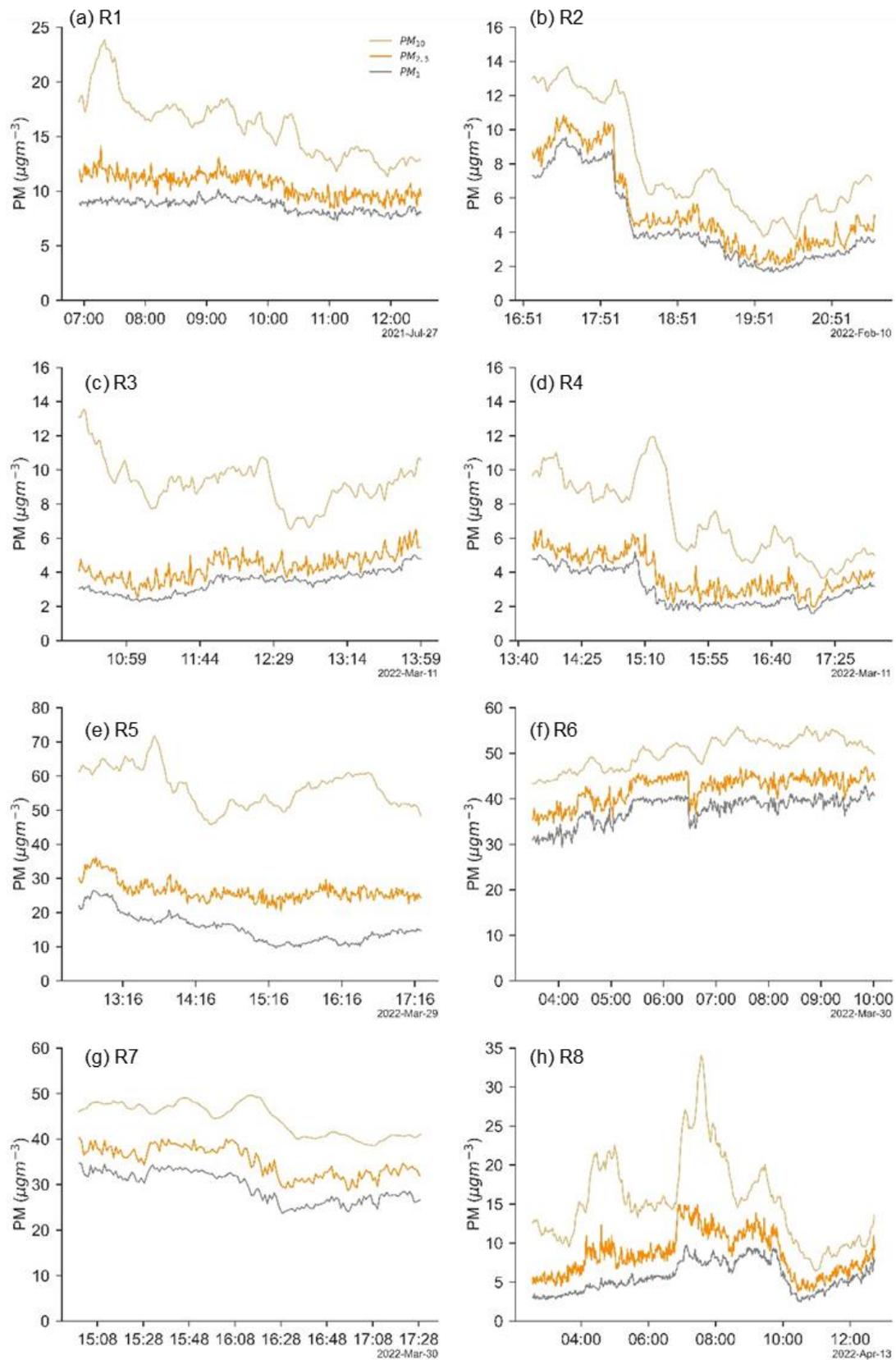


Figure 4.8. Évolution des concentrations de PM_{10} (jaune), de $\text{PM}_{2.5}$ (orange) et de PM_1 (gris) ($\mu\text{g m}^{-3}$) mesurées à l'aide du Fidas entre le début et la fin de chaque pluie collectée.

4.2.2. Efficacité de lessivage et coefficient de lessivage

Afin de matérialiser cette évolution des concentrations au cours des pluies, j'ai calculé les efficacités de lessivage selon l'équation 1.3 en considérant les concentrations moyennes 15 min avant et 15 min après l'évènement. Ces dernières sont retranscrites dans le Tableau 4.2 pour chaque évènement pour la fraction fine (PM₁), grossière (PM₁₋₁₀) et très grossière (PM₁₀₋₁₈) des aérosols mesurés par le Fidas. Une valeur négative indique une augmentation des concentrations entre le début et la fin de l'évènement. Cela veut dire que les précipitations n'ont pas lessivé cette classe de tailles de particules, pour les PM₁ pour R3, R6 et R8, pour la fraction grossière pour R7 et pour la fraction PM₁₀₋₁₈ pour R6. Ces évènements sont caractérisés par des conditions stables de vitesse et de direction de vents, mais par des phases de pluies peu intenses pouvant expliquer des augmentations ponctuelles de concentrations atmosphériques. Il convient aussi de noter que les efficacités de lessivage de R8 sont une estimation basse du lessivage qui a eu lieu au cours de l'évènement. En effet, le calcul est effectué à partir des concentrations en début et en fin d'évènement alors que l'on remarque Figure 4.8 que les concentrations ont augmenté ponctuellement au cours de R8.

Tableau 4.2. Efficacité de lessivage des évènements de pluie selon les différentes classes de taille. Une valeur négative indique une augmentation des concentrations entre le début et la fin de l'évènement.

Évènement	Cumul	Intensité moyenne	PM ₁		PM ₁₋₁₀		PM ₁₀₋₁₈	
			Valeur initiale	Efficacité de lessivage	Valeur initiale	Efficacité de lessivage	Valeur initiale	Efficacité de lessivage
	<i>Mm</i>	<i>mm h⁻¹</i>	<i>µg m⁻³</i>	%	<i>µg m⁻³</i>	%	<i>µg m⁻³</i>	%
R1	2,65	0,48	8,9	8,7	10,0	48,8	6,1	75,4
R2	1,33	0,49	8,4	68,8	4,8	38,5	5,6	82,7
R3	1,03	0,71	3,0	-29,9	8,0	40,7	10,5	55,0
R4	4,42	1,41	4,5	48,3	5,0	61,4	5,9	87,6
R5	0,90	0,40	24,8	45,5	38,3	-2,7	36,8	65,9
R6	1,20	0,43	31,4	-24,3	13,0	-2,2	3,5	-199
R7	3,04	11,46	32,3	-0,6	14,7	4,3	9,4	27,6
R8	6,94	0,90	3,0	-84,6	8,4	46,1	4,5	53,4

Les concentrations de PM₁₀₋₁₈ diminuent au moins d'un facteur 2 durant les évènements de pluie sauf pour R6 et R7. La diminution des autres gammes de tailles de particules est moins marquée et décroît avec la taille des particules, ce qui est cohérent avec la dépendance en taille des processus de lessivage. Les diminutions des PM₁₋₁₀ et PM₁₀₋₁₈ de R3 et R8 sont du même ordre de grandeur, néanmoins, ces évènements sont marqués par une augmentation des concentrations massiques de

PM₁. On remarque que R1, R2 et R4 présentent les efficacités de lessivage les plus fortes et sont caractérisés par une forte diminution des concentrations atmosphériques de PM₁₀₋₁₈ (> 75 %) et de PM₁₋₁₀ (> 30%), Le lessivage des aérosols mesuré à la surface est alors effectif pour ces pluies.

J'ai également regardé dans quelles conditions le coefficient de lessivage, indicateur plus complet que les efficacités de lessivage pouvaient être calculé. Les décroissances continues des concentrations sur deux phases distinctes de pluie de R2 (Figure 4.7 b), ont permis de calculer le coefficient de lessivage pour ces deux temps de pluies, à titre d'illustration (Figure 4.8). Le cas 1 correspond à la période 18h00 – 18h30 de R2 tandis que le cas 2 correspond à la période 19h15 – 20h00. Les coefficients de lessivage ont été calculés à partir de l'équation 4.1 (Laakso *et al.*, 2003), $c_0(d_p)$ et $c_1(d_p)$ correspondent aux concentrations moyennes observées 15 min avant et après les temps de pluies sélectionnées mesurées avec le Fidas :

$$\Lambda(d_p) = -\frac{1}{t_1 - t_0} \ln \left(\frac{c_1(d_p)}{c_0(d_p)} \right) \quad \text{Équation 4.1}$$

La Figure 4.9 représente les coefficients de lessivage déterminés à l'aide de la mesure Fidas et de l'équation 4.1 pour les deux temps de pluies identifiés de la pluie R2. En parallèle, le calcul théorique appliqué à la granulométrie des gouttes mesurées par le disdromètre pour deux paramétrisations issues de la littérature sont représentées Figure 4.9 (Davenport & Peters, 1978 ; Slinn, 1983).

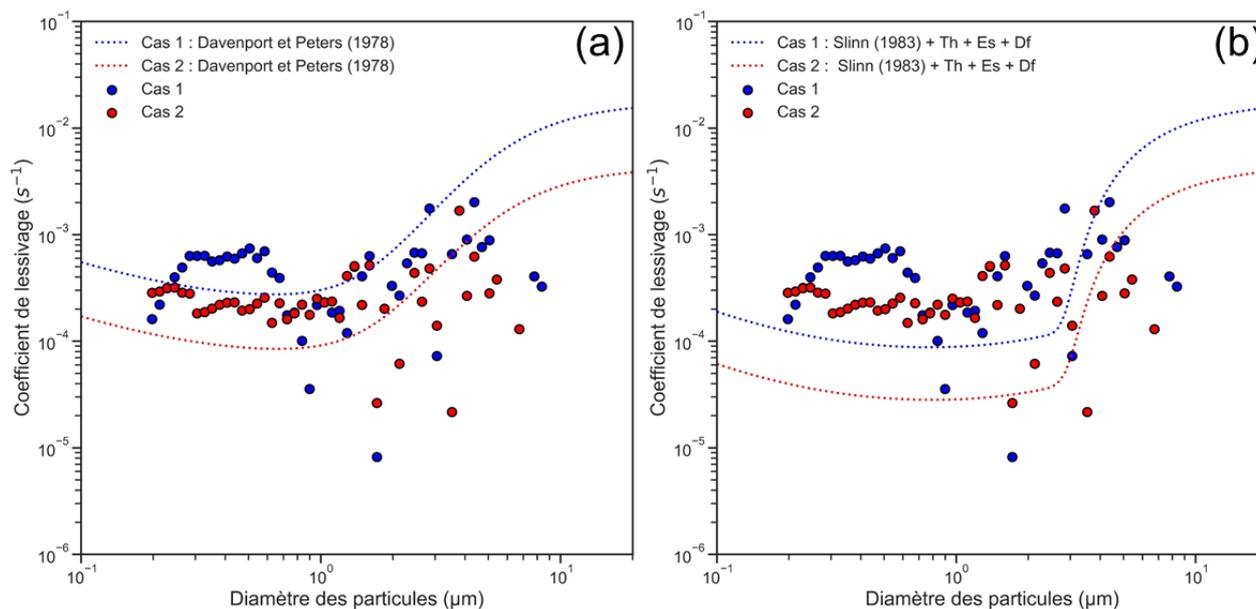


Figure 4.9. Coefficients de lessivage (s⁻¹) en fonction du diamètre des particules obtenues à partir de mesures *in situ* par la mesure Fidas pour les 2 phases de décroissance marquée des concentrations de la pluie R2 (cas 1 entre 18h et 18h30 points bleus ; cas 2 entre 19h15 et 20h points rouges) et déterminés selon (a) la paramétrisation issue de Davenport & Peters (1978) (pointillés) et (b) selon la paramétrisation issue de Slinn (1983) avec les processus de thermophorèse (Th) et de diffusiophorèse (Df) issue de Davenport & Peters (1978) ainsi que l'électrophorèse (Es) issue d'Andronache (2004).

Les coefficients de lessivage calculés évoluent en fonction du diamètre des particules. Les valeurs sont néanmoins dispersées sur plusieurs ordres de grandeur, entre 10^{-5} et 10^{-3} s^{-1} pour les deux cas d'études, avec des valeurs plus dispersées pour les particules supermicroniques. La paramétrisation de Davenport & Peters (1978) sous-estime de près d'un facteur 2 les coefficients de lessivage par rapport à ceux dérivés de nos mesures pour les particules submicroniques, lorsque celle de Slinn (1983) avec ajout des effets phorétiques indique des coefficients de lessivage près d'un ordre de grandeur plus bas que ceux dérivés de nos mesures pour cette gamme de taille. Pour les particules supermicroniques, la paramétrisation de Davenport & Peters (1978) a tendance à surestimer les coefficients de lessivage par rapport à ceux dérivés des mesures terrain, tandis qu'un meilleur accord est observé entre la paramétrisation de Slinn (1983) avec ajout des effets phorétiques et les coefficients dérivés des mesures pour des particules autour de $3 \mu\text{m}$.

4.2.3. Composition chimique des aérosols prélevés sur filtres

La collecte d'aérosols sur filtre a permis de mesurer par SFX la composition élémentaire des PM_{10} pour des prélèvements allant de 15 h à 24 h avant le début des pluies R2 (prélèvement 24 h), R3 (15h), R5 (22h) et R8 (16h) (Figure 4.10). Cela permet d'avoir une caractérisation chimique des aérosols présents dans l'atmosphère en amont des événements de pluie et de pouvoir discuter l'évolution de certains composés présents à la fois dans les aérosols et dans la pluie. Les concentrations mesurées en PM_{10} par le Fidas indiquent des valeurs comprises entre $11,6$ à $43,6 \mu\text{g m}^{-3}$ en moyenne durant les temps de prélèvement des particules sur filtres. Selon l'échantillon, le calcul des concentrations à partir des espèces analysées par SFX permet de retrouver entre 11 et 55 % de la masse dérivée des mesures de concentrations massiques du Fidas.

La composition élémentaire des PM_{10} est dominée par Ca (19 – 33 %), Si (15 – 28 %), Fe (12 – 32 %) et dans une moindre mesure S (5 – 14 %) et Al (3 – 9 %), avec cependant des poids relatifs qui diffèrent. En effet, la pluie R2 est marquée par une plus faible proportion de Si (15 %) et Al (3 %), que R8 par exemple, qui en comporte respectivement 28 et 9 % (Figure 4.10). En revanche, les proportions de S (5 %) et Ca (19 – 22 %) sont similaires, tandis que R2 comportent une proportion de Fe plus importante, 32 % contre 18 %.

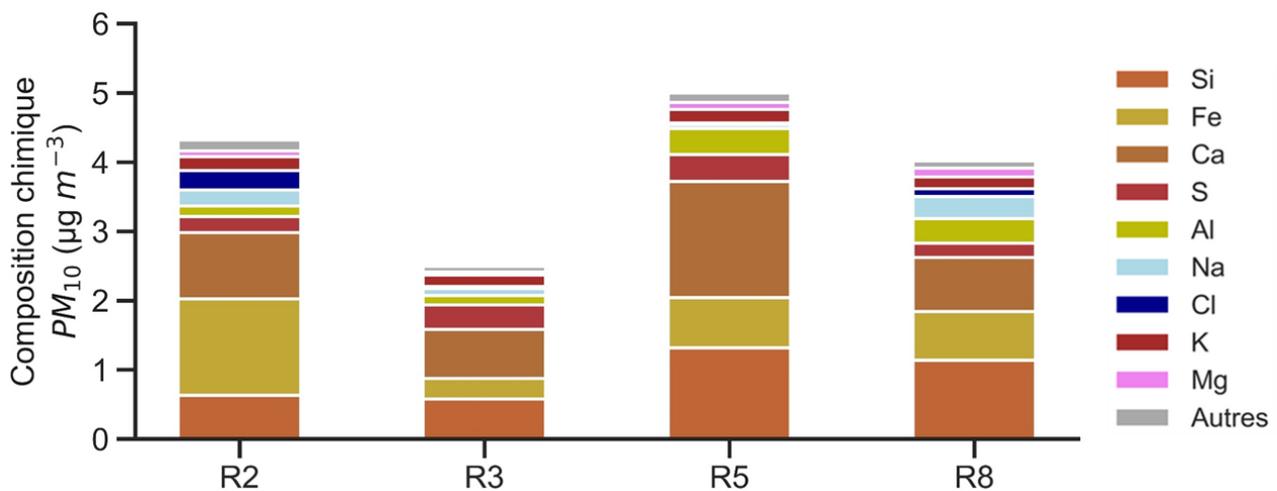


Figure 4.10. Composition chimique des aérosols atmosphériques (PM₁₀) prélevée sur filtres avant les évènements R2, R3, R5 et R8.

La composition chimique moyenne des PM₁₀ et PM_{2,5} en Ile-de-France a fait l'objet d'une synthèse par Airparif (Airparif, 2021) à l'aide de mesure sur l'année 2010. Les composés carbonés (EC et OC) et les composés inorganiques secondaires (NO₃⁻, SO₄²⁻ et NH₄⁺) contribuent en moyenne à près de 70 % de la masse mesurée. Ceci explique pourquoi avec une analyse SFX seulement, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer totalement la masse de particules déterminée avec le Fidas.

4.3. Concentration massique, composition chimique moyenne des pluies étudiées

Les mesures élémentaires et ioniques des pluies que j'ai effectuées me permettent de présenter les compositions moyennes des précipitations. La composition chimique des pluies est un bon indicateur des sources de provenance des aérosols atmosphériques déposés. Les Figure 4.11 et Figure 4.12 représentent les concentrations moyennes (VWM) ainsi que les contributions moyennes des espèces majeures contribuant aux phases particulaire (Al, Si, Fe, Ca) et dissoute (NO₃⁻, NH₄⁺, SO₄²⁻, Ca) pour chaque évènement de pluie. Les concentrations massiques de la phase particulaire sont déterminées par pesée des filtres, tandis que les concentrations massiques de la phase dissoute sont obtenues à partir des concentrations des espèces ioniques et élémentaires mesurées dans la phase dissoute par Cl et ICP-AES. Il convient de noter que le carbone organique n'est pas analysé et donc non pris en compte dans le calcul des concentrations de la phase dissoute. Les VWM, les valeurs de pH et les concentrations de SO₄²⁻, PO₄³⁻, NH₄⁺ et NO₃⁻ dans la phase dissoute sont reportées en Annexe E1 par pluie. Les concentrations des éléments (Al, Ba, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, K Mg, Mn, Na, Ni, P,

Pb, S, Si, Sr, Ti, V et Zn) présents dans les phases dissoute et particulaire sont également reportées en Annexe E2, avec la solubilité moyenne des éléments par pluie.

Dans la phase particulaire, les VWM massiques totales sont plus élevées pour R5 et R6 d'un à deux ordres de grandeur en comparaison à R1 à R4 ($69 - 98 \text{ mg L}^{-1}$ vs $1,6 - 14 \text{ mg L}^{-1}$), ainsi que pour les majeurs Al ($3\,310 - 3\,560 \text{ ppb}$ vs $28 - 130 \text{ ppb}$), Fe ($2\,650 - 3\,170 \text{ ppb}$ vs $54 - 210 \text{ ppb}$) et Si ($8\,500 - 10\,300 \text{ ppb}$ vs $114 - 590 \text{ ppb}$). R7 et R8 sont caractérisés par des concentrations supérieures aux événements R1, R2 et R4, mais inférieures à celles de R5 et R6 (C_{total} : $4,8 - 11,5 \text{ mg L}^{-1}$; Al : $182 - 423 \text{ ppb}$; Fe $190 - 465 \text{ ppb}$; Si : $524 - 1\,260 \text{ ppb}$) (Figure 4.11a). R5 et R6 ont eu lieu lors d'un épisode de remontée de poussières minérales en provenance du Sahara. Bien que les concentrations massiques ne soient pas du même ordre de grandeur, la phase particulaire analysée des pluies est majoritairement composée de Si, de Fe, d'Al (entre 73 et 85 %). La teneur en Ca, elle, varie entre 3 et 12 % selon la pluie (Figure 4.11b). En calculant les concentrations en masse des oxydes à partir de la composition élémentaire, nos mesures élémentaires permettent en moyenne d'expliquer 38 à 45 % de la masse pesée sur les filtres pour les pluies R5 à R8, contre 14 à 26 % de la masse pesée sur les filtres des pluies R1 à R4.

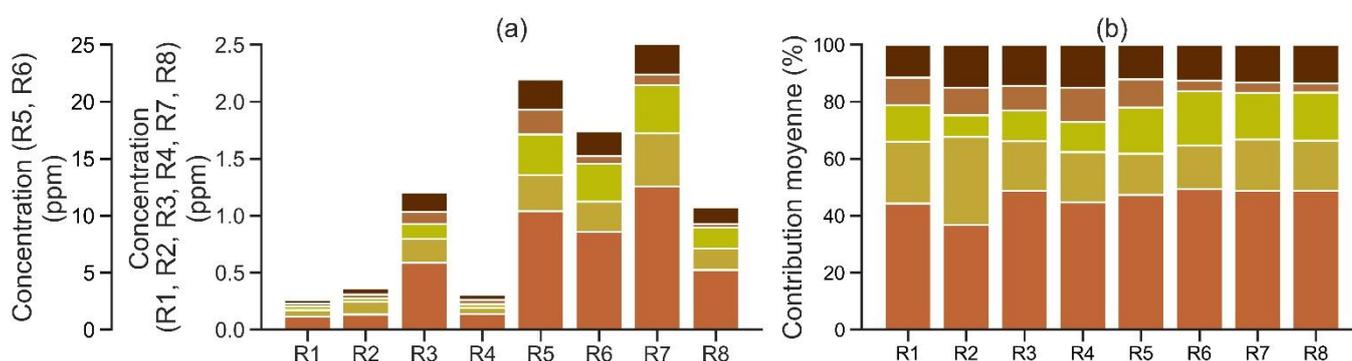


Figure 4.11. (a) Concentration moyenne (wvm, ppb) des éléments mesurés de la phase particulaire et (b) contributions des espèces contribuant à chaque événement de pluie.

Les concentrations massiques moyennes des phases dissoutes des différentes pluies échantillonnées varient selon les événements considérés Figure 4.12. R4 et R8 sont les pluies caractérisées par les concentrations de la phase dissoute les plus faibles (~ 2 à 3 mg L^{-1}) et par les cumuls de précipitations les plus élevés (4,4 pour R4 et 6,9 mm pour R8) (Figure 4.12a). Ces résultats sont cohérents avec la dépendance des concentrations mesurées des retombées avec le cumul de précipitation et de l'effet de dilution documenté dans la littérature (e.g., Jaffrezo et al., 1990). Les concentrations les plus fortes sont de l'ordre de 21 mg L^{-1} et correspondent à la fois aux événements marqués par les apports de poussières minérales sahariennes R5 et R6, mais aussi parmi les quantités de précipitations les plus faibles (0,90 mm pour R5 et 1,20 mm pour R6). Ces concentrations massiques dans les dépôts de R5 et R6 sont du même ordre de grandeur que des

valeurs retrouvées dans la littérature pour des environnements semi-arides avec des valeurs de l'ordre de 20 mg L⁻¹ (Tuncel & Ungör, 1996 ; Tripathee *et al.*, 2020) ou bien pour des environnements urbains en Europe lors d'intrusion de poussières minérales (11,9 – 20,6 mg L⁻¹ ; Avila *et al.*, 1997 ; Rogora *et al.*, 2004 ; Anatolaki & Tsitouridou, 2009), marquées par des teneurs importantes en calcium et espèces d'origine crustale (*e.g.*, Avila *et al.*, 1997 ; Oduber *et al.*, 2020). On retrouve également des teneurs en Ca et SO₄²⁻ dissouts du même ordre de grandeur 20 – 41 % en masse (Rogora *et al.*, 2004 ; Anatolaki & Tsitouridou, 2009). Les autres évènements correspondent également à des valeurs observées dans d'autres environnements urbains avec des valeurs comprises entre 2 et 10 mg L⁻¹, la composition chimique moyenne variant selon les sources locales principales, mais présentant toujours des teneurs cumulées en nitrates et sulfates élevées de l'ordre de 42 à 60 % (*e.g.*, Encinas *et al.*, 2004 ; Roy *et al.*, 2016 ; Castillo *et al.*, 2017 ; Beysens *et al.*, 2017).

Les évènements ne sont pas caractérisés par les mêmes teneurs et proportions relatives de composés acides (NO₃⁻, SO₄²⁻) ou neutralisants (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NH₄⁺) selon les pluies. La phase dissoute est principalement composée de SO₄²⁻, de NO₃⁻ et NH₄⁺ (SNA), entre 58 et 85 % en masse des espèces analysées pour R1, R2, R3, R4, R7 et R8. En revanche, R5 et R6, et dans une moindre mesure R8, sont composés d'une part non négligeable de Ca dans la phase dissoute (23 à 40 %) (Figure 4.12b).

Des différences de concentrations non seulement en espèces acides, mais aussi en composés neutralisants induisent des valeurs de pH différentes, de même que leur lessivage progressif au cours de la pluie va également induire une évolution du pH au cours de cette dernière (*e.g.*, Asman *et al.*, 1982). Ceci permet d'expliquer les différences de gammes de pH que l'on peut observer entre les évènements. R1 a un pH moyen plus acide (pH < 5,6) qui s'explique par une neutralisation moins importante des espèces acides, en raison de concentrations moyennes plus faibles pour les espèces neutralisantes. Les pluies R2, R3, R4, R7 et R8 ont des pH plus importants entre 6,2 – 6,8 et même basiques pour R5 et R6 (7,5 – 8,0). Le fait que les pluies R5 et R6 soient basiques est dû aux teneurs élevées en Ca des poussières minérales dans ces précipitations en accord avec les études de Rastogi & Sarin (2005) et Laouali *et al.* (2021).

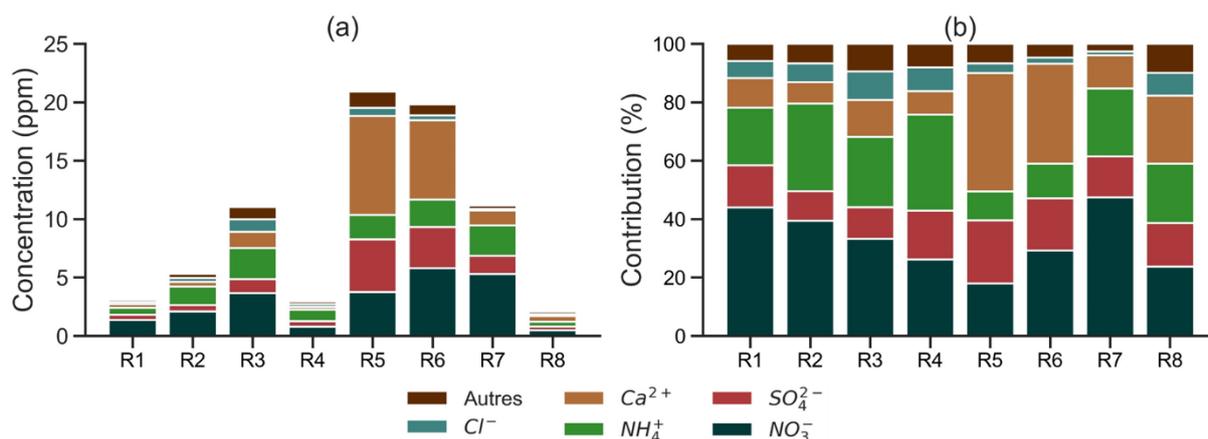


Figure 4.12. (a) Concentration moyenne (wvm, ppm) de la phase dissoute et (b) contributions des espèces contribuant à chaque évènement de pluie.

On observe aussi une fraction dissoute moyenne inférieure pour R5 et R6 pour Al, Fe et Si (0,2 – 1,7 %) en comparaison avec R7 et R8 (0,7 – 3,1 %) et R1 à R4 (1,1 – 13 %) (ANNEXE E2). On remarque les mêmes comportements pour K, Mg, Ca, Mn et Ti (ANNEXE E2).

Les facteurs d'enrichissement (EF) ont été calculés avec les VWM des éléments présents dans les pluies et sont répertoriés dans le Tableau 4.3. À partir des EF on peut classer trois groupes d'évènements : 1) R1 à R4, caractérisés par des masses d'air en provenance de l'ouest et du sud de la France et un enrichissement important en Ca (EF > 15), Ni (EF > 10, sauf R4), P (EF > 30, sauf R1) et très élevé pour le Zn (EF > 120) et S (EF > 1 000) ; 2) R5 et R6 caractérisés par une contribution de poussières minérales et des EF ne traduisant pas d'enrichissement significatif à l'exception de Zn (8,0 – 13) et de S (119 – 136), mais qui reste moins élevé que les autres pluies, et ; 3) R7 et R8, caractérisés par des EF faibles pour tous les éléments, mais supérieurs aux EF de R5 et R6, à l'exception de Zn (26 – 44) et de S (175 – 438).

Tableau 4.3. Facteur d'enrichissement (EF) des espèces mesurées dans les précipitations par rapport à la croute continentale supérieure. Les valeurs en gras indiquent un enrichissement de l'élément.

EF	Ba	nss Ca	Cr	Fe	nss K	nss Mg	Mn	Na	Ni	P	nss S	nss Sr	Ti	V	Zn
R1	7,9	19	5,6	2,5	3,2	1,4	3,8	4,8	17	8,1	1 281	5,4	1,7	2,6	226
R2	20	31	16	6,3	12,7	1,0	9,3	16	52	53	1 853	9,9	4,2	16	396
R3	6,6	25	5,2	2,6	5,9	1,8	5,4	13	11	33	1 060	6,3	3,0	5,0	121
R4	7,5	17	5,6	2,7	7,0	1,5	5,2	9,9	5,4	38	1 521	5,2	3,0	14	190
R5	2,6	6,6	2,3	1,4	1,2	1,0	1,5	0,37	0,9	3,8	136	2,8	1,7	3,1	13
R6	2,1	4,4	1,8	1,3	1,1	0,92	1,2	0,25	2,2	1,4	119	2,0	1,5	2,6	8,0
R7	4,2	7,1	4,1	1,8	1,6	1,1	1,9	0,53	3,7	4,1	438	2,7	1,8	3,1	44
R8	3,2	6,2	2,9	1,7	1,7	1,1	1,8	1,6	5,1	3,2	176	2,1	1,8	3,3	26

L'enrichissement en P ayant lieu pour les pluies R2, R3 et R4 collectées en mars, il est raisonnable d'attribuer cet enrichissement à la forte utilisation d'engrais et de pesticides (e.g., Cable & Deng, 2018). C'est aussi cohérent avec le fait de retrouver une concentration importante en NH_4^+ dans les précipitations durant cette même période (Favez *et al.*, 2021 ; Airparif, 2021). L'enrichissement en Zn, en Ni et dans une moindre mesure en Ba et en Cr peut être attribué aux émissions anthropiques du trafic routier, la combustion de fuels et l'abrasion des pneus, des freins et la resuspension de particules (Thorpe & Harrison, 2008 ; Bukowiecki *et al.*, 2009 ; Pant & Harrison, 2013 ; Citepa, 2022).

Pour les cas d'étude où des échantillons d'aérosols ont été prélevés sur filtres en amont de la pluie, on observe des contributions relatives totales (dissout + élémentaire) similaires dans l'aérosol et dans le dépôt humide pour Ca et Al quelle que soit la pluie, ainsi que des contributions de Si et de S proches pour les pluies R5 et R8. En revanche, les contributions relatives en Fe peuvent varier d'un facteur 1,6 à 4,5 entre le contenu des pluies et des aérosols. Les contributions en S sont légèrement différentes pour les pluies R3 (1,5 fois plus petite) et R2 (1,5 fois plus grande) en comparaison à celles des aérosols. De la même manière, on observe pour les quatre pluies des rapports interélémentaires de Cl/Na 2 à 5 fois plus élevés et de Fe/Al 1,7 à 36 fois plus faibles que dans les aérosols. Cela peut signifier qu'une source additionnelle d'Al soit présente dans les précipitations ou bien, qu'une partie d'Al retrouvée dans le dépôt humide soit présente dans la fraction $> 10 \mu\text{m}$ des aérosols et qui n'est alors pas prélevée sur les filtres d'aérosols. Cela peut également vouloir dire qu'un des éléments est moins efficacement lessivé que l'autre au cours de la pluie. Quant à Cl, sa contribution à la masse mesurée est entre 3 et 16 fois plus importante dans les pluies que dans les aérosols alors que celle du Na reste du même ordre de grandeur, entre 1 et 10 %, selon l'évènement.

La composition chimique moyenne est un traceur des sources d'aérosols retrouvés dans les retombées atmosphériques. Les aérosols anthropiques sont associés aux concentrations élevées en S et Zn et à des EF supérieurs à 10. Alors que les poussières minérales génèrent souvent des augmentations importantes des concentrations avec des EF faibles, et ont une signature marquée en Ca, Al, Si et Fe. Lorsque l'on vient croiser les informations sur la composition chimique des dépôts humides, avec les EF, les provenances des masses d'air et les dynamiques locales ont peut classer nos cas d'étude en trois catégories : les évènements urbains influencés par des sources anthropiques (R1 à R4) ; les évènements influencés majoritairement par des remontées de poussières minérales sahariennes (R5 et R6) ; et des cas d'étude de mélange, avec des contributions anthropique et minérale (R7 et R8). Cela vient conforter la stratégie mise en place reposant sur une utilisation jointe de mesures et données complémentaires pour interpréter les cas d'étude.

4.4. Évolution intraévènementielle et ratio de lessivage

4.4.1. Concentrations initiales vs concentrations finales

La collecte séquentielle en fractions de pluie nous permet de suivre l'évolution des concentrations massiques totales (obtenues par pesée), l'évolution de la composition chimique particulaire (obtenue par SFX) et dissoute (obtenue par CI et ICP-AES). Pour les pluies que j'ai collectées, les concentrations massiques des phases particulaire et dissoute ont tendance à décroître avec la quantité de précipitation et tendent vers un niveau stable en fin de pluie. Ces évolutions sont présentées à titre d'illustration pour, R4 (Figure 4.13), R5 (Figure 4.14) et R6 (Figure 4.15).

Pour la première fraction des pluies « anthropiques » R1, R2, R3, R4 (Figure 4.13 a), et celles « anthropiques et minérales » R7 et R8, les concentrations massiques de la phase particulaire sont comprises entre 13,2 et 44,2 mg L⁻¹, avec une contribution de 14 à 46 % d'oxydes mesurés par SFX. La composition élémentaire est dominée par Si (770 – 4 130 ppb), Fe (320 – 1 670 ppb), Al (180 – 1 300 ppb) et dans une moindre mesure de Ca (70 et 470 ppb). La composition élémentaire de la phase particulaire mesurée est majoritairement composée, d'Al, de Si et de Fe, entre 73 et 85 % en masse des éléments mesurés selon les évènements. Ces espèces se trouvent sur des particules majoritairement présentes dans la fraction grossière des aérosols (PM_{2,5-10}), quels que soient les environnements considérés (Putaud *et al.*, 2004 ; Bukowiecki *et al.*, 2009 ; Mamun *et al.*, 2020).

La première fraction des pluies « sahariennes » R5 (Figure 4.14 a) et R6 (Figure 4.15 a) est marquée par les apports de poussières minérales sahariennes et présente des concentrations de la phase particulaire beaucoup plus importantes 229 mg L⁻¹ (R5) et 123 mg L⁻¹ (R6), avec des contributions d'oxydes entre 25 et 50 %. La composition élémentaire est également contrôlée par Si (13 – 17 ppm), Fe (5,4 – 5,5 ppm), Al (3,9 – 6,3 ppm) et Ca (1,5 – 7,4 ppm).

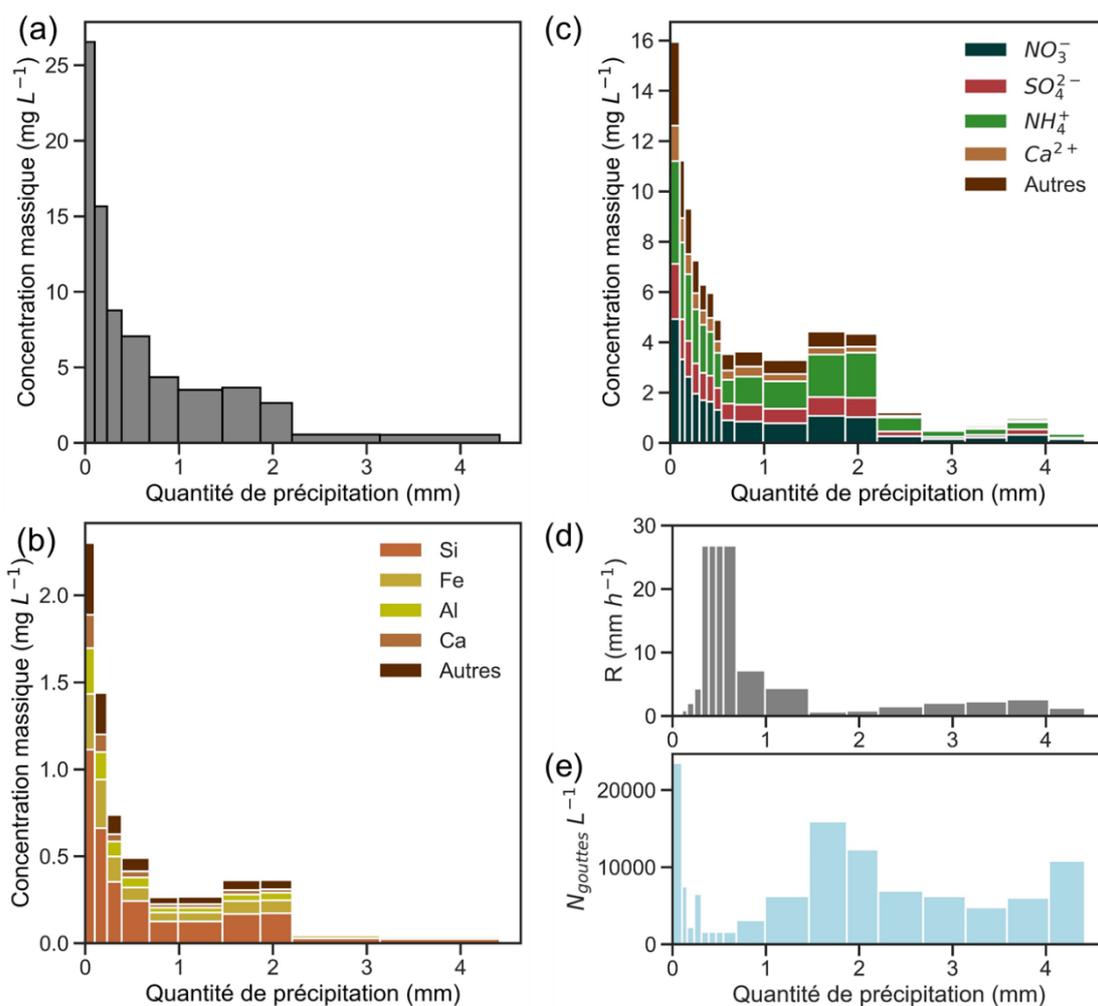


Figure 4.13. Évolution des concentrations massiques (mg L^{-1}) en fonction de la quantité de précipitation (mm) de l'évènement R4. (a) Concentration massique de la phase particulaire par pesée, (b) concentration massique des éléments mesurés par SFX de la phase particulaire (c) concentration massique et composition chimique de la phase dissoute par Cl et ICP-AES, (d) évolution de l'intensité de précipitation (R , mm h^{-1}) ainsi que (e) la concentration de gouttes (par unité de volume collecté, L^{-1}) en fonction de la quantité de précipitation (mm).

En fin de pluie, les concentrations massiques particulières se stabilisent. Toutefois, les concentrations atteintes diffèrent selon les pluies et concentrations initiales.

Les concentrations particulières en fin de pluies « anthropiques » R1, R2, R4 (Figure 4.13 a), et « anthropiques et minérales » R7 et R8 sont faibles, entre $0,46$ et $4,2 \text{ mg L}^{-1}$ soit 10 à 50 fois plus petites que les concentrations initiales. La pluie « anthropique » R3 présente une diminution moins marquée avec des concentrations de $10,48 \text{ mg L}^{-1}$ en fin de pluie, soit une diminution d'un facteur 3,6 au cours de la pluie. Les proportions élémentaires restent relativement stables au cours des pluies. Néanmoins, on peut observer une diminution plus marquée pour certains éléments (Ca) que pour d'autres (Fe) entre le début et la fin de pluie.

Pour les pluies « sahariennes » R5 (Figure 4.14 a) et R6 (Figure 4.15 a), les concentrations particulières en fin d'évènement, entre $23,0$ et $64,2 \text{ mg L}^{-1}$, sont 3,6 à 5,3 fois plus petites que les

concentrations initiales. La diminution au cours de ces pluies est donc moins marquée que pour les pluies à forte composante anthropique. On remarque aussi une diminution plus marquée pour le Ca particulaire, d'un facteur 6 entre le début et la fin de R5 et R6, que pour Fe, qui diminue d'un facteur 1,7 à 4,1 entre le début et la fin.

Nous avons ainsi pu quantifier les diminutions entre concentrations particulières en début et fin de pluie, avec des diminutions plus marquées pour les pluies « anthropiques » par rapport aux pluies « sahariennes ». La caractérisation chimique des pluies permet de mettre en avant des lessivages plus ou moins importants selon les composés, comme illustré entre Ca et Fe. Différentes hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ces différences entre éléments, comme l'effet de la taille des aérosols composés de Ca et Fe, mais aussi les différentes solubilités de ces éléments.

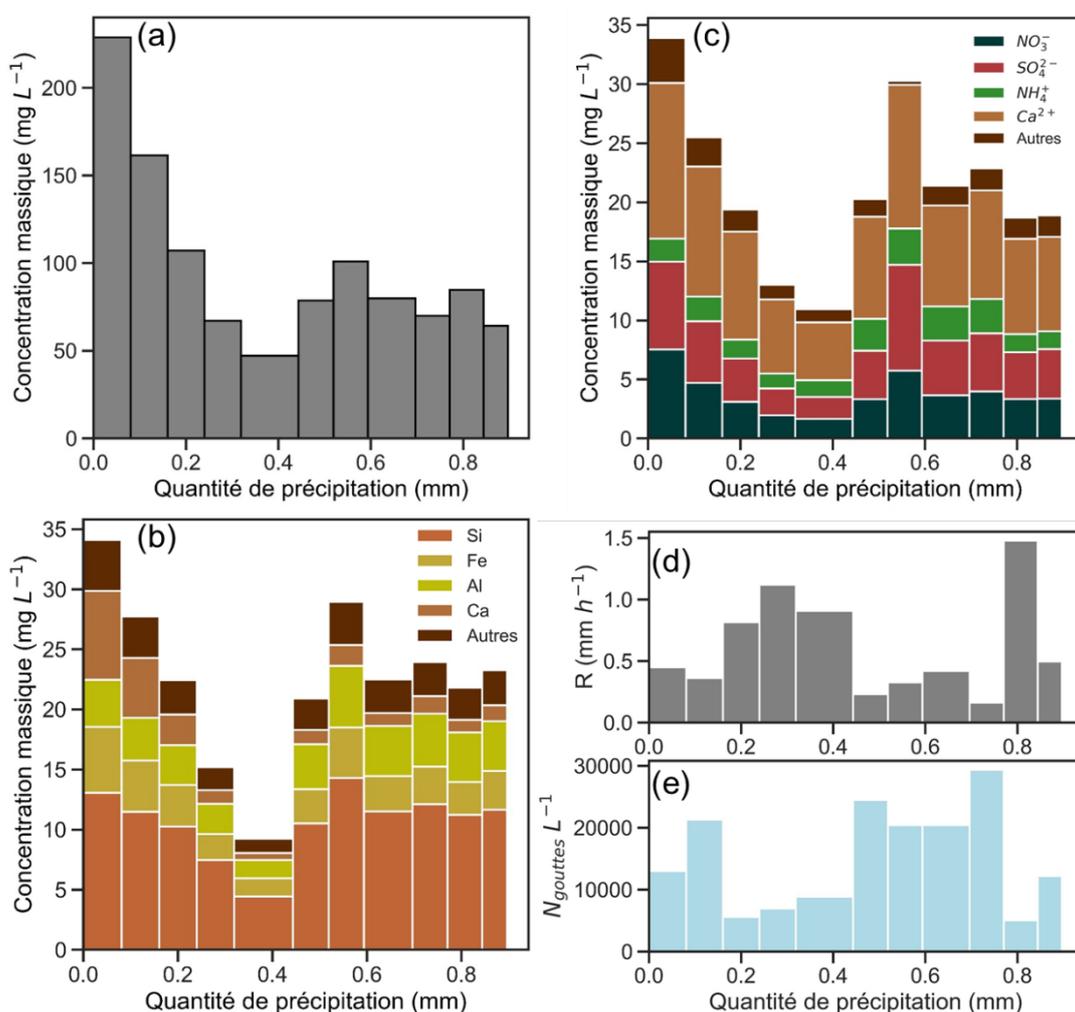


Figure 4.14. Évolution des concentrations massiques (mg L^{-1}) en fonction de la quantité de précipitation (mm) de l'événement R5. (a) Concentration massique de la phase particulaire par pesée, (b) concentration massique ($\mu\text{g L}^{-1}$) des éléments mesurés par SFX de la phase particulaire (c) concentration massique ($\mu\text{g L}^{-1}$) et composition chimique de la phase dissoute par Cl et ICP-AES, (d) évolution de l'intensité de précipitation (R , mm h^{-1}) ainsi que (e) la concentration de gouttes (par unité de volume collecté, L^{-1}) en fonction de la quantité de précipitation (mm).

On observe des comportements assez similaires pour les composés dissouts. En début de pluie, les concentrations massiques de la première fraction du dissout des pluies sahariennes R5 (Figure 4.14 c) et R6 (Figure 4.15 c) sont comprises entre 33,9 et 37,9 mg L⁻¹, contre 9,7 et 24,1 mg L⁻¹ pour les autres pluies. SO₄²⁻, de NO₃⁻ et NH₄⁺ (SNA) sont majoritaires et constituent entre 69 et 77 % de la phase dissoute en début de pluie pour R1, R2, R4 et R7. Ces composés se trouvent majoritairement dans la fraction fine des aérosols (PM₁) (e.g., Putaud *et al.*, 2004). Les autres pluies présentent également une forte teneur en SNA (49 à 57 %), mais aussi une proportion de Ca importante (25 à 42 %).

En fin de pluie, les concentrations de la phase dissoute de R5 et R6 ont diminué de près d'un facteur 2 (entre 18,9 et 20,1 mg L⁻¹). Néanmoins, le suivi temporel mis en place permet d'observer des valeurs inférieures, de l'ordre de 10 mg L⁻¹, obtenues ponctuellement durant les évènements. Pour les autres pluies, la diminution est plus marquée, avec des concentrations dissoutes en fin de pluie entre 1,0 et 9,3 mg L⁻¹, soient 3 à 33 (1,6 pour R3) fois plus petites que les concentrations initiales.

On observe une évolution différente des proportions des espèces dissoutes pour les pluies collectées. La pluie « saharienne » R5 présente des proportions de Ca dissout élevée, de l'ordre de 42 %, et de SNA de 48 %, qui sont du même ordre de grandeur entre le début et la fin de la pluie. La seconde pluie « saharienne » R6 voit quant à elle sa proportion relative en SNA augmenter au cours de la pluie (78 %) et celle en Ca diminuer (18 %). En fin de pluie, les fractions dissoutes des autres pluies sont constituées entre 77 et 90 % de SNA, hormis la pluie « anthropique et poussière » R8 (56 %) pour laquelle la proportion de SNA est de 56 % et celle du Ca reste toujours importante, 23 %, en fin de pluie.

Les valeurs moyennes obtenues pour les pluies chargées en poussières minérales à Créteil sont dans la fourchette basse des valeurs obtenues par Ma (2006), pour une pluie collectée à Kyoto (Japon) influencée par un épisode de poussières minérales. Cette étude rapporte une diminution d'un facteur 2,7 à 167 pour la phase particulaire et d'un facteur 2,0 à 20 pour la phase dissoute, selon les éléments, entre les concentrations mesurées en début (2 mm) et en fin de pluie. Cela peut s'expliquer par les faibles cumuls de précipitation ayant eu lieu lors des évènements R5 et R6 (0,9 – 1,2 mm).

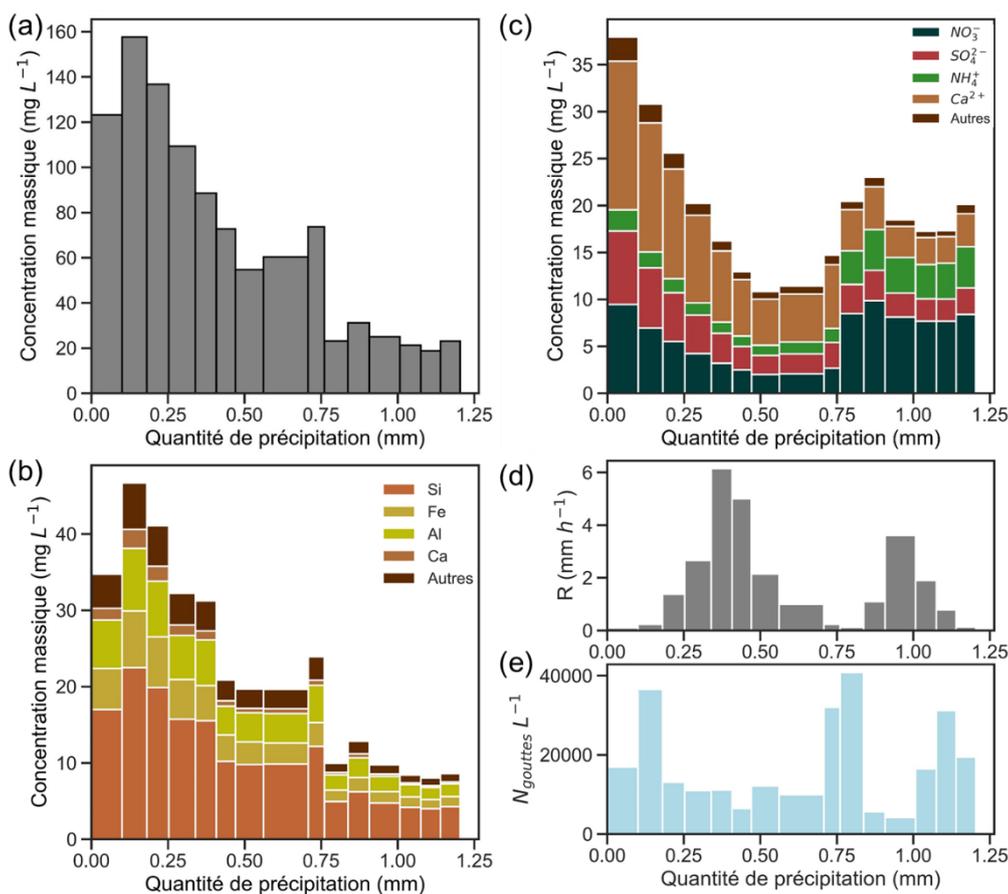


Figure 4.15. Évolution des concentrations massiques (mg L^{-1}) en fonction de la quantité de précipitation (mm) de l'évènement R6. (a) Concentration massique de la phase particulaire par pesée, (b) concentration massique des éléments mesurés par SFX de la phase particulaire (c) concentration massique et composition chimique de la phase dissoute par CI et ICP-AES, (d) évolution de l'intensité de précipitation (R , mm h^{-1}) ainsi que (e) la concentration de gouttes (par unité de volume collecté, L^{-1}) en fonction de la quantité de précipitation (mm).

Les diminutions observées pour la phase dissoute des pluies « anthropiques » à Créteil sont du même ordre de grandeur que ce que l'on retrouve dans la littérature dans des environnements urbains. En effet, Jaffrezo *et al.* (1990) ont reporté des concentrations obtenues en fin de pluie 10 à 15 fois plus petites que les concentrations des premières fractions pour des pluies collectées à Paris tandis que Tanner *et al.* (2006) ont reporté des concentrations d'espèces ioniques 2 à 33 fois plus petites en fin de pluie dans des précipitations collectées à Hong Kong, en Chine. Concernant la phase particulaire, les évolutions que l'on observe sont similaires à ce qui a été reporté dans la littérature, par exemple, Kasahara *et al.* (1996) ont reporté des concentrations après 1 mm de pluies 10 fois inférieures aux valeurs initiales.

4.4.2. Discussion des évolutions des concentrations au cours des pluies

Afin d'étudier les dynamiques de décroissance des dépôts dissouts et particulaires au cours des pluies, un ajustement suivant une loi de décroissance exponentielle en fonction du cumul de précipitation (P, en mm) a été effectué selon l'équation 4.2 pour chaque pluie où la décroissance des concentrations est significative :

$$C_{\text{massique}}(\text{mg L}^{-1}) = A \cdot e^{-P \times B} + C \quad \text{Équation 4.2}$$

Avec B représentant la dynamique de décroissance des concentrations, C le plateau de concentrations atteint en fin d'évènement et A un paramètre de régression.

Ces régressions permettent de représenter la dynamique globale de l'évolution pilotée par les concentrations des premières et dernières fractions de pluie. Cela permet de comparer de manière simple les évolutions entre phase particulaire et phase dissoute et entre nos différents cas d'étude. Cette approche intégrée ne permet pas de considérer les augmentations et stabilisations observées dans les concentrations des dépôts au cours des pluies. Nous discutons ces variations intraévènementielles par la suite. Pour les évènements R3 et R5, les évolutions des phases dissoutes observées ne permettent pas d'effectuer une régression exponentielle. Pour l'évènement R6, le premier pas de temps étant caractérisé par une augmentation, la régression est obtenue en prenant en compte l'évènement à partir du second pas de temps.

Les paramètres de la régression A, B et C sont représentés dans le Tableau 4.4. Pour les phases particulaires, les valeurs de B sont comprises entre 3,2 et 6,9 pour les évènements « anthropiques » et « anthropiques et poussières », et B est égal à 10 pour la pluie « saharienne » R5. Pour les phases dissoutes, les valeurs de B sont plus basses, comprises entre 1,2 et 3,8 pour les évènements R1, R2, R4, R7 et R8, et B est égal 8,2 pour la pluie R6. Ces valeurs traduisent une décroissance plus importante des concentrations massiques pour la phase particulaire en comparaison avec celles de la phase dissoute, à l'exception de R7. R7 est caractérisé par les précipitations les plus intenses, et dans ce cas les phases particulaire et dissoute suivent des décroissances similaires. R6 qui est ponctué par de nombreux temps sans pluie présente une dynamique de décroissance inférieure.

Les résultats permettent également de quantifier le lessivage plus important des aérosols constituant la phase particulaire en début d'évènement, comme précédemment observé dans la littérature (Kasahara *et al.*, 1996 ; Ma, 2006), lorsque le mécanisme de *washout* est important. Ainsi, les dynamiques de décroissance différentes entre particulaire et dissous semblent cohérentes avec un lessivage plus efficace des particules supermicroniques, majoritairement dans la phase particulaire des pluies, en comparaison avec les aérosols secondaires submicroniques qui compose une grande

partie de la phase dissoute. La phase dissoute des évènements R5 et R6 comporte aussi une importante teneur en SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ (49 à 59 %), mais avec une part non négligeable de Ca dissous (entre 34 et 40 %) qui est majoritairement dans la fraction grossière des aérosols (e.g., Putaud *et al.*, 2004). Ceci peut dès lors expliquer la décroissance plus importante pour la phase dissoute de R6 (B = 8,2) que pour les phases dissoutes des autres pluies (pour lesquels B est compris entre 1,2 et 3,8).

Tableau 4.4. Paramètres de la régression exponentielle de l'évolution des concentrations dissoutes et particulaires des évènements : équation, R^2 et n (nombre de fractions).

Evènement	Phase particulaire		Phase dissoute	
	Equation	R^2 n	Equation	R^2 n
R1	$y=18,6 \cdot e^{-6,9x}+0,8$	$R^2 = 0,99$ n = 7	$y=15,4 \cdot e^{-3,6x}+2,0$	$R^2 = 0,88$ n = 21
R2	$y=22,4 \cdot e^{-3,4x}+0,4$	$R^2 = 0,99$ n = 5	$y=9,6 \cdot e^{-1,2x}+0,9$	$R^2 = 0,85$ n = 17
R3	$y=38,4 \cdot e^{-6,4x}+10,2$	$R^2 = 0,98$ n = 6	–	–
R4	$y=35,4 \cdot e^{-4,0x}+2,6$	$R^2 = 0,97$ n = 9	$y=18,6 \cdot e^{-3,8x}+2,1$	$R^2 = 0,91$ n = 17
R5	$y=362 \cdot e^{-10x}+72,8$	$R^2 = 0,91$ n = 11	–	–
R6	$y=180 \cdot e^{-2,5x}+9,23$	$R^2 = 0,89$ n = 14	$y=51,5 \cdot e^{-8,2x}+16,6$	$R^2 = 0,75$ n = 15
R7	$y=53,8 \cdot e^{-3,2x}+7,1$	$R^2 = 0,96$ n = 22	$y=20,2 \cdot e^{-3,5x}+9,7$	$R^2 = 0,98$ n = 22
R8	$y=30,9 \cdot e^{-3,3x}+4,7$	$R^2 = 0,82$ n = 28	$y=15,2 \cdot e^{-2,8x}+1,6$	$R^2 = 0,93$ n = 32

Le prélèvement séquentiel nous a aussi permis d'observer différents « schémas » d'évolution des concentrations au cours des pluies (Figure 4.13, Figure 4.15, Annexes F). Certains dépôts humides sont caractérisés par une décroissance des concentrations tout au long de la pluie jusqu'à atteindre un niveau bas et constant sur les dernières fractions de pluie (R1, R7, Annexes F1 et F4). D'autres dépôts humides sont marqués par des augmentations ou stabilisations ponctuelles des concentrations au cours de la pluie. Ces augmentations des concentrations sont systématiquement liées à une diminution de l'intensité de précipitations associée à une augmentation des concentrations de gouttes dans la pluie ($\text{N}_g \text{ L}^{-1}$) (Figure 4.13 d, 4.14 d et 4.15 d).

La Figure 4.16 illustre les différentes distributions en taille des gouttes de pluie mesurées par le disdromètre pour une phase de décroissance des concentrations (phase I) et une phase de réaugmentation des concentrations (phase II) au cours de la pluie R4 (présentée Figure 4.13).

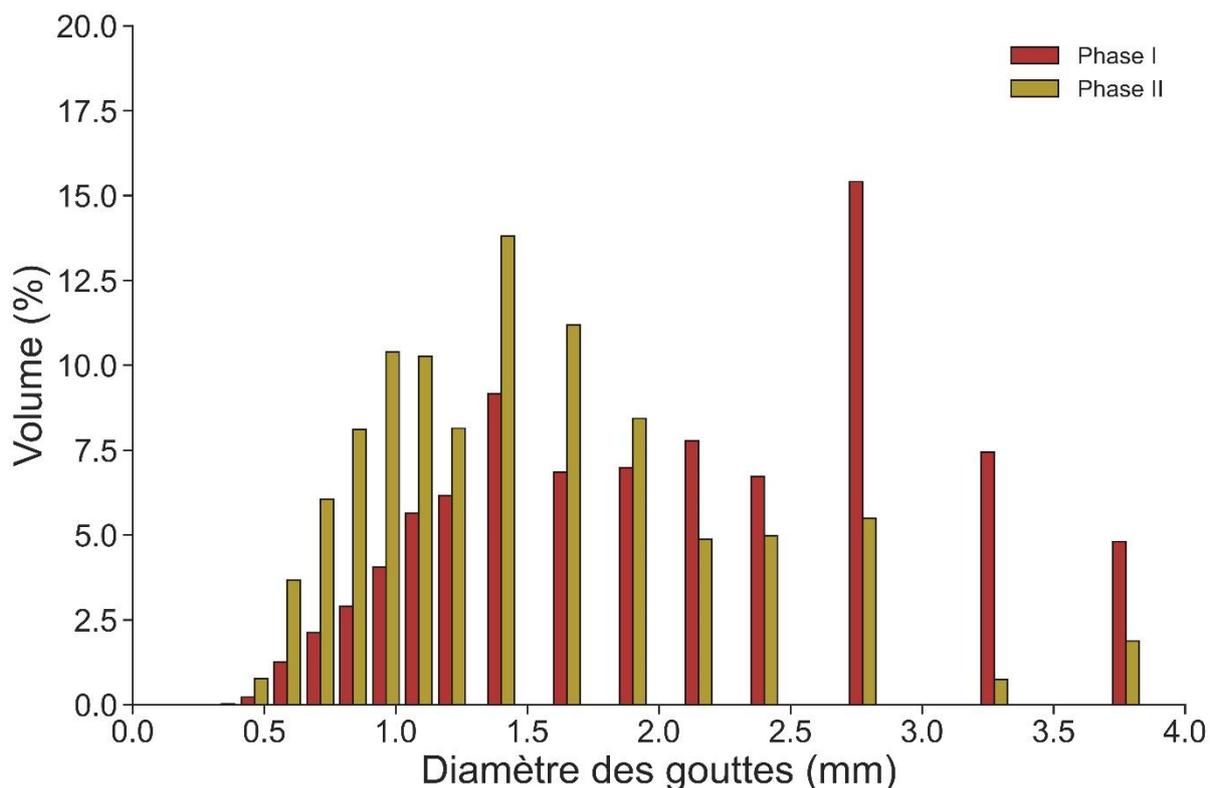


Figure 4.16. Distribution granulométrique en volume (%) des gouttes pour les deux phases de la pluie R4 : Phase I entre 0,0 – 0,7 mm et phase II entre 0,7 – 2,2 mm.

Pour comprendre ces augmentations de concentration des dépôts observées ponctuellement en cours de pluie, deux autres hypothèses peuvent être discutées : les précipitations étant moins intenses pour ces fractions collectées, il pourrait y avoir soit 1) un effet de « surconcentration » des gouttes de pluie précipitantes, soit 2) un phénomène d'émission locale. Ces deux effets pouvant entraîner ponctuellement une augmentation des dépôts humides.

Pour les pluies R2, R4 et R8 les augmentations de concentration en cours de pluie sont observées pour les phases particulières et dissoutes et sont phasées avec des précipitations plus marquées en altitude qu'à la surface d'après les mesures du célomètre (Figure 4.4 a, b et f). L'évaporation partielle de gouttes de pluie au cours de leur chute pourrait avoir comme effet de diminuer leur diamètre et de les « surconcentrer ». En faisant l'hypothèse que seule l'eau s'évapore et non les espèces contenues dans les gouttes, la quantité de matière initiale rabattue par les gouttes, ramenées à leur volume, est plus importante (Baechmann *et al.*, 1996b). En revanche, si l'évaporation des gouttes est totale au cours de leur chute, cela a pour effet de libérer des aérosols dans la couche d'air, augmentant dès lors les concentrations atmosphériques (Huff & Stout, 1964). Par la suite, cela peut augmenter les concentrations des gouttes précipitantes qui peuvent alors les capturer au cours de leur chute.

Pour R6, on observe une augmentation ponctuelle des concentrations dans les dépôts en cours de pluie seulement pour certaines espèces (Figure 4.15, R6). Les concentrations de NO_3^- , NH_4^+

augmentent d'un facteur 4 à 5 avec celles de Zn et de Cu dissout qui augmentent d'un facteur 5 à 16 dans les dépôts, tandis que celles de Ca dissout et de SO_4^{2-} n'augmentent pas, ou peu. L'augmentation de NO_3^- et NH_4^+ dans les dépôts peut être due à une augmentation des émissions locales. En effet, de faibles intensités de précipitations et une hauteur de la couche limite très basse (base du nuage vers 200 m) sont observées entre 7h00 et 9h00, période où le trafic routier est important et proche du site de mesures. De plus, les concentrations de NO_x mesuré à la station de qualité de l'air du LISA montrent également des augmentations sur les mêmes pas de temps de plus d'un facteur 5. Zn et Cu étant des traceurs de l'activité automobile (Thorpe & Harrison, 2008 ; Bukowiecki *et al.*, 2009 ; Pant & Harrison, 2013), cela conforte l'hypothèse de l'impact du trafic routier sur les augmentations des concentrations dans les précipitations. R6 est dès lors un bon cas d'étude afin d'illustrer l'influence combinée de l'évolution des paramètres météorologiques et des sources locales sur l'évolution des concentrations dans les dépôts au cours d'une pluie.

4.4.3. Ratio de lessivage au cours des pluies

Le ratio de lessivage traduit le transfert des aérosols de l'atmosphère dans les fractions de pluie. On peut le calculer en considérant la concentration massique des aérosols dans l'atmosphère et des concentrations massiques (dissout + particulaire) de chaque fraction de pluie. Ces informations, résolues en temps, permettent de suivre l'évolution de cet indicateur au cours de l'avancée de la pluie. À partir des informations du célo-mètre, les événements R5 et R8 ne seront pas traités en raison de différences trop importantes entre le signal mesuré à la surface et sur la colonne atmosphérique (Figure 4.4c et f). Les WR calculés pour chaque fraction des pluies R1, R2, R3, R4, R6 et R7 sont reportés sur la Figure 4.17. Alors que les WR sont généralement calculés de manière intégrée pour une pluie entière, nos résultats montrent que les WR calculés pour les fractions d'une même pluie sont très variables et traduisent des dynamiques différentes de transfert des aérosols atmosphériques dans la pluie. Ils varient d'un facteur 2 pour R3 (WR = 1 360 – 2 860) et jusqu'à un facteur 17 pour R4 (WR = 220 – 3 800). Cependant, lorsque l'on reporte l'ensemble des WR en fonction du cumul de précipitation (mm), c'est-à-dire en fonction de l'avancée de la pluie, on observe une tendance à la décroissance des WR à mesure de l'avancée de la pluie, quel que soit l'évènement (Figure 4.17 a).

Une hypothèse repose sur la variation au cours de l'évènement des propriétés des précipitations comme la distribution granulométrique des gouttes ou bien de la hauteur de la couche nuageuse. La mesure célo-métrique permet de voir qu'au cours des événements, la hauteur de la couche nuageuse varie peu, excepté pour R2 où la hauteur varie d'un facteur 3, tout comme le WR). La Figure 4.17 b représente l'évolution des WR en fonction de la concentration de gouttelettes ($\text{N}_g \text{ L}^{-1}$), qui est un

indicateur de la taille des gouttes dans chaque incrément. En effet, la concentration des gouttelettes augmente lorsque la taille des gouttelettes diminue.

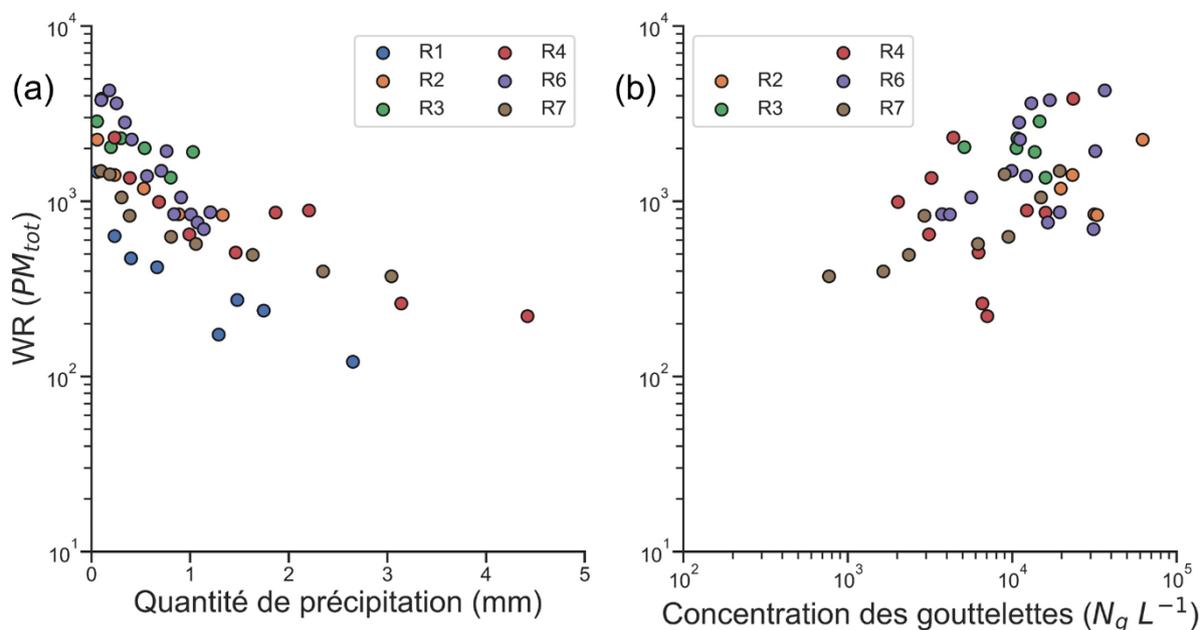


Figure 4.17. Ratio de lessivage (WR) en fonction de (a) la quantité de précipitation (mm) et (b) de la concentration de gouttelettes ($N_g L^{-1}$) dans chaque fraction de pluie de chaque évènement. Pas de données disdrométriques durant R1, donc il n'apparaît pas dans la figure (b).

Les variations de concentrations de gouttelettes les plus fortes sont observées pour R4, R6 et R7 (d'un facteur 10 à 37), soit pour les évènements caractérisés par les variations de WR les plus importantes également (d'un facteur 4 à 17). Ainsi, la diminution observée des WR au cours de la pluie pourrait être due à une modification de la taille des gouttes en raison de grossissement ou d'évaporation au cours de leur chute (Huff & Stout, 1964 ; Baechmann *et al.*, 1996b) (explications dans la partie 1.4 ; figure 1.14). Retenons ici que notre étude a permis d'illustrer, pour la première fois, une variabilité de WR au cours d'une pluie aussi importante que celle observée entre WR d'une pluie à l'autre (Figure 1.5).

4.5. Espèces majeures et traces : répartition phases particulaire-dissoute et solubilité

Le collecteur séquentiel et les protocoles de lavage et d'analyse mis en place me permettent de suivre aussi bien l'évolution des concentrations des espèces majeures (par exemple [Ca] et [Cl] > 1000 $\mu g L^{-1}$ en début de R4 ; [Ca] et [Si] > 10 000 $\mu g L^{-1}$ en début de R5) que d'éléments traces

([Ba] et [Sr] < 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ en début de R4 ; [Cr] < 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ en début de R5) dans les dépôts humides au cours de la pluie (Figure 4.18 et 4.19). Comme les concentrations des espèces majeures, les concentrations massiques des éléments traces varient sur plusieurs ordres de grandeur tant pour les espèces dissoutes que pour les espèces particulaires.

À titre d'exemple, la Figure 4.18, représente la partition des espèces majeures entre phase particulaire et dissoute au cours de la pluie R4. On observe une évolution globale similaire, quel que soit l'élément considéré, avec cependant des diminutions plus ou moins marquées selon les éléments : les concentrations dans les dernières fractions des dépôts étant 6,3 à 60 fois plus faibles que celles du début de pluie. Na, Ca, S et Cl sont très majoritairement dans la phase dissoute tout au long de la pluie, entre 87 et 100 % selon l'échantillon et l'élément. Si, Fe et Al sont quant à eux majoritairement dans la phase particulaire et ne sont présents qu'entre 0 et 10 % dans la phase dissoute selon l'échantillon et l'élément. Ba, K, P, Mg, Mn, Sr et Zn voient leurs proportions dans la phase dissoute augmenter au fur et à mesure de l'avancée de la pluie : 26 à 60 % pour Ba ; 69 à 90 % pour K ; 57 à 90 % pour P ; 70 à 84 % pour Mg ; 50 à 66 % pour Mn ; 67 à 73 % pour Sr ; et 32 à 85 % pour Zn.

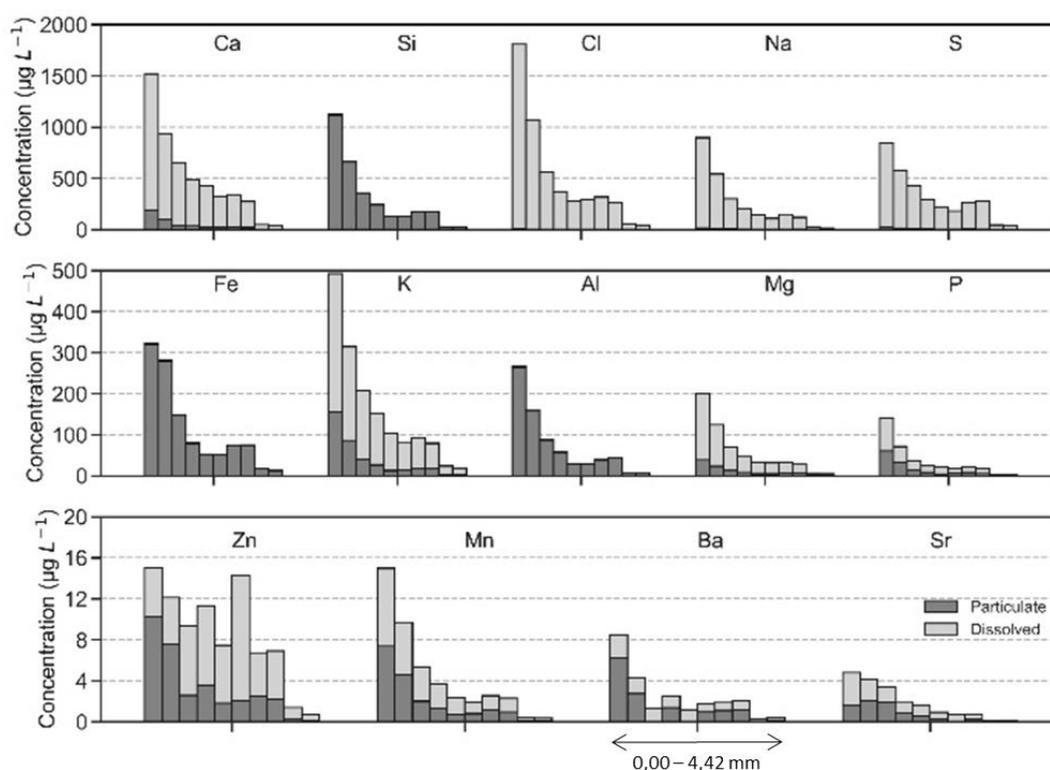


Figure 4.18. Évolution des concentrations totales ($\mu\text{g L}^{-1}$) des éléments présents dans la pluie R4 ainsi que la répartition dans les phases dissoute et particulaire. Chaque barre correspond aux fractions de collecte : 0,00 – 0,10 mm, 0,10 – 0,23 mm, 0,23 – 0,39 mm, 0,39 – 0,68 mm, 0,68 – 0,99 mm, 0,99 – 1,46 mm, 1,46 – 1,87 mm, 1,87 – 2,21 mm, 2,21 – 3,14 mm et 3,14 – 4,42 mm.

La Figure 4.19 représente l'évolution des concentrations massiques de certains éléments au cours de la pluie R5 qui sont en début de pluie un ordre de grandeur au-dessus de R4 présenté précédemment. On peut noter une diminution des concentrations moins prononcée, d'un facteur compris entre 1 et 4 entre le début et la fin de l'évènement. Cela s'explique en partie par la faible quantité de précipitations de R5. Ce qui est particulièrement remarquable concernant cette pluie, est le changement de phase majoritaire de certains composés qui se retrouve principalement dans la phase particulaire avec une proportion respective dans la phase soluble qui évolue également, mais dans une moindre mesure : entre 13 et 27 % pour Ba ; 20 et 37 % pour K ; 27 et 37 % pour P ; 19 et 30 % pour Mg ; 15 à 30 % pour Mn ; et entre 2 et 9 % pour Zn. S et Cl sont toujours majoritairement présents dans la phase dissoute entre 94 et 99 % au cours de la pluie, Na, Sr et Ca sont également principalement dans la phase dissoute, mais dans des proportions moins importantes, entre 60 et 87 %. Fe, Si, Al et Cr sont quant à eux toujours majoritairement dans la phase particulaire (0 – 6 %).

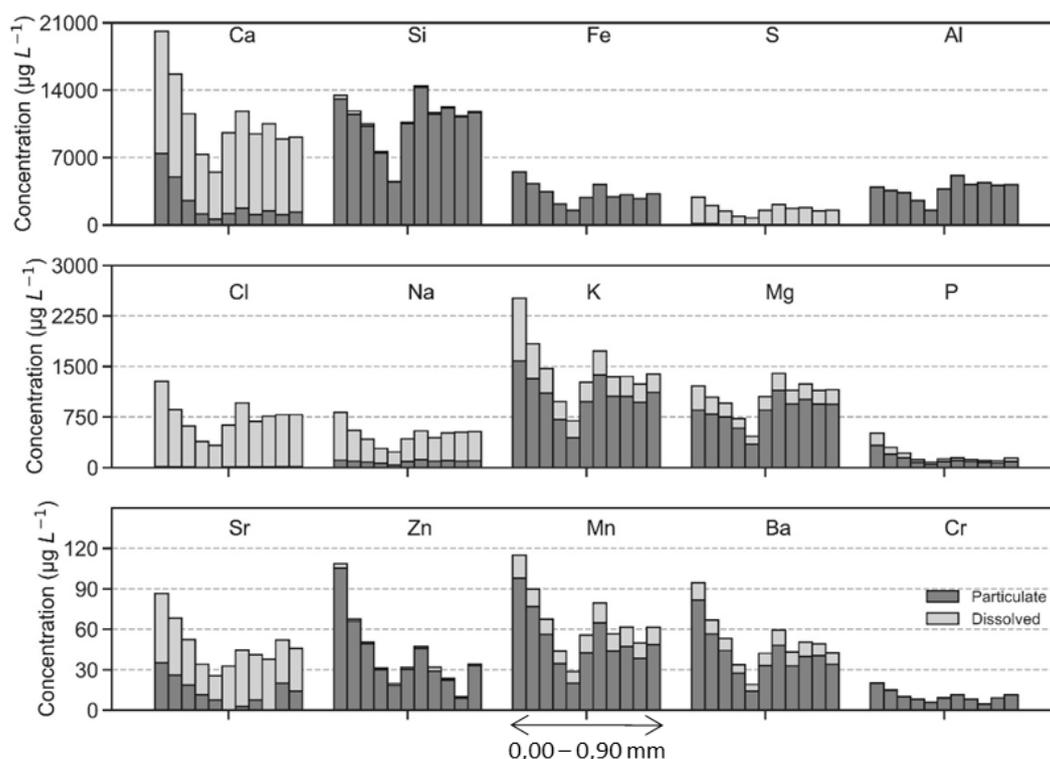


Figure 4.19. Évolution des concentrations totales ($\mu\text{g L}^{-1}$) des éléments présents dans la pluie R5 ainsi que la répartition dans les phases dissoute et particulaire. Chaque barre correspond aux fractions de collecte : 0,00 – 0,10 mm, 0,10 – 0,16 mm, 0,16 – 0,24 mm, 0,24 – 0,32 mm, 0,32 – 0,44 mm, 0,44 – 0,52 mm, 0,52 – 0,59 mm, 0,59 – 0,70 mm, 0,70 – 0,77 mm, 0,77 – 0,84 mm et 0,84 – 0,90 mm.

Au cours des évènements de précipitations, la répartition dans les phases dissoute et particulaire de certaines espèces varie. De ce fait, il est intéressant de regarder plus en détail leur solubilité. La solubilité des éléments est dépendante de leurs propriétés, leurs sources d'émission et du pH de la pluie (Desboeufs *et al.*, 2005 ; Deguillaume *et al.*, 2005). Au cours du transport, le vieillissement de

l'aérosol, le temps de contact avec la phase aqueuse ainsi que la réactivité au sein du nuage peuvent augmenter la solubilité de certains éléments (Desboeufs *et al.*, 2001 ; Deguillaume *et al.*, 2005 ; Spokes *et al.*, 1994). Certaines espèces, d'origine crustale, ont une très faible solubilité en raison de leur matrice minérale alors que d'autres, ayant une origine anthropique sont plus faiblement liés, et associés à des aérosols fins en raison souvent de la haute température des processus de combustion à l'origine de leurs émissions (Jickells *et al.*, 2016).

La Figure 4.20 présente l'évolution de la solubilité des éléments en fonction du cumul de précipitation au cours des pluies. J'ai présenté séparément les solubilités élémentaires des dépôts des pluies R1 à R4 « anthropiques » (Figure 4.20 a), R7 et R8 « anthropiques + minérales » (Figure 4.20 b) et R5 et R6 « sahariennes » (Figure 4.20 c), respectant l'évolution décroissante des EF entre ses trois types de pluies. Ca, Na, Cl et S sont majoritairement dans la phase dissoute (> 80 %), quel que soit l'évènement considéré (Figure 4.20 a, b). La solubilité de ces composés s'explique par leur origine majoritairement marine ou anthropique (*e.g.*, Colin *et al.*, 1990). On remarque néanmoins une solubilité de Na et de Ca moins importante pour les pluies « sahariennes » et « anthropiques et minérales » R5 à R8 en raison d'une contribution plus importante de leur source crustale (EF crustal plus faible pour ces évènements, Tableau 4.3). Cependant, leur solubilité augmente au fur et à mesure de l'avancée de la pluie (*e.g.*, 63 à 85 % au cours de R5).

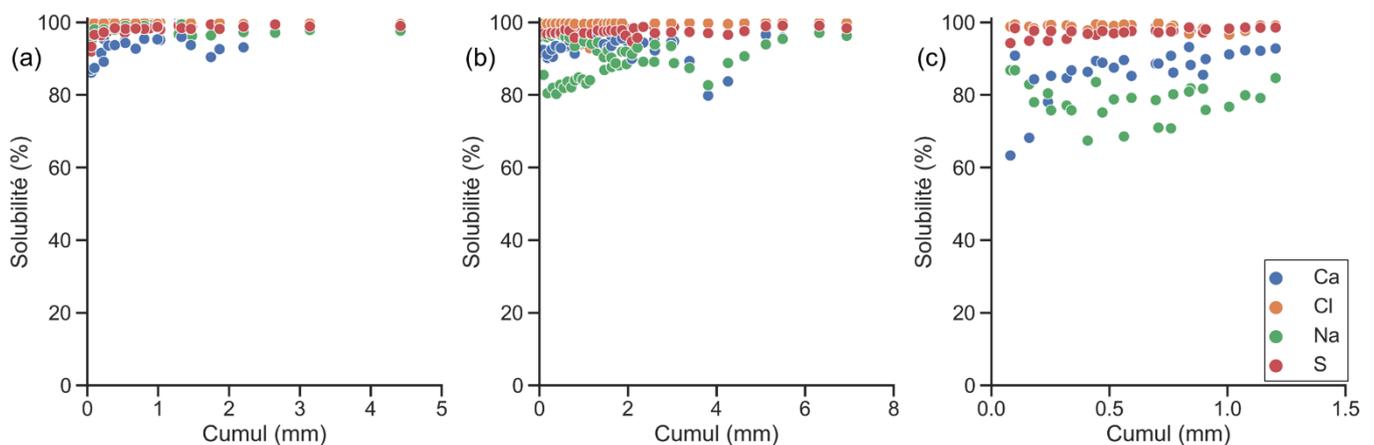


Figure 4.20. Évolution de la solubilité (%) du calcium, du chlore, du sodium et du soufre en fonction du cumul de précipitation (en mm) pour (a) R1 à R4 « anthropiques », (b) R7 et R8 « anthropiques et minérales » et (c) R5 et R6 « sahariennes ».

Al, Cr, Fe, Si ainsi que Ti sont majoritairement dans la phase particulaire, quel que soit l'évènement considéré (Figure 4.21). Cela s'explique par leur origine principalement crustale avec des EF proches de 1 pour les pluies R5 à R8 (Tableau 4.3). On remarque une solubilité légèrement plus importante pour ces éléments pour les pluies R1 à R4 (Figure 4.21 a), pour lesquels les EF étaient légèrement plus élevés. Néanmoins, la solubilité de ces éléments augmente légèrement à mesure de

l'avancement de la pluie, avec par exemple une augmentation de la solubilité de Fe, de 0,4 à 2.1 % (pendant R8) et de 2,1 à 10 % (pendant R1).

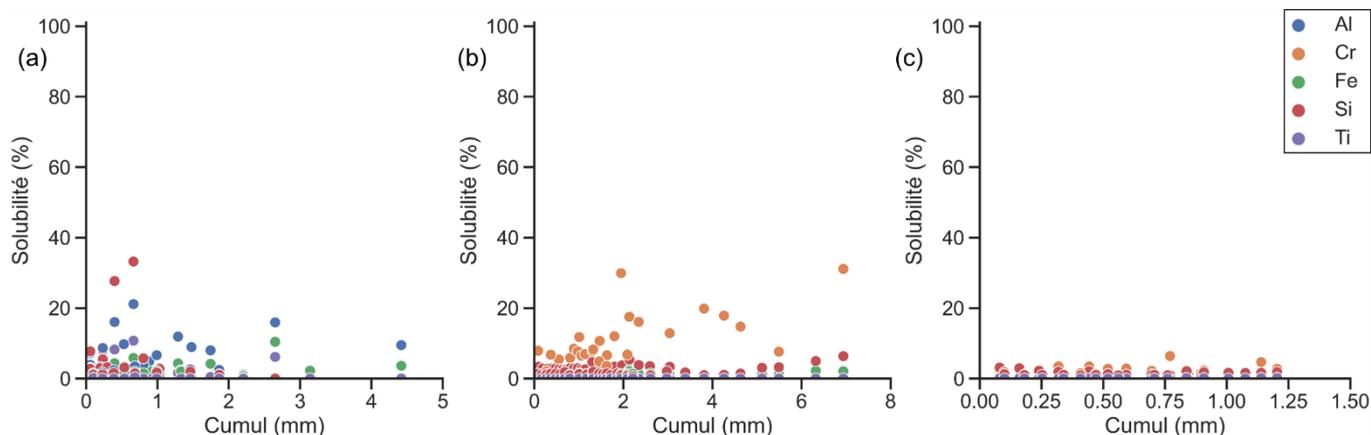


Figure 4.21. Évolution de la solubilité (%) de l'aluminium, du chrome, du fer, du silicium et du titane en fonction du cumul de précipitation (en mm) pour (a) R1 à R4 « anthropiques », (b) R7 et R8 « anthropiques et minérales » et (c) R5 et R6 « sahariennes ».

Les autres éléments (Ba, K, Mg, Mn, P, Sr et Zn) sont partagés dans les phases dissoute et particulaire. Ces éléments ont différentes origines, pouvant être crustale, marine ou bien anthropiques. Sur Figure 4.22 les pluies « sahariennes » R5 et R6, majoritairement influencées par l'intrusion de poussières minérales (EF proche de 1), comportent des solubilités inférieures à celles de R1 à R4 (EF > 10), principalement anthropiques, et dans une moindre mesure, inférieures à la solubilité des pluies R7 et R8 qui sont influencés par des aérosols anthropiques et des poussières minérales, mais à une plus faible teneur (EF > 1). Néanmoins, on peut remarquer une tendance croissante de la solubilité au fur et à mesure de l'avancée de la pluie, quel que soit l'évènement considéré (Figure 4.22).

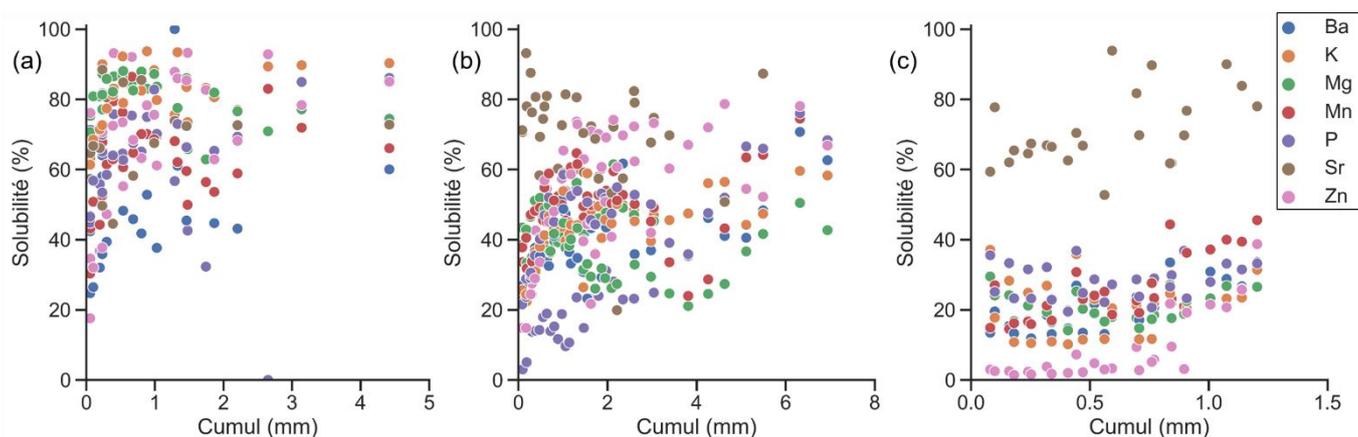


Figure 4.22. Évolution de la solubilité (%) du baryum, du potassium, du magnésium, du phosphore, du manganèse, du zinc et du strontium en fonction du cumul de précipitation (en mm) pour (a) R1 à R4 « anthropiques », (b) R7 et R8 « anthropiques et minérales » et (c) R5 et R6 « sahariennes ».

J'ai alors essayé de déterminer quel(s) paramètre(s) pouvai(en)t expliquer l'évolution de cette solubilité. La Figure 4.23 illustre l'évolution de la solubilité de K, de Mg et de P en fonction du facteur d'enrichissement (EF). On remarque que les plus grandes solubilités pour P, K et Mg sont observées lorsque les EF sont les plus importants. Ceci est aussi vrai pour les autres éléments présents sur la Figure 4.23, hormis Sr. K a des solubilités qui deviennent supérieures à 80 % lorsqu'EF est supérieur à 3, tandis que Mg présentent des solubilités très variables (de 20 à 80 %) pour des EF variant entre 1 et 1,5. L'origine des espèces est donc un facteur pouvant expliquer certaines variations de solubilité observée, mais pas pour toutes les espèces.

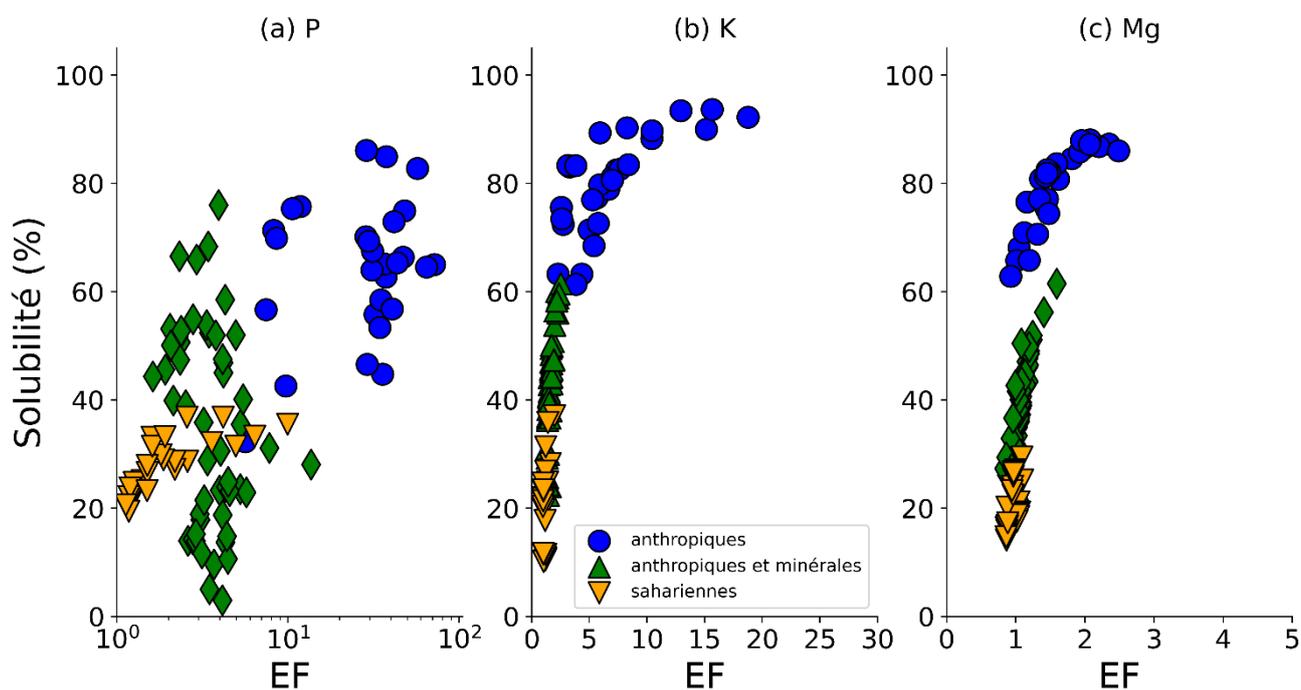


Figure 4.23. Évolution de la solubilité (%) du phosphore, du potassium et du magnésium en fonction du facteur d'enrichissement pour les « pluies anthropiques » en bleu, les « pluies anthropiques et minérales » en vert et les « pluies sahariennes » en orange.

Je me suis intéressé au lien entre solubilité et pH au cours des pluies collectées. En effet, le pH peut par exemple contrôler des équilibres d'adsorption-désorption d'espèces dissoutes sur les particules dans la phase particulaire (e.g., Losno *et al.*, 1988; Colin *et al.*, 1990). Pour nos cas d'étude, on observe des pH compris entre 4,9 et 7,0 pour les « pluies anthropiques », entre 6,4 et 7,4 pour les « pluies anthropiques et minérales » et enfin entre 7,2 et 8,4 pour les « pluies sahariennes ». Au fur et à mesure de l'avancée de la pluie, les éléments comme Ca^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} et K^+ sont progressivement lessivés, parfois plus rapidement que les composés acides SO_4^{2-} et NO_3^- . Le facteur neutralisant de ces composés décroît alors, et cela a pour conséquence de diminuer le pH au cours de la pluie. Les phénomènes d'adsorption-désorption sont bien documentés pour certains éléments comme le zinc, le plomb et le cuivre (e.g., Losno *et al.*, 1988; Lim *et al.*, 1994). La Figure 4.24 illustre

l'évolution de la solubilité du zinc en fonction du pH à partir des pluies étudiées dans le cadre de ma thèse et des études publiées (Losno *et al.*, 1988 ; Lim *et al.*, 1994 ; Cheng *et al.*, 1994). La compilation de toutes ces données permet de balayer une gamme de pH acides à basiques, allant de moins de 4 à plus de 8, et d'identifier le saut de pH entre une solubilité importante (>80 %) pour des pH < 6, et très faible (<10 %) pour des pH > 7. D'autres éléments, P, K, Mg et Mn (Annexe H) présentent des profils d'évolution de solubilité avec le pH des sauts de solubilité pour ces gammes de pH, mais moins marquée que pour Zn.

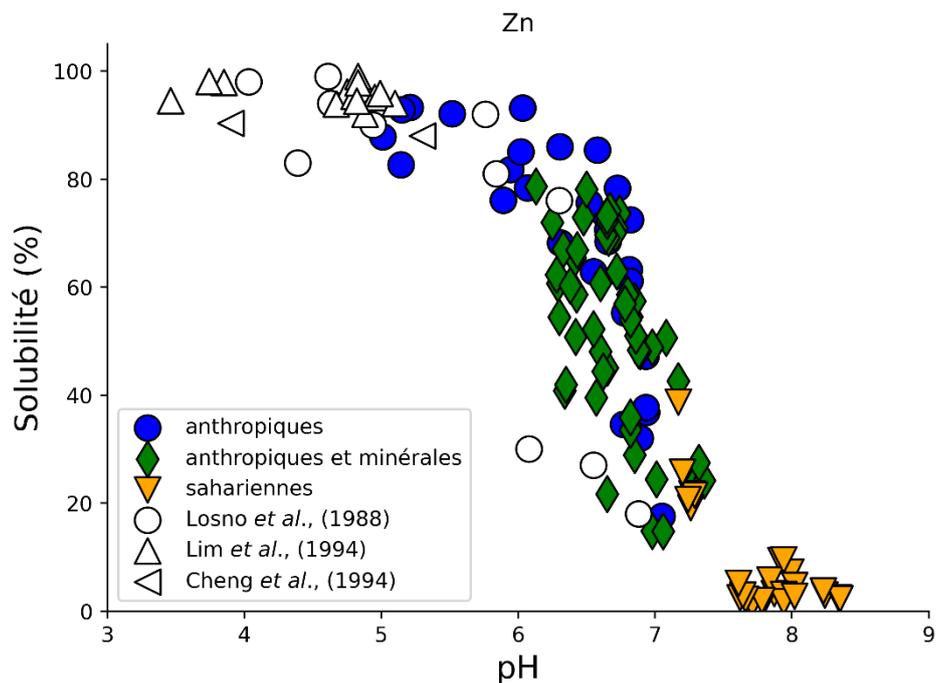


Figure 4.24. Évolution de la solubilité (%) du zinc en fonction du pH de la pluie pour les données acquises dans ce travail, et les données de Losno *et al.* (1988), Lim *et al.* (1994) et Cheng *et al.* (1994).

Pour les autres éléments ne présentant pas d'évolution de la solubilité en fonction d'EF ou du pH, d'autres pistes d'explication sont à chercher. et notamment la solubilité des éléments augmentant avec le cumul de précipitation (Figure 4.20, Figure 4.21 et Figure 4.22). Une contribution croissante du mécanisme de *rainout* par rapport au *washout*, à mesure que la pluie progresse, pourrait entraîner une augmentation de composés solubles dans les dépôts en fin de pluie. La solubilité peut en effet être modifiée du fait de processus physico-chimiques ayant lieu dans le nuage (Desboeufs *et al.*, 2001 ; Deguillaume *et al.*, 2005).

4.6. Détermination des contributions washout et rainout

Dans cette dernière section, je me suis intéressé à la détermination du poids relatif des mécanismes de *rainout* et *washout* grâce au suivi de l'évolution des dépôts au cours des pluies par collecte séquentielle. La détermination de la contribution du mécanisme de *rainout* au dépôt humide mesuré est déterminée à partir des concentrations de composés chimiques en fin de pluie, période pour laquelle la contribution du *washout* est considérée comme minoritaire (e.g., Aikawa et Hiraki, 2009). On détermine la concentration de composés chimiques expliquée par les mécanismes de *rainout*, $C_{rainout}$, en utilisant les VWM des fractions de fin de pluie, lorsqu'un plateau de concentration est atteint. Il est possible de calculer le flux de dépôt humide de l'espèce chimique considérée dû au mécanisme de *rainout* ($F_{rainout}$, $\mu\text{g m}^{-2}$) ; où P_{tot} représente le cumul total de précipitation de l'évènement (Équation 4.3).

$$F_{rainout} (\mu\text{g m}^{-2}) = C_{rainout} \times P_{tot} \quad \text{Équation 4.3}$$

$$F_{humide} = \sum_i^n p_i \cdot C_i \quad \text{Équation 4.4}$$

L'équation 4.4 permet de calculer le flux de dépôt humide pour l'évènement pluvieux, où p_i et C_i sont respectivement le cumul de précipitation et la concentration pour l'échantillon i de l'évènement composé de n échantillons. On peut dès lors calculer la contribution du mécanisme de *rainout* au dépôt humide, $\text{Contribution}_{rainout}$, en utilisant l'équation 4.5.

$$\text{Contribution}_{rainout} = F_{rainout} / F_{humide} \quad \text{Équation 4.5}$$

Le calcul de $C_{rainout}$ requiert d'être dans des situations où les concentrations obtenues en fin d'évènement peuvent être considérées comme représentatives des concentrations initiales des gouttelettes au sein du nuage. Afin de m'en assurer, je me suis focalisé sur les pluies pour lesquelles les mesures indiquaient un lessivage de la colonne atmosphérique et de ce fait une contribution du *rainout* majoritaire en fin d'évènement. Pour cela je me suis appuyé sur 1) la diminution des concentrations mesurées dans les précipitations, traduisant une évolution de la contribution du mécanisme de *washout* ; 2) la diminution des concentrations atmosphériques, suggérant un lessivage progressif de la colonne d'air sous le nuage ; et 3) des concentrations stables en fin d'évènement, traduisant un état d'équilibre entre les contributions de *rainout* et de *washout*. Sur la base de ces critères, j'ai sélectionné R1, R2, R4 et R8 pour discuter les contributions du *rainout* et du *washout*. Les valeurs de $C_{rainout}$, $F_{rainout}$ et $\text{Contribution}_{rainout}$ qui m'ont permis de calculer la proportion du *rainout* pour chaque espèce présente dans les pluies sélectionnées sont présentées dans le Tableau 4.5.

En moyenne, la contribution du mécanisme de washout de 56 ± 15 % pour R1, 58 ± 16 % pour R2, 75 ± 14 % pour R4 et 35 ± 10 % pour R8.

Pour les événements anthropiques R1, R2 et R4, les éléments d'origine crustale se trouvant dans la fraction grossière des aérosols (Al, Si, Fe, Ti, Ca, Mg, Sr) sont déposés majoritairement via le mécanisme de *washout*. Ceci est en accord avec de précédentes études *in situ* ayant déterminé des contributions du mécanisme de *washout* du calcium entre 52 et 99 % en milieu urbain (Ge *et al.*, 2016 ; Karşı *et al.*, 2018 ; Ge *et al.*, 2021 ; Berberler *et al.*, 2022) (Tableau 4.6). Le manganèse et l'ammonium sont également principalement déposés par le mécanisme de *washout* (55 – 87 %). Des études en milieu urbain sur l'ammonium ont trouvé des valeurs comprises entre 60 et 99 % en Autriche et en Turquie, et entre 47 et 84 % en Chine (Xu *et al.*, 2017 ; Karşı *et al.*, 2018 ; Ge *et al.*, 2021 ; Ge *et al.*, 2021 ; Monteiro *et al.*, 2021 ; Berberler *et al.*, 2022). Le manganèse et l'ammonium sont également principalement déposés par le mécanisme de *washout* (55 – 87 %). Des études en milieu urbain sur l'ammonium ont trouvé des valeurs comprises entre 60 et 99 % en Autriche et en Turquie, et entre 47 et 84 % en Chine (Xu *et al.*, 2017 ; Karşı *et al.*, 2018 ; Ge *et al.*, 2021 ; Ge *et al.*, 2021 ; Monteiro *et al.*, 2021 ; Berberler *et al.*, 2022). Néanmoins, le mécanisme de *rainout* apparaît comme majoritaire dans le dépôt humide pour peu d'espèces mesurées dans les échantillons des pluies anthropiques. Pour l'évènement R1, les sulfates non marins, le zinc, le potassium et le plomb sont marqués par une contribution du mécanisme de *rainout* majoritaire (59 – 82 %) dans le dépôt humide, pour la pluie R2, il s'agit des nitrates, du chrome, du vanadium, du sodium et des chlorures (55 – 71 %) et enfin le vanadium pour R4 (59 %). Les contributions de *washout* pour les nitrates et les sulfates non marins varient selon les événements entre 45 et 73 % pour les nitrates et entre 36 et 76 % pour les sulfates non marins. Dans la littérature, on retrouve de fortes variations pour la contribution du mécanisme de *washout* des sulfates et des nitrates en milieu urbain avec des valeurs comprises entre 50 à 98 % (Ge *et al.*, 2016 ; Xu *et al.*, 2017 ; Karşı *et al.*, 2018 ; Ge *et al.*, 2021 ; Monteiro *et al.*, 2021 ; Berberler *et al.*, 2022), voire 16 % pour les sulfates (Aikawa *et al.*, 2014).

Contrairement aux événements anthropiques (R1, R2 et R4), les éléments d'origine crustale présents dans la pluie R8 (« minérale & anthropique »), sont principalement déposés via le mécanisme de *rainout* (57 – 70 %). Ceci s'explique par la présence de poussières minérales transportées sur de longue distance et déposées au cours de la pluie R8. D'une manière générale, tous les éléments de R8 sont principalement déposés via le mécanisme de *rainout* (57 – 75 %), à l'exception du vanadium (37 %), du chlore (49 %) et du sodium (42 %). La contribution relative du *rainout* des nitrates (57 %) et des sulfates non marins (60 %), est du même ordre de grandeur que pour les pluies anthropiques en raison de l'influence locale, propre au site récepteur, de ces espèces et que l'on retrouve aussi pour R8.

Tableau 4.5. Concentrations initiales des gouttelettes au sein du nuage ($C_{rainout}$), flux de dépôt humide dû au mécanisme de *rainout* ($F_{rainout}$) et contributions du *rainout* (R, %) au dépôt des espèces pour R1, R2, R4 et R8. Les valeurs en gras soulignent une contribution de *rainout* majoritaire.

Espèce chimique	R1			R2			R4			R8		
	$C_{rainout}$ (ppb)	$F_{rainout}$ ($\mu\text{g m}^{-2}$)	R (%)	$C_{rainout}$ (ppb)	$F_{rainout}$ ($\mu\text{g m}^{-2}$)	R (%)	$C_{rainout}$ (ppb)	$F_{rainout}$ ($\mu\text{g m}^{-2}$)	R (%)	$C_{rainout}$ (ppb)	$F_{rainout}$ ($\mu\text{g m}^{-2}$)	R (%)
nss SO₄²⁻	280	742	64	259	344	48	109	480	24	172	1 196	60
NO₃⁻	470	1 247	35	1 147	1 527	55	211	931	27	280	1 941	57
NH₄⁺	274	726	45	645	859	40	235	1 038	24	271	1 877	65
Cl⁻	66,3	176	37	220	293	65	42,2	186	18	79,8	554	49
Na⁺	26,7	70,7	35	135	180	71	24,4	108	16	43,1	299	42
Fe	22,0	58,3	37	55,0	73,2	48	14,3	63,3	26	132	916	70
Al	17,1	45,2	44	11,1	14,8	38	6,8	29,8	20	118	818	62
Ba	0,6	1,6	37	1,6	2,1	50	0,33	1,8	26	2,00	13,9	68
Ca	70,2	186	21	147	195	35	41,6	184	16	334	2 318	64
K	28,3	75,0	67	50,9	67,8	41	20,5	90,4	26	72,4	503	70
Zn	4,5	12,0	59	3,3	4,4	33	0,99	4,4	18	2,78	19,3	67
Mn	0,6	1,7	36	1,3	1,8	41	0,38	1,7	19	2,69	18,7	71
Si	63,1	167	48	42,4	56,4	31	25,6	113	18	336	2 331	61
Ti	1,5	3,9	42	1,9	2,5	29	0,91	4,0	17	12,4	85,9	69
Mg	7,1	18,9	33	8,9	11,9	33	4,8	21,2	18	35,7	248	57
V	0,06	0,2	37	0,52	0,27	68	0,41	0,45	59	0,57	3,94	37
Cr	0,1	0,3	44	0,38	0,51	67	0,07	0,30	30	0,49	3,39	75
Sr	0,2	0,6	21	0,48	0,64	33	0,13	0,59	15	1,2	8,33	60
Pb	0,1	0,3	82	0,17	0,22	37	0,05	0,24	18	0,27	1,86	71

La tendance générale est que le mécanisme de *washout* est majoritaire dans le dépôt humide pour les événements anthropiques (R1, R2 et R4) tandis que le mécanisme de *rainout* prédomine dans le dépôt humide pour l'évènement anthropique et minéral (R8). Néanmoins, les contributions relatives des mécanismes de dépôts sont différentes à la fois d'une pluie à l'autre, mais aussi d'une espèce chimique à une autre. On retrouve tout de même des valeurs similaires à ce qui a été précédemment observé dans des milieux urbains à partir de collecte séquentielle (Tableau 4.6).

Tableau 4.6. Comparaison des contributions des processus de *washout* et de *rainout* au dépôt humide de sulfates, nitrates, d'ammonium et de calcium observés avec ceux reportés dans la littérature.

Référence	Période	Pays	Environnement	N	SO ₄ ²⁻		NO ₃ ⁻		NH ₄ ⁺		Ca ²⁺	
					<i>Washout</i>	<i>Rainout</i>	<i>Washout</i>	<i>Rainout</i>	<i>Washout</i>	<i>Rainout</i>	<i>Washout</i>	<i>Rainout</i>
Observations issues de la littérature												
(Chatterjee <i>et al.</i> , 2010)	2006 – 2008	Inde, Gadanki	Rural	1	81	19	–	–	83	17	–	–
(Aikawa <i>et al.</i> , 2014)	2007	Japon, Tamba	Rural	–	49	51	65	35	–	–	–	–
(Ge <i>et al.</i> , 2016)	2009	Chine, Lvshun & Langtou	Rural	57	56	44	50	50	46	54	66	34
(Aikawa & Hiraki, 2009)	2007	Japon, Toyo-oka	Suburbain	152	55	45	66	34	–	–	–	–
(Aikawa <i>et al.</i> , 2014)	2007-2008	Japon, Toyo-oka	Suburbain	–	56	44	60	40	–	–	–	–
(Ge <i>et al.</i> , 2016)	2009	Chine, Heishijiao	Suburbain	32	65	35	70	30	75	25	78	22
(Aikawa <i>et al.</i> , 2014)	2007	Japon, Kobe	Urbain	–	16	84	74	26	–	–	–	–
(Ge <i>et al.</i> , 2016)	2009	Chine, Ganjinzi & Jiancezha	Urbain	46	88	12	92	8	84	16	88	12
(Xu <i>et al.</i> , 2017)	2016	Chine, Beijing	Urbain	12	56	44	61	39	47	53	–	–
(Karşı <i>et al.</i> , 2018) ^a	2014	Turquie, Bolu	Urbain	4	70–90	10–30	60–90	10–40	60–95	5–40	80–95	5–20
(Ge <i>et al.</i> , 2021)	2014 – 2017	Chine, Beijing	Urbain	69	50	50	59	41	65	35	52	48
(Monteiro <i>et al.</i> , 2021)	2019	Autriche, Vienne	Urbain	61	–	–	59	41	65	35	–	–
(Berberler <i>et al.</i> , 2022)	2019 – 2020	Turquie, Bartin	Urbain	8	69–98	2–31	67–98	2–33	65–99,9	0,1–35	82–99	1–18
Travaux de thèse												
R1	Juillet 2021	France, Créteil	Urbain	1	36	64	65	35	55	45	79	21
R2	Février 2022	France, Créteil	Urbain	1	52	48	45	55	60	40	65	35
R4	Mars 2022	France, Créteil	Urbain	1	76	24	73	27	76	24	84	16
R8	Avril 2022	France, Créteil	Urbain	1	40	60	43	57	35	65	36	64

Sur la base des 4 événements pour lesquels les contributions des mécanismes de *rainout* et de *washout* dans le dépôt humide ont été calculées, nous ne pouvons pas conclure sur des facteurs d'influences des relatives contributions du *washout* et du *rainout* (Tableau 4.1 et Tableau 4.5). En effet, on ne remarque pas de diminution des contributions moyennes du *washout* avec l'augmentation du cumul de précipitation, illustrée par la Figure 4.25. Ce résultat est en contradiction avec la littérature (Ge *et al.*, 2021). Cela peut s'expliquer par le fait que les pluies échantillonnées sont caractérisées par des paramètres de précipitations (*e.g.*, quantité et intensité de précipitations, taille de gouttes) et de dynamique atmosphérique différentes (*e.g.*, hauteur de la couche atmosphérique lessivée).

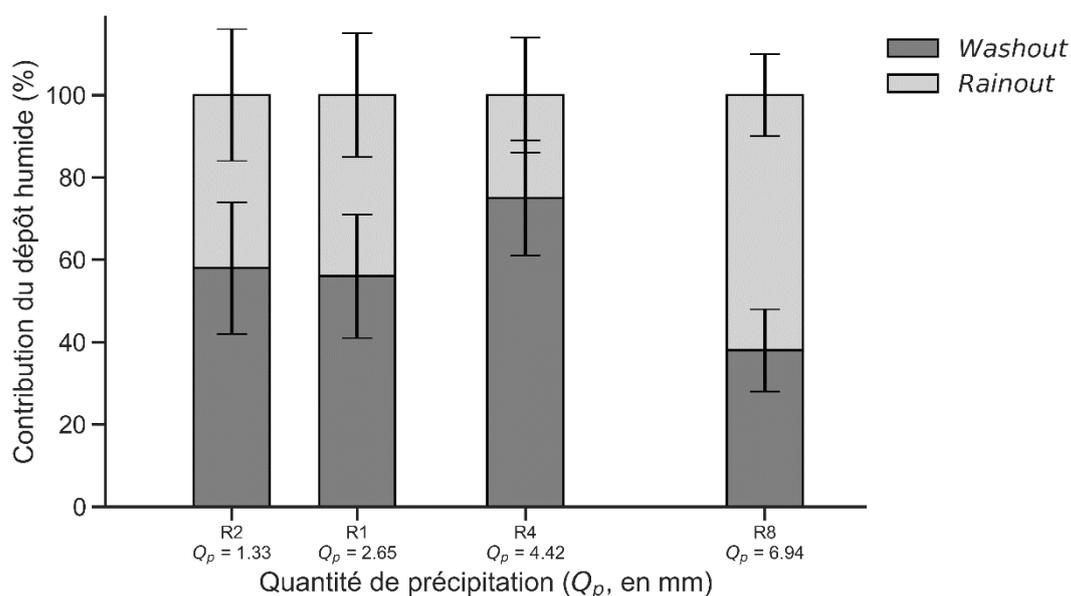


Figure 4.25. Contributions moyennes (%) des mécanismes de au dépôt humide des événements R1, R2, R4 et R8 en fonction de la quantité de précipitation (Q_p , en mm). Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type autour des contributions du washout et du rainout.

L'altitude de la base du nuage est utilisée comme un proxy de la hauteur de la couche atmosphérique lessivée. Les événements R2, R4 et R8 sont marqués par des altitudes de nuage qui diffèrent, comprises entre 500 et 2000 m. En revanche, on n'observe pas d'augmentation de la contribution du *washout* avec l'altitude des nuages pour ces quatre cas d'étude comme cela a été précédemment remarqué à partir d'études de sensibilités par des outils numériques (Migliavacca *et al.*, 2010 ; Wiegand *et al.*, 2011 ; Kim *et al.*, 2021). Cette dépendance s'expliquerait par le fait que plus l'altitude du nuage est haute, plus le volume d'air balayé par les gouttes est élevé, et donc la quantité d'aérosols rencontrés par les gouttelettes précipitant est plus importante (à concentration égale et homogène sur la colonne). Il se pourrait que les poussières minérales aient été intégrées dans le nuage au cours de leur transport. Ceci permet d'expliquer la prédominance du mécanisme de *rainout* dans le dépôt humide de cet événement (R8).

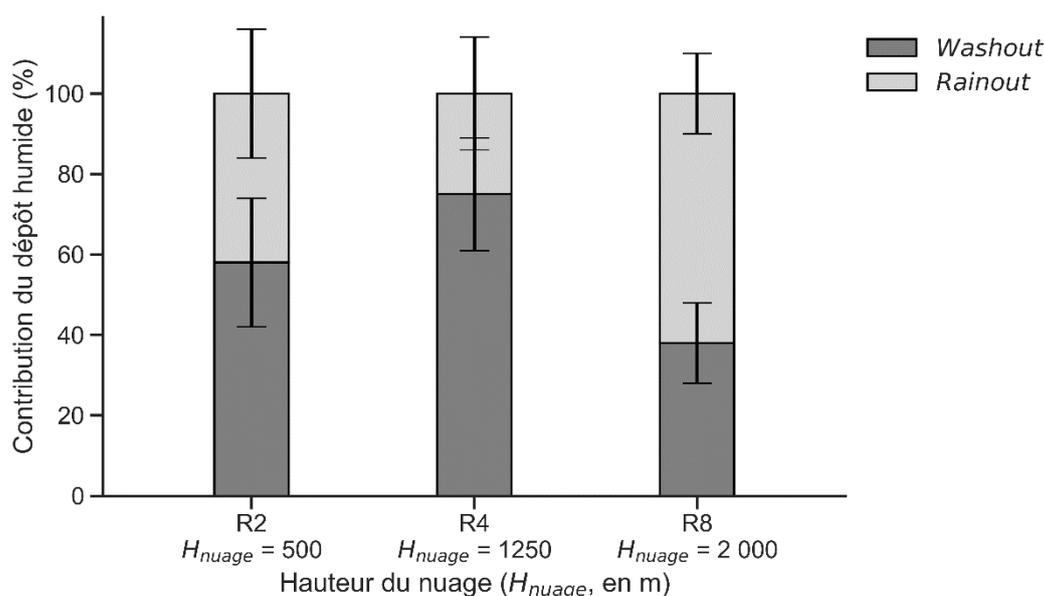


Figure 4.26. Contributions moyennes (%) des mécanismes de *washout* et *rainout* au dépôt humide des événements R2, R4 et R8 en fonction de la hauteur de la base du nuage (H_{nuage} , en m). Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type des contributions de l'évènement

Ce travail, à partir d'observations *in situ*, a permis de documenter de nouveaux cas d'études afin de renseigner les contributions des mécanismes de *washout* et de *rainout* dans le dépôt humide. Les résultats montrent que les contributions des mécanismes de lessivage sont autant variables d'une espèce chimique à une autre qu'une pluie à une autre. Néanmoins, certaines espèces (crustale notamment, et donc majoritairement dans la fraction grossière de l'aérosol) sont lessivées majoritairement par le mécanisme de *washout* pour les événements anthropiques R1, R2 et R4 tandis que ces dernières sont principalement déposées par le mécanisme de *rainout* pour l'évènement de transport longue distance de poussières minérales R8 (minérale & anthropique). Le peu de cas d'étude ne nous permet pas de faire de généralités. Afin d'aller plus loin dans l'étude des facteurs influençant les contributions du *rainout* et du *washout* dans le dépôt humide, il est nécessaire de multiplier les cas d'étude et d'accumuler plus d'observations *in situ*.

4.7. Apport de la collecte séquentielle et des mesures colocalisées

La stratégie de collecte mise en place a permis d'obtenir un jeu de données complet pour décrire l'évolution intraévènementielle des concentrations dans les retombées humides. Les protocoles de nettoyage et les méthodes analytiques détaillées en Section 2.4 permettent de documenter l'évolution des concentrations d'éléments trace au cours de précipitation marquée par de faibles niveaux de pollution atmosphérique.

Les pluies collectées illustrent des situations contrastées en termes de conditions météorologiques (cumul et intensité de précipitations), dynamiques atmosphériques (hauteur de la base nuageuse entre 200 et 2 500 m) ainsi que des concentrations atmosphériques en PM_{10} variées allant de 10 à plus de $60 \mu\text{g m}^{-3}$ et marquées par l'environnement urbain du site d'étude, mais aussi par des intrusions de poussières minérales en provenance du Sahara. 3 catégories d'évènements ont ainsi été faites en fonction de la provenance des aérosols retrouvés dans la pluie : « pluies anthropiques » (R1 à R4), « pluies anthropiques et minérales » (R7 et R8) et « pluies sahariennes » (R5 et R6).

Les résultats permettent d'illustrer la variabilité tant au niveau des concentrations massiques que de la composition chimique des phases particulaire et dissoute. On observe ainsi pour les différentes pluies échantillonnées une diminution rapide des concentrations massiques au cours de l'avancée des précipitations. Les décroissances sont plus marquées pour la fraction particulaire (jusqu'à un facteur 50) que pour la fraction dissoute (jusqu'à un facteur 33), quel que soit l'évènement, le cumul ou bien l'intensité de précipitation. Le système de collecte a néanmoins permis d'observer des augmentations ponctuelles des concentrations d'espèces chimiques dans les pluies. Une des hypothèses présentées repose sur le fait que les gouttes, au cours de leur chute, puissent s'évaporer partiellement ou totalement et ainsi expliquer une concentration de l'air sous la base du nuage plus importante.

Les résultats montrent que des ratios de lessivage qui varient d'un facteur 2 à 17 au cours d'un même évènement. Une hypothèse repose sur la variation au cours de l'évènement des propriétés des précipitations comme la distribution granulométrique des gouttes ou bien de la hauteur de la couche nuageuse. La hauteur de la couche nuageuse varie peu, excepté pour R2 où la hauteur varie d'un facteur 3, tout comme le WR. En revanche, les plus grandes variations de WR sont observées pour les pluies avec les plus grandes variations de taille de gouttes (d'un facteur 10 à 37). L'évolution de la granulométrie des gouttes ainsi que de la hauteur de la couche nuageuse sont ainsi autant de paramètres à étudier afin de mieux comprendre les différences observées entre les cas d'études.

La collecte séquentielle a permis de mettre en exergue l'évolution de la solubilité des éléments au cours de la pluie. Les espèces présentes dans les phases dissoute et particulaire voient leur solubilité augmenter à mesure de l'avancée des précipitations. Cet effet est plus marqué pour les événements influencés principalement par les aérosols anthropiques que par ceux contrôlés par l'intrusion de poussières minérales. La multitude d'échantillons a permis de bien voir l'évolution de la solubilité en fonction du pH pour certains éléments traces comme Zn, qui par exemple a une solubilité importante (>80 %) pour des pH < 6 et très faible (<10 %) pour des pH > 7, mais aussi en fonction des EF pour des espèces majeures comme Mg ou K.

Le prélèvement de certaines pluies a donné matière à estimer les contributions des mécanismes de *rainout* et de *washout*. Les résultats montrent une contribution non négligeable des deux mécanismes selon les pluies, avec une contribution moyenne du mécanisme de *washout* majoritaire pour R1, R2 et R4, comprise entre 56 et 75 %. L'évènement R8, marqué par le transport longue distance de poussières minérales, présente quant à lui une contribution majoritaire du mécanisme de *rainout* (65 %). On peut donc avoir des situations contrastées sur un même site d'étude. Les données complémentaires sur l'altitude de la base du nuage et les caractéristiques de précipitations n'ont pas permis d'identifier de paramètres d'influences marqués. Les éléments d'origine crustale se trouvant dans la fraction grossière des aérosols (Al, Si, Fe, Ti, Ca, Mg, Sr), sont principalement lessivés par le mécanisme de *washout* (52 – 84 %) pour les événements anthropiques R1, R2 et R4, et principalement par le mécanisme de *rainout* pour l'évènement R8 (57 – 70 %). Néanmoins, les contributions relatives du mécanisme de *washout* pour NO_3^- (45 – 73 %) et SO_4^{2-} (36 – 76 %), varient sur les mêmes ordres de grandeur quelle que soit la catégorie de pluie (anthropique vs minérale & anthropique).

Conclusion générale et perspectives

Dans le cadre de mon travail de thèse, je me suis intéressé aux aérosols atmosphériques et à leur transfert de l'atmosphère vers les surfaces terrestres par les précipitations. Le dépôt humide est constitué de deux principaux mécanismes : le *rainout* et le *washout*. Le *rainout* correspond au piégeage des particules par les gouttelettes au sein du nuage tandis que le *washout* correspond à la capture des particules présentes dans la colonne atmosphérique sous le nuage par les gouttelettes lors de leur chute. Lorsque l'on s'intéresse à la distribution spatiale et temporelle des dépôts des aérosols atmosphériques, on note une très grande variabilité de leurs concentrations massiques, mais aussi de leurs compositions chimiques. Cela s'explique par la multitude des sources, des émissions et des processus de dispersion atmosphérique et de leur variabilité respective, ainsi que des processus de dépôt atmosphériques, par exemple la contribution relative du dépôt sec et du dépôt humide.

Le dépôt humide des aérosols constitue une des phases terminales du cycle des aérosols. Ce dernier permet le transfert de nutriments et de polluants depuis l'atmosphère vers les surfaces continentales et océaniques et peut ainsi avoir un impact sur les écosystèmes. L'étude du dépôt humide peut permettre de mieux comprendre les processus rentrant en jeu dans les mécanismes de transfert de particules depuis les nuages vers les pluies en amont des précipitations ainsi que de la collecte des particules contenues dans la colonne atmosphérique sous les nuages lors des précipitations. La composition chimique des retombées humides peut également servir à retracer les sources et la provenance des aérosols déposés. De plus, la signature chimique des dépôts humides permet d'avoir une information sur les processus atmosphériques qui ont eu lieu au cours du transport, comme l'incorporation de particules dans le nuage, la formation de composés secondaires à partir de gaz précurseurs ou bien encore des effets de vieillissement de l'aérosol.

Les processus pilotant les dépôts humides ont été théorisés et documentés notamment depuis le milieu des années 70. Ils sont aujourd'hui assez bien connus, sont multiples et font appel à de nombreux facteurs et paramètres aussi bien sur les aérosols que sur les pluies qu'il faut pouvoir documenter. En effet, l'étude des mécanismes de lessivages dans- et sous- le nuage a mis en avant la nécessité de documenter de manière conjointe des paramètres à la fois liés aux aérosols dans l'atmosphère et dans les dépôts, mais aussi liés aux précipitations, à savoir leurs concentrations ou intensités, leur distribution en taille et leur composition. L'acquisition de telles mesures de manière simultanée reste un véritable défi nécessitant de mettre en place des stratégies d'études dédiées.

La stratégie générale que j'ai suivie repose sur l'observation des dépôts humides sur différentes échelles de temps. Elle repose aussi sur leur observation dans des environnements marqués en termes de charge et de composition en aérosols, mais aussi de dynamiques atmosphériques et de

précipitations. Le fait de combiner des mesures à la fois sur la composition de l'atmosphère et sur la composition des dépôts humides me paraît pertinent pour 1) expliquer les phénomènes impliqués dans les dépôts et 2) identifier la nature des dépôts (intensité, composition et source et provenance). Cela passe par la documentation la plus exhaustive possible de différents paramètres (aérosols, dynamique, pluie, dépôt) sur les mêmes périodes de temps, ce qui est néanmoins complexe à mettre en œuvre.

Le Sahel est une région d'intérêt majeur pour l'étude des particules minérales tant d'un point de vue des processus : émissions locales, advection d'aérosol longue distance, dépôts, qu'en termes de dynamiques atmosphériques. Il s'agit également d'une zone critique pour étudier les bilans nutritifs des sols, déplétion vs apports par les retombées atmosphériques, et les impacts sanitaires pour les populations vivant en région sahélienne.

Les milieux urbains sont aussi des zones où l'étude des aérosols doit être menée de leurs émissions à leurs dépôts, notamment pour les problématiques liées au rôle de ces composés sur la qualité de l'air et l'impact sanitaire sur les populations. Ce type d'environnement est caractérisé par un mélange d'aérosols émis localement et/ou transportés à plus ou moins longue distance.

L'observation des dépôts humides est le point central de mon travail de thèse. J'ai choisi de travailler à partir de jeux de données déjà existants pour mener un premier travail sur les dépôts humides à partir de mesures acquises sur le long terme en région sahélienne, fortement dominée par la présence de poussières minérales. J'ai également choisi de travailler au développement d'un système de collecte séquentielle et à la mise en place d'une stratégie de mesure *ad hoc* pour me permettre d'étudier l'évolution de la composition chimique de fractions successives de dépôts humides au cours d'évènements de pluie sur un site de mesures urbain en région parisienne.

Les deux volets de mon travail portent sur des questions distinctes et complémentaires de l'étude des dépôts humides.

Le premier volet s'est porté sur les dépôts humides au Sahel, Le Sahel est une région semi-aride où le lessivage des poussières minérales est un processus important concernant les retombées atmosphériques. Dans une région fortement marquée par la présence de nombreux systèmes convectifs contrôlant les quantités de précipitations annuelles, la question sur les liens entre dynamiques atmosphériques et dépôts s'est alors posée. La stratégie d'observation long-terme mise en place sur les stations du transect sahélien depuis la campagne AMMA et par le réseau INDAAF, avec une synergie autour de mesures atmosphériques et dynamiques, de concentrations et de dépôts d'aérosols, a permis de mettre au point une base de données unique. Ainsi, à partir de ce jeu de données sur deux stations de mesures à Banizoumbou (Niger) et à Cinzana (Mali) de 2007 et 2015 l'objectif était d'étudier les flux de dépôts humides associés à des dynamiques de *cold pools* et se

mettre dans des conditions permettant la détermination de paramètres intégrés comme le ratio de lessivage WR.

Une classification qui repose sur l'évolution de critère météorologique a été réalisée afin d'étudier les évènements pluvieux associés à des systèmes convectifs. Cette méthode a permis la détermination de 273 et 399 évènements pluvieux associés à des CP tandis que 89 et 121 évènements pluvieux n'étaient pas associés à des *cold pools* (NCP) à Banizoumbou et Cinzana, respectivement. Les évènements de CP sont responsables de la majorité des flux de dépôts humides mesurés sur les sites d'études, entre 66 et 81 % alors qu'ils représentent 91 à 93 % des précipitations mesurés. Les données acquises ont permis de discuter les liens entre dépôt, concentrations atmosphériques et conditions météorologiques dans une région où les dépôts sont majoritairement des dépôts humides, les concentrations atmosphériques sont pilotées par les poussières minérales et où les conditions météorologiques sont marquées par présence de systèmes convectifs contrôlant les quantités annuelles de précipitations. Cela a permis de définir une plage de valeurs de ratios de lessivage pour les poussières minérales (319 – 766) indépendant de la quantité de précipitation pour les évènements les plus convectifs sous un régime de fortes concentrations atmosphériques. Pour les autres évènements, les résultats suggèrent de prendre en compte la dilution puisqu'une seule valeur pour le WR des poussières minérales n'est pas suffisante.

Ce travail mené à partir de mesures sur de longues périodes pourrait être combiné aux mesures faites sur la chimie des dépôts atmosphériques également par le réseau INDAAF, afin de quantifier l'apport nutritif des retombées atmosphériques en région sahélienne en lien avec les différentes conditions de charge atmosphérique en poussières et typologies de précipitations.

Par ailleurs, il serait intéressant de réfléchir à une extension de ce type de travail sur les liens entre dépôt, concentrations atmosphériques et conditions météorologiques à d'autres régions d'études et à d'autres situations météorologiques et dynamiques. Les réseaux ACTRIS – FR et ACTRIS Europe pourraient être des cadres d'échanges pour tirer bénéfice des mesures atmosphériques existantes et les compléter pour améliorer nos connaissances des dépôts.

Le second axe s'est focalisé sur l'étude intraévènementielle des dépôts en milieu urbain pour diverses situations de pluie et de concentration et composition en aérosols. Que peut nous apprendre le suivi des dépôts au cours d'un évènement de pluie ? Pour y répondre, j'ai tout d'abord participé au développement d'un collecteur me permettant de collecter les dépôts humides en fractions successives au cours de la pluie afin d'analyser la composition ionique et élémentaire des phases dissoute et particulaire. La stratégie mise en place prévoit le déploiement de mesures colocalisées pour avoir de l'information à la fois sur les paramètres météorologiques (intensité, cumul et taille de gouttes), dynamiques (hauteur de la couche nuageuse) et sur les aérosols atmosphériques (composition et concentration massique).

Le calcul préliminaire de coefficient de lessivage en venant appliquer les formules théorisées de la littérature à une granulométrie de gouttes de pluie mesurée semble *a priori* limiter les disparités entre théorie et mesure. Cependant, ce résultat est à prendre avec des précautions, des tests de sensibilités sont encore à effectuer afin de choisir les meilleures paramétrisations.

Les 8 pluies collectées illustrent des situations contrastées en termes de conditions météorologiques (cumul et intensité de précipitations), dynamiques atmosphériques (hauteur de la base nuageuse) ainsi que des concentrations atmosphériques en PM₁₀ variées allant de 10 à plus de 60 µg m⁻³.

Ces collectes ont permis de suivre l'évolution des concentrations massiques totales d'une part, mais aussi de l'évolution des concentrations des espèces ioniques (PO₄³⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺) et élémentaires (Al, Ba, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si, Ti, Zn), présentes dans les phases dissoute et particulaire. L'analyse de la composition chimique moyenne a permis de dresser des signatures chimiques différentes pour trois groupes de pluies, un premier « pluies anthropiques » marqué par l'environnement urbain du site d'étude (R1 à R4), un deuxième « pluies anthropiques et minérales » influencée par des poussières minérales et le site urbain (R7 et R8) et enfin un troisième groupe « pluies sahariennes » avec des teneurs contrôlées par les intrusions de poussières en provenance du Sahara (R5 et R6). Ces dernières sont marquées par des concentrations massiques de la phase particulaire supérieure d'un à deux ordres de grandeur que les « pluies anthropiques ». Cependant, la contribution relative des espèces majeures de la phase particulaire, comme Al, Si et Fe est similaire, les trois composés représentant entre 73 et 85 %. Les résultats permettent d'illustrer la variabilité tant au niveau des concentrations massiques que de la composition chimique des fractions particulaire et dissoute. Les concentrations massiques observées en fin de pluie atteignent des valeurs constantes, quelle que soit la phase (dissoute ou particulaire). On retrouve des évolutions similaires dans les différentes phases bien que les décroissances soient plus marquées pour le particulaire.

Les mesures complémentaires ont permis de donner un caractère compréhensif à l'évolution de la composition chimique des dépôts. En effet, les diminutions d'intensités et de tailles de gouttes ont permis d'expliquer les augmentations ponctuelles de concentrations d'espèces chimiques présentes dans les précipitations au cours de l'avancée de la pluie. Une des hypothèses présentées repose sur le fait que les gouttes, au cours de leur chute, puissent s'évaporer partiellement ou totalement et ainsi expliquer une concentration de l'air sous la base du nuage plus importante. Afin de pouvoir confirmer cette hypothèse, il faudrait pouvoir mettre en place un système afin de renseigner l'évolution de la granulométrie des gouttes au cours de leur chute, ou *a minima* avoir une information sur l'évolution durant l'évènement de pluie sur la colonne atmosphérique de l'humidité relative avec l'altitude, ce qui serait un proxy de la capacité des gouttes à s'évaporer en cas d'humidité trop faible.

La collecte séquentielle a permis de mettre en exergue l'évolution de la solubilité des éléments au cours de la pluie. Les espèces présentes dans les phases dissoute et particulaire voient leur solubilité augmenter à mesure de l'avancée des précipitations, par exemple la solubilité du fer augmente de 2,1 à 10 % au cours de la pluie R1 tandis que celles de Ca et de Na augmentent de 63 à 85 % au cours de la pluie R5. Cet effet est plus marqué pour les « pluies anthropiques » que pour les « pluies sahariennes ». La multitude d'échantillons a permis de bien voir l'évolution de la solubilité en fonction des facteurs d'enrichissement et du pH pour certains éléments traces. Le phénomène d'adsorption-désorption semble tout indiqué pour certaines espèces comme Zn qui présente un saut de solubilité à un pH spécifique (entre 6 et 7), néanmoins, ce phénomène est moins marqué pour les autres espèces. Pour K et Mg, la solubilité présente une forte dépendance avec le facteur d'enrichissement, montrant ainsi l'importance de tracer la source des éléments. L'évolution de solubilité au cours d'un événement peut ainsi également être due à une évolution de la contribution des mécanismes de *rainout* au cours de la pluie en raison de l'impact des processus nuageux sur la solubilité. Un travail plus approfondi sur les données pourrait nous apporter plus d'éléments de réponses afin d'expliquer l'évolution de la solubilité observée au cours des événements, notamment par l'étude d'autres éléments présents dans les phases dissoute et particulaire (e.g., Fe). L'étude des rapports élémentaires et des sources sera réalisée. De plus, les acides organiques sont connus pour impacter la solubilité de certaines espèces. Par exemple, les acides organiques ont été analysés dans le cadre de cette étude par chromatographie ionique et pourraient permettre d'apporter un caractère compréhensif à ce sujet. Enfin, des données complémentaires, par exemple des modèles thermodynamiques permettant de prédire le pH des aérosols (e.g., Fountoukis & Nenes, 2007), pourraient être une source d'information supplémentaire afin de mieux comprendre l'évolution de la solubilité observée.

L'évolution des ratios de lessivage massique (WR) a pu être étudiée à partir des informations collectées sur les précipitations et les aérosols atmosphériques. Les résultats montrent que les WR varient autant au cours d'un même événement qu'entre les différents événements reportés dans la littérature. En effet, l'étude de l'évolution des WR au cours de la pluie montre que ces derniers varient au sein d'une même pluie d'un facteur 2 pour R3 (WR = 1 360 – 2 860) jusqu'à un facteur 17 pour R4 (WR = 220 – 3 800). Une hypothèse repose sur la variation au cours de l'événement des propriétés des précipitations comme la distribution granulométrique des gouttes ou bien de la hauteur de la couche nuageuse. La hauteur de la couche nuageuse varie peu, excepté pour l'événement R2 où la hauteur varie d'un facteur 3, tout comme le WR. En revanche, les plus grandes variations de WR sont observées pour les pluies avec les plus grandes variations de taille de gouttes.

Les contributions des mécanismes de *rainout* et de *washout* ont pu être estimées pour certaines pluies qui présentaient 1) des diminutions des concentrations atmosphériques d'aérosols, 2) des

diminutions des concentrations des espèces chimiques dans les dépôts et 3) l'atteinte d'un plateau constant de concentrations en fin d'évènement. À l'aide des données complémentaires, j'ai essayé de regarder comment évoluaient les contributions relatives des mécanismes en fonction des propriétés des cumuls de précipitations (mesures du disdromètre), et de la hauteur de la couche atmosphérique lessivée (observations du célomètre), sans trouver de lien pour les 4 cas d'étude. La contribution relative moyenne du mécanisme de *washout* est comprise entre 38 et 75 % pour les quatre cas d'études. Ainsi, nos résultats illustrent des situations contrastées et suggèrent une contribution non négligeable des deux mécanismes (*washout* et *rainout*) au dépôt humide, qui peuvent l'un ou l'autre être majoritaire selon les cas d'études. Les éléments d'origine crustale se trouvant dans la fraction grossière des aérosols (Al, Si, Fe, Ti, Ca, Mg, Sr), sont principalement lessivés par le mécanisme de *washout* (52 – 84 %), pour les évènements anthropiques, comme précédemment observé dans la littérature pour Ca en milieu urbain (entre 52 et 99 % ; Ge *et al.*, 2016 ; Karşı *et al.*, 2018 ; Ge *et al.*, 2021 ; Berberler *et al.*, 2022). Ces mêmes éléments sont principalement déposés par le mécanisme de *rainout* pour la pluie R8, minérale & anthropique R8, marquée par le transport longue distance de poussières minérales (57 – 70 %). Les contributions du mécanisme de *washout* pour NO_3^- et SO_4^{2-} varient respectivement entre 45 et 87 % et entre 36 et 86 %, et ne semblent pas dépendre de la classification des évènements effectuée dans le cadre de ce travail. Les valeurs obtenues présentent la même dispersion que celles obtenues dans la littérature pour des environnements urbains.

L'évolution de la granulométrie des gouttes ainsi que de la hauteur de la couche nuageuse apparaissent dès lors comme autant de paramètres météorologiques clés à étudier afin de donner un caractère compréhensif aux mesures de dépôt humide.

Plusieurs perspectives peuvent être envisagées. Tout d'abord, il faudra considérer la mise en place de nouvelles campagnes de mesures dans d'autres environnements qui diffère du site d'étude urbain présenté dans le cadre de ce travail, comme des environnements ruraux, forestiers, influencés par d'autres types d'aérosols. En accumulant un nombre suffisant d'observations, cela pourrait mener à étudier les spécificités locales, voire régionales que l'on pourrait observer.

Par ailleurs, l'ensemble du dispositif expérimental pourrait être amélioré pour suivre l'évolution de la couche d'aérosol sous le nuage à l'aide de mesure lidar, mais aussi pour obtenir des informations plus détaillées sur les précipitations (comme le contenu en eau du nuage) à l'aide de mesure radar. Afin d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de lessivage, et de leur évolution au cours de la pluie, il faudrait mettre en place des systèmes de mesures en ligne des aérosols atmosphériques ciblé aux composés d'intérêt, avec par exemple l'utilisation d'un ACSM⁴⁶ pour

⁴⁶ Aerosol Chemical Speciation Monitor

mesurer Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ ainsi que la fraction organique des PM_1 ou des $\text{PM}_{2,5}$, d'un PILS-IC⁴⁷ pour avoir une information sur la composition ionique de l'aérosol, mais aussi d'analyseur en continu et en temps réel de métaux dans l'air ambiant par fluorescence X (Xact®) afin d'avoir la composition élémentaire. De plus, en parallèle d'un suivi de la granulométrie des aérosols dans l'air, il serait intéressant d'étudier la granulométrie des aérosols que l'on retrouve dans les retombées humides, ainsi que leur évolution au cours de la pluie.

Mes travaux de thèse se sont focalisés sur l'évolution des concentrations des espèces ioniques et élémentaires au cours de la pluie. Néanmoins, il est possible d'étendre l'étude présentée ici afin d'étudier l'évolution des concentrations d'autres espèces composant l'atmosphère urbaine comme le carbone élémentaire ainsi que le carbone organique, mais aussi d'autres espèces retrouvées dans les dépôts humides comme les pesticides et les polluants persistants.

⁴⁷ Particle-Into-Liquid-Sampler coupled to an Ion Chromatograph

Références

- Abdourhamane Toure, A., Rajot, J. L., Garba, Z., Marticorena, B., Petit, C., Sebag, D., 2011. Impact of very low crop residues cover on wind erosion in the Sahel. *CATENA*, 85, 3 : 205-214. DOI : 10.1016/j.catena.2011.01.002.
- Aikawa, M., Hiraki, T., 2009. Washout/rainout contribution in wet deposition estimated by 0.5 mm precipitation sampling/analysis. *Atmospheric Environment*, 43, 32 : 4935-4939. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2009.07.057.
- Aikawa, M., Hiraki, T., Eiho, J., 2008. Study on the acidification and pollution of precipitation based on a data set collected on a 0.5-mm precipitation basis. *Atmospheric Environment*, 42, 30 : 7043-7049. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2008.06.010.
- Aikawa, M., Kajino, M., Hiraki, T., Mukai, H., 2014. The contribution of site to washout and rainout: Precipitation chemistry based on sample analysis from 0.5 mm precipitation increments and numerical simulation. *Atmospheric Environment*, 95 : 165-174. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2014.06.015.
- Airparif, 2021. Synthèse des connaissances sur les particules en Île-de-France.
- Akeredolu, F. A., Barrie, L. A., Olson, M. P., Oikawa, K. K., Pacyna, J. M., Keeler, G. J., 1994. The flux of anthropogenic trace metals into the arctic from the mid-latitudes in 1979/80.
- Akkoyunlu, B. O., Dogruel, M., Tayanc, M., Oruc, I., 2013. Design and Construction of a Computer Controlled Automatic Sequential Rain Sampler. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 27, 3 : 3890-3895. DOI : 10.5504/BBEQ.2013.0016.
- Akkoyunlu, B. O., Tayanç, M., 2008. Four storms with sub-events: Sampling and analysis. *Environment International*, 34, 5 : 606-612. DOI : 10.1016/j.envint.2007.12.019.
- Akpo, A. B., Galy-Lacaux, C., Laouali, D., Delon, C., Liousse, C., Adon, M., Gardrat, E., Mariscal, A., Darakpa, C., 2015. Precipitation chemistry and wet deposition in a remote wet savanna site in West Africa: Djougou (Benin). *Atmospheric Environment*, 115 : 110-123. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2015.04.064.
- Akselsson, C., Westling, O., Sverdrup, H., Holmqvist, J., Thelin, G., Uggla, E., Malm, G., 2007. Impact of Harvest Intensity on Long-Term Base Cation Budgets in Swedish Forest Soils. In Brimblecombe, P., Hara, H., Houle, D., Novak, M. (dir.). *Acid Rain - Deposition to Recovery*. Springer Netherlands, Dordrecht. DOI : 10.1007/978-1-4020-5885-1_22.
- Alastuey, A., Querol, X., Chaves, A., Lopez-Soler, A., Carmen, R. R., 2001. Wet-only sequential deposition in a rural area in north-eastern Spain. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 53, 1 : 40-52. DOI : 10.3402/tellusb.v53i1.16535.
- Albrecht, B. A., 1989. Aerosols, Cloud Microphysics, and Fractional Cloudiness. *Science*, 245, 4923 : 1227-1230. DOI : 10.1126/science.245.4923.1227.
- Ambe, Y., Nishikawa, M., 1986a. Variations in different sized water insoluble particulate matter in rain water. *Atmospheric Environment (1967)*, 21, 6 : 1469-1471. DOI : 10.1016/0004-6981(67)90095-9.
- 1986b. Temporal variation of trace element concentrations in selected rainfall events at Tsukuba, Japan. *Atmospheric Environment (1967)*, 20, 10 : 1931-1940. DOI : 10.1016/0004-6981(86)90334-3.
- Anatolaki, Ch., Tsitouridou, R., 2009. Relationship between acidity and ionic composition of wet precipitation: A two years study at an urban site, Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Research*, 92, 1 : 100-113. DOI : 10.1016/j.atmosres.2008.09.008.
- Andronache, C., 2004a. Estimates of sulfate aerosol wet scavenging coefficient for locations in the Eastern United States. *Atmospheric Environment*, 38, 6 : 795-804. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2003.10.035.
- 2004b. Diffusion and electric charge contributions to below-cloud wet removal of atmospheric ultra-fine aerosol particles. *Journal of Aerosol Science*, 35, 12 : 1467-1482. DOI : 10.1016/j.jaerosci.2004.07.005.

- Andronache, C., Grönholm, T., Laakso, L., Phillips, V., Venäläinen, A., 2006. Scavenging of ultrafine particles by rainfall at a boreal site: observations and model estimations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 12 : 4739-4754. DOI : <https://doi.org/10.5194/acp-6-4739-2006>.
- Anil, I., Alagha, O., Karaca, F., 2017. Effects of transport patterns on chemical composition of sequential rain samples: trajectory clustering and principal component analysis approach. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 10, 10 : 1193-1206. DOI : 10.1007/s11869-017-0504-x.
- Arimoto, R., Duce, R. A., Ray, B. J., Hewitt, A. D., Williams, J., 1987. Trace elements in the atmosphere of American Samoa: Concentrations and deposition to the tropical South Pacific. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 92, D7 : 8465-8479. DOI : 10.1029/JD092iD07p08465.
- Arimoto, R., Duce, R. A., Ray, B. J., Unni, C. K., 1985. Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll: 2. Transport to the ocean by wet and dry deposition. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 90, D1 : 2391-2408. DOI : 10.1029/JD090iD01p02391.
- Asman, W. A. H., 1980. Draft, construction and operation of a sequential rain sampler. *Water, Air, and Soil Pollution*, 13, 2 : 235-245. DOI : 10.1007/BF02279550.
- Asman, W. A. H., Jonker, P. J., Slanina, J., Baard, J. H., 1982. Neutralization of Acid in Precipitation and Some Results of Sequential Rain Sampling. In Georgii, H.-W., Pankrath, J. (dir.). *Deposition of Atmospheric Pollutants: Proceedings of a Colloquium held at Oberursel/Taunus, West Germany, 9–11 November 1981*. Springer Netherlands, Dordrecht. DOI : 10.1007/978-94-009-7864-5_12.
- Audoux, T., Laurent, B., Chevaillier, S., Féron, A., Pangui, E., Maisonneuve, F., Desboeufs, K., Triquet, S., Noyalet, G., Lauret, O., Huet, F., 2023. Automatic sequential rain sampling to study atmospheric particulate and dissolved wet deposition. *Atmospheric Environment*: 119561. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2022.119561.
- Audoux, T., Laurent, B., Marticorena, B., Bergametti, G., Rajot, J. L., Féron, A., Gaimoz, C., 2022. Wet Deposition Fluxes of Mineral Dust and Their Relation With Cold Pools in the Central Sahel. *Geophysical Research Letters*, 49, 4 : e2021GL095005. DOI : 10.1029/2021GL095005.
- Avila, A., Queralt-Mitjans, I., Alarcón, M., 1997. Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102, D18 : 21977-21996. DOI : 10.1029/97JD00485.
- Baechmann, K., Ebert, P., Haag, I., Prokop, T., 1996a. The chemical content of raindrops as a function of drop radius—I. Field measurements at the cloud base and below the cloud. *Atmospheric Environment*, 30, 7 : 1019-1025. DOI : 10.1016/1352-2310(95)00409-2.
- Baechmann, K., Ebert, P., Haag, I., Prokop, T., Steigerwald, K., 1996b. The chemical content of raindrops as a function of drop radius—II. Field experimental study on the scavenging of marked aerosol particles by raindrops sampled as a function of drop size. *Atmospheric Environment*, 30, 7 : 1027-1033. DOI : 10.1016/1352-2310(95)00325-8.
- Baez, A. P., Belmont, R. D., Padilla, H. G., 1997. Chemical composition of precipitation at two sampling sites in Mexico: A 7-year study. *Atmospheric Environment*, 31, 6 : 915-925. DOI : 10.1016/S1352-2310(96)00209-9.
- Báez, A. P., Belmont, R., G. H. P., 1993. Variation of chemical composition of wet precipitation, using a sequential sampling: urban-rural areas comparison. *Atmósfera*, 6, 3 : 163-174.
- Bagnold, R. A., 1941. The physics of blown sand and desert dunes. *William Morrow & Company*.
- Baklanov, A., Sørensen, J. H., 2001. Parameterisation of radionuclide deposition in atmospheric long-range transport modelling. *Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere*, 26, 10 : 787-799. DOI : 10.1016/S1464-1909(01)00087-9.
- Balkanski, Y., Bonnet, R., Boucher, O., Checa-Garcia, R., Servonnat, J., 2021. Better representation of dust can improve climate models with too weak an African monsoon. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21, 14 : 11423-11435. DOI : 10.5194/acp-21-11423-2021.
- Bates, J. T., Fang, T., Verma, V., Zeng, L., Weber, R. J., Tolbert, P. E., Abrams, J. Y., Sarnat, S. E., Klein, M., Mulholland, J. A., Russell, A. G., 2019. Review of Acellular Assays of Ambient Particulate Matter

- Oxidative Potential: Methods and Relationships with Composition, Sources, and Health Effects. *Environmental Science & Technology*, 53, 8 : 4003-4019. DOI : 10.1021/acs.est.8b03430.
- Ben-Ami, Y., Koren, I., Rudich, Y., Artaxo, P., Martin, S. T., Andreae, M. O., 2010. Transport of North African dust from the Bodélé depression to the Amazon Basin: a case study. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 16 : 7533-7544. DOI : 10.5194/acp-10-7533-2010.
- Berberler, E., Gemici, B. T., Uçun Özel, H., Demir, T., Karakaş, D., 2022. Source identification of water-insoluble single particulate matters in rain sequences. *Atmospheric Pollution Research*, 13, 8 : 101499. DOI : 10.1016/j.apr.2022.101499.
- Bergametti, G., Forêt, G., 2014. Dust Deposition. In Knippertz, P., Stuut, J.-B. W. (dir.). *Mineral Dust: A Key Player in the Earth System*. Springer Netherlands, Dordrecht. DOI : 10.1007/978-94-017-8978-3_8.
- Bergametti, G., Gomes, L., Remoudaki, E., Desbois, M., Martin, D., Buat-Ménard, P., 1989. Present Transport and Deposition Patterns of African Dusts to the North-Western Mediterranean. In Leinen, M., Sarnthein, M. (dir.). *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*. NATO ASI Series. Springer Netherlands, Dordrecht. DOI : 10.1007/978-94-009-0995-3_9.
- Bergametti, G., Marticorena, B., Rajot, J. L., Chatenet, B., Féron, A., Gaimoz, C., Siour, G., Coulibaly, M., Koné, I., Maman, A., Zakou, A., 2017. Dust Uplift Potential in the Central Sahel: An Analysis Based on 10 years of Meteorological Measurements at High Temporal Resolution. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122, 22 : 12,433-12,448. DOI : 10.1002/2017JD027471.
- Bergametti, G., Marticorena, B., Rajot, J. L., Siour, G., Féron, A., Gaimoz, C., Coman, A., Chatenet, B., Coulibaly, M., Maman, A., Koné, I., Zakou, A., 2020. The Respective Roles of Wind Speed and Green Vegetation in Controlling Sahelian Dust Emission During the Wet Season. *Geophysical Research Letters*, 47, 22 : e2020GL089761. DOI : <https://doi.org/10.1029/2020GL089761>.
- Bergametti, G., Rajot, J.-L., Marticorena, B., Féron, A., Gaimoz, C., Chatenet, B., Coulibaly, M., Koné, I., Maman, A., Zakou, A., 2022. Rain, Wind, and Dust Connections in the Sahel. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 127, 3 : e2021JD035802. DOI : 10.1029/2021JD035802.
- Bergametti, G., Remoudaki, E., Losno, R., Steiner, E., Chatenet, B., Buat-Menard, P., 1992. Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the Northwestern Mediterranean. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14, 1 : 501-513. DOI : 10.1007/BF00115254.
- Bertrand, G., Celle-Jeanton, H., Laj, P., Rangognio, J., Chazot, G., 2008. Rainfall chemistry: long range transport versus below cloud scavenging. A two-year study at an inland station (Opme, France). *Journal of Atmospheric Chemistry*, 60, 3 : 253-271. DOI : 10.1007/s10874-009-9120-y.
- Betzer, P. R., Carder, K. L., Duce, R. A., Merrill, J. T., Tindale, N. W., Uematsu, M., Costello, D. K., Young, R. W., Feely, R. A., Breland, J. A., Bernstein, R. E., Greco, A. M., 1988. Long-range transport of giant mineral aerosol particles. *Nature*, 336, 6199 : 568-571. DOI : 10.1038/336568a0.
- Beverland, I. J., Crowther, J. M., Srinivas, M. S. N., 1996. Development and operation of a microprocessor based wet deposition monitor. *Atmospheric Environment*, 30, 21 : 3611-3622. DOI : 10.1016/1352-2310(96)00054-4.
- Beverland, I. J., Crowther, J. M., Srinivas, M. S. N., Heal, M. R., 1998. The influence of meteorology and atmospheric transport patterns on the chemical composition of rainfall in south-east England. *Atmospheric Environment*, 32, 6 : 1039-1048. DOI : 10.1016/S1352-2310(97)00365-8.
- Beysens, D., Mongruel, A., Acker, K., 2017. Urban dew and rain in Paris, France: Occurrence and physico-chemical characteristics. *Atmospheric Research*, 189 : 152-161. DOI : 10.1016/j.atmosres.2017.01.013.
- Bhattacharai, H., Saikawa, E., Wan, X., Zhu, H., Ram, K., Gao, S., Kang, S., Zhang, Q., Zhang, Y., Wu, G., Wang, X., Kawamura, K., Fu, P., Cong, Z., 2019. Levoglucosan as a tracer of biomass burning: Recent progress and perspectives. *Atmospheric Research*, 220 : 20-33. DOI : 10.1016/j.atmosres.2019.01.004.
- Blanchard, D. C., Woodcock, A. H., 1957. Bubble Formation and Modification in the Sea and its Meteorological Significance. *Tellus*, 9, 2 : 145-158. DOI : 10.3402/tellusa.v9i2.9094.

- Bleeker, W., Dansgaard, W., Lablans, W. N., 1966. Some remarks on simultaneous measurements of particulate contaminants including radioactivity and isotopic composition of precipitation. *Tellus*, 18, 4 : 773-785. DOI : 10.1111/j.2153-3490.1966.tb00298.x.
- Bond, T. C., Streets, D. G., Yarber, K. F., Nelson, S. M., Woo, J.-H., Klimont, Z., 2004. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109, D14. DOI : 10.1029/2003JD003697.
- Bonnet, S., Guieu, C., 2006. Atmospheric forcing on the annual iron cycle in the western Mediterranean Sea: A 1-year survey. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 111, C9. DOI : 10.1029/2005JC003213.
- Borlaza, L. J., Weber, S., Marsal, A., Uzu, G., Jacob, V., Besombes, J.-L., Chatain, M., Conil, S., Jaffrezo, J.-L., 2022. Nine-year trends of PM₁₀ sources and oxidative potential in a rural background site in France. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22, 13 : 8701-8723. DOI : 10.5194/acp-22-8701-2022.
- Boucher, O., Randall, D., Artaxo, P., Bretherton, C., Feingold, G., Forster, P., 2014. Clouds and Aerosols. *Climate Change 2013 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge. DOI : 10.1017/CBO9781107415324.016.
- Bourcier, L., Masson, O., Laj, P., Chausse, P., Pichon, J. M., Paulat, P., Bertrand, G., Sellegri, K., 2012. A new method for assessing the aerosol to rain chemical composition relationships. *Atmospheric Research*, 118 : 295-303. DOI : 10.1016/j.atmosres.2012.07.020.
- Bourrié, G., 1978. *Acquisition de la composition chimique des eaux en climat tempéré. Application aux granites des Vosges et de la Margeride*. Persée-Portail des revues scientifiques en SHS.
- Bouwman, A. F., Lee, D. S., Asman, W. a. H., Dentener, F. J., Van Der Hoek, K. W., Olivier, J. G. J., 1997. A global high-resolution emission inventory for ammonia. *Global Biogeochemical Cycles*, 11, 4 : 561-587. DOI : 10.1029/97GB02266.
- Buat-Ménard, P., Duce, R. A., 1986. Precipitation scavenging of aerosol particles over remote marine regions. *Nature*, 321, 6069 : 508-510. DOI : 10.1038/321508a0.
- Buchberger, W. W., 2001. Detection techniques in ion chromatography of inorganic ions. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 20, 6 : 296-303. DOI : 10.1016/S0165-9936(01)00068-1.
- Budhavant, K. B., Gawhane, R. D., Rao, P. S. P., Nair, H. R. C. R., Safai, P. D., 2020. Physico-chemical characterization and sink mechanism of atmospheric aerosols over South-west India. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 77, 1-2 : 17-33. DOI : 10.1007/s10874-020-09400-x.
- Budhavant, K. B., Rao, P. S. P., Safai, P. D., Gawhane, R. D., Raju, M. P., 2010. Chemistry of rainwater and aerosols over Bay of Bengal during CTCZ program. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 65, 2-3 : 171-183. DOI : 10.1007/s10874-011-9187-0.
- Bukowiecki, N., Lienemann, P., Hill, M., Figi, R., Richard, A., Furger, M., Rickers, K., Falkenberg, G., Zhao, Y., Cliff, S. S., 2009. Real-world emission factors for antimony and other brake wear related trace elements: size-segregated values for light and heavy duty vehicles. *Environmental Science & Technology*, 43, 21 : 8072-8078.
- Cable, E., Deng, Y., 2018. Trace Elements in Atmospheric Wet Precipitation in the Detroit Metropolitan Area: Levels and Possible Sources. *Chemosphere*, 210 : 1091-1098. DOI : 10.1016/j.chemosphere.2018.07.103.
- Caquineau, S., Gaudichet, A., Gomes, L., Magonthier, M.-C., Chatenet, B., 1998. Saharan dust: Clay ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil-derived aerosols. *Geophysical Research Letters*, 25, 7 : 983-986. DOI : 10.1029/98GL00569.
- Carlton, A. G., Wiedinmyer, C., Kroll, J. H., 2009. A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 14 : 4987-5005. DOI : 10.5194/acp-9-4987-2009.
- Carrer, D., Roujean, J.-L., Hautecoeur, O., Elias, T., 2010. Daily estimates of aerosol optical thickness over land surface based on a directional and temporal analysis of SEVIRI MSG visible observations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115, D10. DOI : 10.1029/2009JD012272.

- Carvalho, S. C. P., De Lima, J. L. M. P., De Lima, M. I. P., 2014. Rainwater sequential sampler: assessing intra-event water composition variability. *Journal of Engineering Research and Technology*, 1, 1 : 7.
- Casado, H., Encinas, D., Lacaux, J. P., 1996. Relationship between the atmospheric particulate fraction and the ionic content of precipitation in an area under influence of a waste incinerator located in the Basque country (Spain). *Atmospheric Environment*, 30, 10 : 1537-1542. DOI : 10.1016/1352-2310(95)00469-6.
- Castillo, S., Alastuey, A., Cuevas, E., Querol, X., Avila, A., 2017. Quantifying Dry and Wet Deposition Fluxes in Two Regions of Contrasting African Influence: The NE Iberian Peninsula and the Canary Islands. *Atmosphere*, 8, 5 : 86. DOI : 10.3390/atmos8050086.
- Cattle, S. R., Mctainsh, G. H., Elias, S., 2009. Aeolian dust deposition rates, particle-sizes and contributions to soils along a transect in semi-arid New South Wales, Australia. *Sedimentology*, 56, 3 : 765-783. DOI : 10.1111/j.1365-3091.2008.00996.x.
- Celle-Jeanton, H., Travi, Y., Loÿe-Pilot, M.-D., Huneau, F., Bertrand, G., 2009. Rainwater chemistry at a Mediterranean inland station (Avignon, France): Local contribution versus long-range supply. *Atmospheric Research*, 91, 1 : 118-126. DOI : 10.1016/j.atmosres.2008.06.003.
- Cerqueira, M., Pio, C., Legrand, M., Puxbaum, H., Kasper-Giebl, A., Afonso, J., Preunkert, S., Gelencsér, A., Fialho, P., 2010. Particulate carbon in precipitation at European background sites. *Journal of Aerosol Science*, 41, 1 : 51-61. DOI : 10.1016/j.jaerosci.2009.08.002.
- Chamberlain, A. C., 1960. Aspects of the deposition of radioactive and other gases and particles. *Intern. J. Air Pollution*, Vol: 3.
- Chan, W. H., Chung, D. H. S., 1986. Regional-scale precipitation scavenging of SO₂, SO₄, NO₃ and HNO₃. *Atmospheric Environment (1967)*, 20, 7 : 1397-1402. DOI : 10.1016/0004-6981(86)90010-7.
- Chan, W. H., Tang, A. J. S., Chung, D. H. S., Lusia, M. A., 1986. Concentration and deposition of trace metals in Ontario-1982. *Water, Air, and Soil Pollution*, 29, 4 : 373-389. DOI : 10.1007/BF00283444.
- Chan, W. H., Tomassini, F., Loesch, B., 1983. An evaluation of sorption properties of precipitation constituents on polyethylene surfaces. *Atmospheric Environment (1967)*, 17, 9 : 1779-1785. DOI : 10.1016/0004-6981(83)90185-3.
- Chate, D. M., 2005. Study of scavenging of submicron-sized aerosol particles by thunderstorm rain events. *Atmospheric Environment*, 39, 35 : 6608-6619. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2005.07.063.
- Chate, D. M., Pranesha, T. S., 2004. Field studies of scavenging of aerosols by rain events. *Journal of Aerosol Science*, 35, 6 : 695-706. DOI : 10.1016/j.jaerosci.2003.09.007.
- Chatterjee, A., Jayaraman, A., Rao, T. N., Raha, S., 2010. In-cloud and below-cloud scavenging of aerosol ionic species over a tropical rural atmosphere in India. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 66, 1 : 27-40. DOI : 10.1007/s10874-011-9190-5.
- Cheng, I., Al Mamun, A., Zhang, L., 2021. A synthesis review on atmospheric wet deposition of particulate elements: scavenging ratios, solubility, and flux measurements. *Environmental Reviews*, 29, 3 : 340-353. DOI : 10.1139/er-2020-0118.
- Cheng, I., Zhang, L., 2017. Long-term air concentrations, wet deposition, and scavenging ratios of inorganic ions, HNO₃, and SO₂ and assessment of aerosol and precipitation acidity at Canadian rural locations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 7 : 4711-4730. DOI : 10.5194/acp-17-4711-2017.
- Cheng, J., Chakrabarti, C. L., Back, M. H., Schroeder, W. H., 1994. Chemical speciation of Cu, Zn, Pb and Cd in rain water. *Analytica Chimica Acta*, 288, 3 : 141-156. DOI : 10.1016/0003-2670(94)80128-2.
- Church, T. M., Tramontano, J. M., Scudlark, J. R., Jickells, T. D., Tokos, J. J., Knap, A. H., Galloway, J. N., 1984. The wet deposition of trace metals to the western atlantic ocean at the mid-atlantic coast and on Bermuda. *Atmospheric Environment (1967)*, 18, 12 : 2657-2664. DOI : 10.1016/0004-6981(84)90330-5.
- Church, T. M., Véron, A., Patterson, C. C., Settle, D., Erel, Y., Maring, H. R., Flegal, A. R., 1990. Trace elements in the North Atlantic troposphere: Shipboard results of precipitation and aerosols. *Global Biogeochemical Cycles*, 4, 4 : 431-443. DOI : 10.1029/GB004i004p00431.
- Citepa, 2022. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France - Format Secten. CITEPA. URL : <https://www.citepa.org/fr/secten/>.

- Colin, J. L., Jaffrezo, J. L., Gros, J. M., 1990. Solubility of major species in precipitation: Factors of variation. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24, 3 : 537-544. DOI : 10.1016/0960-1686(90)90008-B.
- Cooke, W. F., Liousse, C., Cachier, H., Feichter, J., 1999. Construction of a 1° × 1° fossil fuel emission data set for carbonaceous aerosol and implementation and radiative impact in the ECHAM4 model. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104, D18 : 22137-22162. DOI : 10.1029/1999JD900187.
- Coscio, M. R., Pratt, G. C., Krupa, S. V., 1982. An automatic, refrigerated, sequential precipitation sampler. *Atmospheric Environment (1967)*, 16, 8 : 1939-1944. DOI : 10.1016/0004-6981(82)90465-6.
- Croft, B., Lohmann, U., Martin, R. V., Stier, P., Wurzler, S., Feichter, J., Posselt, R., Ferrachat, S., 2009. Aerosol size-dependent below-cloud scavenging by rain and snow in the ECHAM5-HAM. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 14 : 4653-4675. DOI : 10.5194/acp-9-4653-2009.
- Cuesta, J., Eremenko, M., Flamant, C., Dufour, G., Laurent, B., Bergametti, G., Höpfner, M., Orphal, J., Zhou, D., 2015. Three-dimensional distribution of a major desert dust outbreak over East Asia in March 2008 derived from IASI satellite observations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120, 14 : 7099-7127. DOI : 10.1002/2014JD022406.
- Cugeron, K., De Michele, C., Ghezzi, A., Gianelle, V., 2018. Aerosol removal due to precipitation and wind forcings in Milan urban area. *Journal of Hydrology*, 556 : 1256-1262. DOI : 10.1016/j.jhydrol.2017.06.033.
- Daellenbach, K. R., Uzu, G., Jiang, J., Cassagnes, L.-E., Leni, Z., Vlachou, A., Stefanelli, G., Canonaco, F., Weber, S., Segers, A., Kuenen, J. J. P., Schaap, M., Favez, O., Albinet, A., Aksoyoglu, S., Dommen, J., Baltensperger, U., Geiser, M., El Haddad, I., Jaffrezo, J.-L., Prévôt, A. S. H., 2020. Sources of particulate-matter air pollution and its oxidative potential in Europe. *Nature*, 587, 7834 : 414-419. DOI : 10.1038/s41586-020-2902-8.
- Dasch, J. M., Cadle, S. H., 1985. Wet and dry deposition monitoring in Southeastern Michigan. *Atmospheric Environment (1967)*, 19, 5 : 789-796. DOI : 10.1016/0004-6981(85)90067-8.
- Dasch, J. M., Wolff, G. T., 1989. Trace inorganic species in precipitation and their potential use in source apportionment studies. *Water, Air, and Soil Pollution*, 43, 3 : 401-412. DOI : 10.1007/BF00279205.
- Davenport, H. M., Peters, L. K., 1978. Field studies of atmospheric particulate concentration changes during precipitation. *Atmospheric Environment (1967)*, 12, 5 : 997-1008. DOI : 10.1016/0004-6981(78)90344-X.
- Davis, W. E., Dana, M. T., Lee, R. N., Slinn, W. G. N., Thorp, J. M., 1991. Scavenging ratios based on inflow air concentrations. Pacific Northwest Lab., Richland, WA (United States). URL : <https://www.osti.gov/biblio/5969438>.
- Dawson, G. A., 1978. Ionic composition of rain during sixteen convective showers. *Atmospheric Environment (1967)*, 12, 10 : 1991-1999. DOI : 10.1016/0004-6981(78)90135-X.
- Deguillaume, L., Leriche, M., Desboeufs, K., Mailhot, G., George, C., Chaumerliac, N., 2005. Transition Metals in Atmospheric Liquid Phases: Sources, Reactivity, and Sensitive Parameters. *Chemical Reviews*, 105, 9 : 3388-3431. DOI : 10.1021/cr040649c.
- de Pena, R. G., Carlson, T. N., Takacs, J. F., Holian, J. O., 1984. Analysis of precipitation collected on a sequential basis. *Atmospheric Environment (1967)*, 18, 12 : 2665-2670. DOI : 10.1016/0004-6981(84)90331-7.
- Desboeufs, K., 2022. Nutrient Deposition and Variability. In Dulac, F., Sauvage, S., Hamonou, E. (dir.). *Atmospheric Chemistry in the Mediterranean Region: Volume 2 - From Air Pollutant Sources to Impacts*. Springer International Publishing, Cham. DOI : 10.1007/978-3-030-82385-6_17.
- Desboeufs, K., Bon Nguyen, E., Chevaillier, S., Triquet, S., Dulac, F., 2018. Fluxes and sources of nutrient and trace metal atmospheric deposition in the northwestern Mediterranean. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 19 : 14477-14492. DOI : 10.5194/acp-18-14477-2018.
- Desboeufs, K., Fu, F., Bressac, M., Tovar-Sánchez, A., Triquet, S., Doussin, J.-F., Giorio, C., Chazette, P., Disnaquet, J., Feron, A., Formenti, P., Maisonneuve, F., Rodríguez-Romero, A., Zapf, P., Dulac, F., Guieu, C., 2022. Wet deposition in the remote western and central Mediterranean as a source of trace

- metals to surface seawater. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22, 4 : 2309-2332. DOI : 10.5194/acp-22-2309-2022.
- Desboeufs, K., Journet, E., Rajot, J.-L., Chevaillier, S., Triquet, S., Formenti, P., Zakou, A., 2010. Chemistry of rain events in West Africa: evidence of dust and biogenic influence in convective systems. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 19 : 9283-9293. DOI : <https://doi.org/10.5194/acp-10-9283-2010>.
- Desboeufs, K. V., Losno, R., Colin, J. L., 2001. Factors influencing aerosol solubility during cloud processes. *Atmospheric Environment*, 35, 20 : 3529-3537. DOI : 10.1016/S1352-2310(00)00472-6.
- Desboeufs, K. V., Sofikitis, A., Losno, R., Colin, J. L., Ausset, P., 2005. Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter. *Chemosphere*, 58, 2 : 195-203. DOI : 10.1016/j.chemosphere.2004.02.025.
- Després, V., Huffman, J. A., Burrows, S. M., Hoose, C., Safatov, A., Buryak, G., Fröhlich-Nowoisky, J., Elbert, W., Andreae, M., Pöschl, U., Jaenicke, R., 2012. Primary biological aerosol particles in the atmosphere: a review. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 64, 1 : 15598. DOI : 10.3402/tellusb.v64i0.15598.
- Di Biagio, C., Balkanski, Y., Albani, S., Boucher, O., Formenti, P., 2020. Direct Radiative Effect by Mineral Dust Aerosols Constrained by New Microphysical and Spectral Optical Data. *Geophysical Research Letters*, 47, 2 : e2019GL086186. DOI : 10.1029/2019GL086186.
- Doney, S. C., Mahowald, N., Lima, I., Feely, R. A., Mackenzie, F. T., Lamarque, J.-F., Rasch, P. J., 2007. Impact of anthropogenic atmospheric nitrogen and sulfur deposition on ocean acidification and the inorganic carbon system. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104, 37 : 14580-14585. DOI : 10.1073/pnas.0702218104.
- Draxler, R. R., Rolph, G. D., 2012. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website. <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>.
- Drees, L. R., Manu, A., Wilding, L. P., 1993. Characteristics of aeolian dusts in Niger, West Africa. *Geoderma*, 59, 1 : 213-233. DOI : 10.1016/0016-7061(93)90070-2.
- Duce, R. A., 1986. The Impact of Atmospheric Nitrogen, Phosphorus, and Iron Species on Marine Biological Productivity. In Buat-Ménard, P. (dir.). *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*. NATO ASI Series. Springer Netherlands, Dordrecht. DOI : 10.1007/978-94-009-4738-2_19.
- Duce, R. A., Liss, P. S., Merrill, J. T., Atlas, E. L., Buat-Menard, P., Hicks, B. B., Miller, J. M., Prospero, J. M., Arimoto, R., Church, T. M., Ellis, W., Galloway, J. N., Hansen, L., Jickells, T. D., Knap, A. H., Reinhardt, K. H., Schneider, B., Soudine, A., Tokos, J. J., Tsunogai, S., Wollast, R., Zhou, M., 1991. The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 5, 3 : 193-259. DOI : 10.1029/91GB01778.
- Ducret, J., Cachier, H., 1992. Particulate carbon content in rain at various temperate and tropical locations. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 15, 1 : 55-67. DOI : 10.1007/BF00053609.
- Duhanyan, N., Roustan, Y., 2011. Below-cloud scavenging by rain of atmospheric gases and particulates. *Atmospheric Environment*, 45, 39 : 7201-7217. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2011.09.002.
- Durana, N., Casado, H., Ezcurra, A., Garcia, C., Lacaux, J. P., Van Dinh, P., 1992. Experimental study of the scavenging process by means of a sequential precipitation collector, preliminary results. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26, 13 : 2437-2443. DOI : 10.1016/0960-1686(92)90373-S.
- Emerson, E. W., Hodshire, A. L., DeBolt, H. M., Bilsback, K. R., Pierce, J. R., McMeeking, G. R., Farmer, D. K., 2020. Revisiting particle dry deposition and its role in radiative effect estimates. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117, 42 : 26076-26082. DOI : 10.1073/pnas.2014761117.
- Encinas, D., Calzada, I., Casado, H., 2004. Scavenging Ratios in an Urban Area in the Spanish Basque Country. *Aerosol Science and Technology*, 38, 7 : 685-691. DOI : 10.1080/02786820490460716.
- Encinas, D., Casado, H., 1999. Rain-Aerosol Coupling in a Rural Area in the Basque Country (Spain): Scavenging Ratios. *Aerosol Science and Technology*, 30, 5 : 411-419. DOI : 10.1080/027868299304462.
- Engelmann, R. J., 1965. The calculation of precipitation scavenging. Battelle-Northwest, Richland, Wash. Pacific Northwest Lab.

- European Environment Agency, 2021. Air quality in Europe. European Environment Agency. URL : <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2021>.
- Evans, R. E., Brown, S. B., Hara, T. J., 1988. The effects of aluminum and acid on the gill morphology in rainbow trout, *Salmo gairdnerii*. *Environmental Biology of Fishes*, 22, 4 : 299-311. DOI : 10.1007/BF00004895.
- Facy, L., 1962. Radioactive precipitations and fall out. In Israël, H., Krebs, A. (dir.). *Nuclear Radiation in Geophysics / Kernstrahlung in der Geophysik*. Springer, Berlin, Heidelberg. DOI : 10.1007/978-3-642-92837-6_9.
- Fan, S.-M., Moxim, W. J., Levy II, H., 2006. Aeolian input of bioavailable iron to the ocean. *Geophysical Research Letters*, 33, 7. DOI : 10.1029/2005GL024852.
- Favez, O., Weber, S., Petit, J.-E., Alleman, L. Y., Albinet, A., Riffault, V., Chazeau, B., Amodeo, T., Salameh, D., Zhang, Y., Srivastava, D., Samaké, A., Aujay-Plouzeau, R., Papin, A., Bonnaire, N., Boullanger, C., Chatain, M., Chevrier, F., Detournay, A., Dominik-Sègue, M., Falhun, R., Garbin, C., Gherzi, V., Grignon, G., Levigoureux, G., Pontet, S., Rangognio, J., Zhang, S., Besombes, J.-L., Conil, S., Uzu, G., Savarino, J., Marchand, N., Gros, V., Marchand, C., Jaffrezo, J.-L., Leoz-Garziandia, E., 2021. Overview of the French Operational Network for In Situ Observation of PM Chemical Composition and Sources in Urban Environments (CARA Program). *Atmosphere*, 12, 2 : 207. DOI : 10.3390/atmos12020207.
- Feng, J., 2007. A 3-mode parameterization of below-cloud scavenging of aerosols for use in atmospheric dispersion models. *Atmospheric Environment*, 41, 32 : 6808-6822. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2007.04.046.
- Feng, Z., Hagos, S., Rowe, A. K., Burleyson, C. D., Martini, M. N., Szoeké, S. P. de, 2015. Mechanisms of convective cloud organization by cold pools over tropical warm ocean during the AMIE/DYNAMO field campaign. *Journal of Advances in Modeling Earth Systems*, 7, 2 : 357-381. DOI : <https://doi.org/10.1002/2014MS000384>.
- Fischer, B. M. C., Aemisegger, F., Graf, P., Sodemann, H., Seibert, J., 2019. Assessing the Sampling Quality of a Low-Tech Low-Budget Volume-Based Rainfall Sampler for Stable Isotope Analysis. *Frontiers in Earth Science*, 7. DOI : 10.3389/feart.2019.00244.
- Flamant, C., Knippertz, P., Parker, D. J., Chaboureaud, J.-P., Lavaysse, C., Agusti-Panareda, A., Kergoat, L., 2009. The impact of a mesoscale convective system cold pool on the northward propagation of the intertropical discontinuity over West Africa. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 135, 638 : 139-159. DOI : <https://doi.org/10.1002/qj.357>.
- Flossmann, A. I., Wobrock, W., 2010. A review of our understanding of the aerosol–cloud interaction from the perspective of a bin resolved cloud scale modelling. *Atmospheric Research*, 97, 4 : 478-497. DOI : 10.1016/j.atmosres.2010.05.008.
- Forti, M. C., Moreira-Nordemann, L. M., Andrade, M. F., Orsini, C. Q., 1990. Elements in the precipitation of S. Paulo City (Brazil). *Atmospheric Environment. Part B. Urban Atmosphere*, 24, 2 : 355-360. DOI : 10.1016/0957-1272(90)90042-S.
- Fountoukis, C., Nenes, A., 2007. ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K^+ - Ca^{2+} - Mg^{2+} - NH_4^+ - Na^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- - H_2O aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 4639–4659. DOI : 10.5194/acp-7-4639-2007.
- Fu, Y., Desboeufs, K., Vincent, J., Bon Nguyen, E., Laurent, B., Losno, R., Dulac, F., 2017. Estimating chemical composition of atmospheric deposition fluxes from mineral insoluble particles deposition collected in the western Mediterranean region. *Atmospheric Measurement Techniques*, 10, 11 : 4389-4401. DOI : 10.5194/amt-10-4389-2017.
- Galloway, J. N., Savoie, D. L., Keene, W. C., Prospero, J. M., 1993. The temporal and spatial variability of scavenging ratios for NSS sulfate, nitrate, methanesulfonate and sodium in the Atmosphere over the North Atlantic Ocean. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27, 2 : 235-250. DOI : 10.1016/0960-1686(93)90354-2.
- Galy-Lacaux, C., Laouali, D., Descroix, L., Gobron, N., Lioussé, C., 2009. Long term precipitation chemistry and wet deposition in a remote dry savanna site in Africa (Niger). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 5 : 1579-1595. DOI : <https://doi.org/10.5194/acp-9-1579-2009>.

- Ganor, E., Foner, H. A., 2001. Mineral dust concentrations, deposition fluxes and deposition velocities in dust episodes over Israel. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106, D16 : 18431-18437. DOI : 10.1029/2000JD900535.
- Gatz, D. F., 1974. Scavenging ratio measurements in METROMEX. Proc. of Symp. on Precipitation Scavenging. CONF 741003 NTIS Springfield, Champaign, Illinois, USA.
- GAW, 2004. GAW report Manual for the GAW Precipitation Chemistry Programme: Guidelines, Data Quality Objectives and Standard Operating Procedures. WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION GENEVA (SWITZERLAND). URL : <https://apps.dtic.mil/docs/citations/ADA442512>.
- Ge, B., Wang, Z., Gbaguidi, A. E., Zhang, Q., 2016. Source Identification of Acid Rain Arising over Northeast China: Observed Evidence and Model Simulation. *Aerosol and Air Quality Research*, 16, 6 : 1366-1377. DOI : 10.4209/aaqr.2015.05.0294.
- Ge, B., Xu, D., Wild, O., Yao, X., Wang, J., Chen, X., Tan, Q., Pan, X., Wang, Z., 2021. Inter-annual variations of wet deposition in Beijing from 2014–2017: implications of below-cloud scavenging of inorganic aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21, 12 : 9441-9454. DOI : 10.5194/acp-21-9441-2021.
- Germer, S., Neill, C., Krusche, A. V., Neto, S. C. G., Elsenbeer, H., 2007. Seasonal and within-event dynamics of rainfall and throughfall chemistry in an open tropical rainforest in Rondônia, Brazil. *Biogeochemistry*, 86, 2 : 155-174. DOI : 10.1007/s10533-007-9152-9.
- Giorgi, F., 1986. A particle dry-deposition parameterization scheme for use in tracer transport models. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 91, D9 : 9794-9806. DOI : 10.1029/JD091iD09p09794.
1988. Dry deposition velocities of atmospheric aerosols as inferred by applying a particle dry deposition parameterization to a general circulation model. *Tellus B*, 40B, 1 : 23-41. DOI : 10.1111/j.1600-0889.1988.tb00210.x.
- Glöß, J., Mortier, A., Schulz, M., Andrews, E., Balkanski, Y., Bauer, S. E., Benedictow, A. M. K., Bian, H., Checa-Garcia, R., Chin, M., Ginoux, P., Griesfeller, J. J., Heckel, A., Kipling, Z., Kirkevåg, A., Kokkola, H., Laj, P., Le Sager, P., Lund, M. T., Lund Myhre, C., Matsui, H., Myhre, G., Neubauer, D., van Noije, T., North, P., Olivie, D. J. L., Rémy, S., Sogacheva, L., Takemura, T., Tsigaridis, K., Tsyro, S. G., 2021. AeroCom phase III multi-model evaluation of the aerosol life cycle and optical properties using ground- and space-based remote sensing as well as surface in situ observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21, 1 : 87-128. DOI : 10.5194/acp-21-87-2021.
- González-Flecha, B., 2004. Oxidant mechanisms in response to ambient air particles. *Molecular Aspects of Medicine*, 25, 1 : 169-182. DOI : 10.1016/j.mam.2004.02.017.
- Goossens, D., Offer, Z. Y., 1994. An evaluation of the efficiency of some eolian dust collectors. *Soil Technology*, 7, 1 : 25-35. DOI : 10.1016/0933-3630(94)90004-3.
- Granat, L., Engström, J. E., Praveen, S., Rodhe, H., 2010. Light absorbing material (soot) in rainwater and in aerosol particles in the Maldives. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115, D16. DOI : 10.1029/2009JD013768.
- Granat, L., Norman, M., Leck, C., Kulshrestha, U. C., Rodhe, H., 2002. Wet scavenging of sulfur compounds and other constituents during the Indian Ocean Experiment (INDOEX). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107, D19 : INX2 24-1-INX2 24-10. DOI : 10.1029/2001JD000499.
- Greenfield, S. M., 1957. Rain scavenging of radioactive particulate matter from the atmosphere. *Journal of Meteorology*, 14, 2 : 115-125. DOI : 10.1175/1520-0469(1957)014<0115:RSORPM>2.0.CO;2.
- Grousset, F. E., Biscaye, P. E., 2005. Tracing dust sources and transport patterns using Sr, Nd and Pb isotopes. *Chemical Geology*, 222, 3 : 149-167. DOI : 10.1016/j.chemgeo.2005.05.006.
- Guerzoni, S., Cristini, A., Caboi, R., Le Bolloch, O., Marras, I., Rundeddu, L., 1995. Ionic composition of rainwater and atmospheric aerosols in Sardinia, southern Mediterranean. *Water, Air, and Soil Pollution*, 85, 4 : 2077-2082. DOI : 10.1007/BF01186140.
- Guieu, C., Loÿe-Pilot, M.-D., Benyahya, L., Dufour, A., 2010. Spatial variability of atmospheric fluxes of metals (Al, Fe, Cd, Zn and Pb) and phosphorus over the whole Mediterranean from a one-year monitoring experiment: Biogeochemical implications. *Marine Chemistry*, 120, 1 : 164-178. DOI : 10.1016/j.marchem.2009.02.004.

- Halmer, M. M., Schmincke, H.-U., Graf, H.-F., 2002. The annual volcanic gas input into the atmosphere, in particular into the stratosphere: a global data set for the past 100 years. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 115, 3 : 511-528. DOI : 10.1016/S0377-0273(01)00318-3.
- Hameed, S., Sperber, K. R., 1986. Estimates of the sulfate scavenging coefficient from sequential precipitation samples on Long Island. *Tellus B*, 38B, 2 : 118-126. DOI : 10.1111/j.1600-0889.1986.tb00094.x.
- Hansen, K., Draaijers, G., Ivens, W., Gundersen, P., Vanleeuwen, N., 1994. Concentration variations in rain and canopy throughfall collected sequentially during individual rain events. *Atmospheric Environment*, 28, 20 : 3195-3205. DOI : 10.1016/1352-2310(94)00176-L.
- Harrison, R. M., Pio, C. A., 1983. A comparative study of the ionic composition of rainwater and atmospheric aerosols: Implications for the mechanism of acidification of rainwater. *Atmospheric Environment (1967)*, 17, 12 : 2539-2543. DOI : 10.1016/0004-6981(83)90080-X.
- Harrison, T. C., Washington, R., Engelstaedter, S., 2021. Satellite-Derived Characteristics of Saharan Cold Pool Outflows During Boreal Summer. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 126, 3 : e2020JD033387. DOI : <https://doi.org/10.1029/2020JD033387>.
- He, J., Balasubramanian, R., 2009. Rain-aerosol coupling in the tropical atmosphere of Southeast Asia: distribution and scavenging ratios of major ionic species. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 60, 3 : 205-220. DOI : 10.1007/s10874-008-9118-x.
- Heimburger, A., Losno, R., Triquet, S., 2013. Solubility of iron and other trace elements in rainwater collected on the Kerguelen Islands (South Indian Ocean). *Biogeosciences*, 10, 10 : 6617-6628. DOI : 10.5194/bg-10-6617-2013.
- Henzing, J. S., Olivie, D. J. L., van Velthoven, P. F. J., 2006. A parameterization of size resolved below cloud scavenging of aerosols by rain. *Atmospheric Chemistry and Physics* : 14.
- Herrmann, L., 1996. Staubdeposition auf Böden West-Afrikas: Eigenschaften und Herkunftsgebiete der Stäube und ihr Einfluss auf Boden und Standortseigenschaften. PhD dissertation, Univ. Hohenheim, Stuttgart, Germany.
- Hewitt, C. N., Rashed, M. B., 1991. The deposition of selected pollutants adjacent to a major rural highway. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25, 5 : 979-983. DOI : 10.1016/0960-1686(91)90139-X.
- Hobbs, P. V., Radke, L. F., Lyons, J. H., Ferek, R. J., Coffman, D. J., Casadevall, T. J., 1991. Airborne measurements of particle and gas emissions from the 1990 volcanic eruptions of Mount Redoubt. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 96, D10 : 18735-18752. DOI : 10.1029/91JD01635.
- Hodell, D. A., Mead, G. A., Mueller, P. A., 1990. Variation in the strontium isotopic composition of seawater (8 Ma to present): Implications for chemical weathering rates and dissolved fluxes to the oceans. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, 80, 4 : 291-307. DOI : 10.1016/0168-9622(90)90011-Z.
- Hoek, G., Krishnan, R. M., Beelen, R., Peters, A., Ostro, B., Brunekreef, B., Kaufman, J. D., 2013. Long-term air pollution exposure and cardio- respiratory mortality: a review. *Environmental Health*, 12, 1 : 43. DOI : 10.1186/1476-069X-12-43.
- Holben, B. N., Eck, T. F., Slutsker, I., Tanré, D., Buis, J. P., Setzer, A., Vermote, E., Reagan, J. A., Kaufman, Y. J., Nakajima, T., Lavenu, F., Jankowiak, I., Smirnov, A., 1998. AERONET—A Federated Instrument Network and Data Archive for Aerosol Characterization. *Remote Sensing of Environment*, 66, 1 : 1-16. DOI : 10.1016/S0034-4257(98)00031-5.
- Hou, H., Takamatsu, T., Koshikawa, M. K., Hosomi, M., 2005. Trace metals in bulk precipitation and throughfall in a suburban area of Japan. *Atmospheric Environment*, 39, 20 : 3583-3595. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2005.02.035.
- Houze, R. A., 1997. Stratiform Precipitation in Regions of Convection: A Meteorological Paradox? *Bulletin of the American Meteorological Society*, 78, 10 : 18. DOI : [https://doi.org/10.1175/1520-0477\(1997\)078<2179:SPIROC>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0477(1997)078<2179:SPIROC>2.0.CO;2).
- Hoyle, C. R., Boy, M., Donahue, N. M., Fry, J. L., Glasius, M., Guenther, A., Hallar, A. G., Huff Hartz, K., Petters, M. D., Petäjä, T., Rosenoern, T., Sullivan, A. P., 2011. A review of the anthropogenic influence

- on biogenic secondary organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 1 : 321-343. DOI : 10.5194/acp-11-321-2011.
- Huff, F. A., 1973. Summary report of Metromex studies, 1971--1972. URL : <http://www.osti.gov/servlets/purl/4325879/>. DOI : 10.2172/4325879.
- Huff, F. A., Stout, G. E., 1964. Distribution of Radioactive Rainout in Convective Rainfall. *Journal of Applied Meteorology (1962-1982)*, 3, 6 : 707-717.
- Huneeus, N., Schulz, M., Balkanski, Y., Griesfeller, J., Prospero, M. J., Kinne, S., Bauer, S., Boucher, O., Chin, M., Dentener, F., Diehl, T., Easter, R., Fillmore, D., Ghan, S., Ginoux, P., Grini, A., Horowitz, L., Koch, D., Krol, M. C., Landing, W., Liu, X., Mahowald, N., Miller, R., Morcrette, J. J., Myhre, G., Penner, J., Perlwitz, J., Stier, P., Takemura, T., Zender, C. S., 2011. Global dust model intercomparison in AeroCom phase I. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11 : 7781-7816. DOI : 10.5194/acp-11-7781-2011.
- Ichoku, C., Kaufman, Y. J., Remer, L. A., Levy, R., 2004. Global aerosol remote sensing from MODIS. *Advances in Space Research*, 34, 4 : 820-827. DOI : 10.1016/j.asr.2003.07.071.
- Iijima, A., Sato, K., Yano, K., Tago, H., Kato, M., Kimura, H., Furuta, N., 2007. Particle size and composition distribution analysis of automotive brake abrasion dusts for the evaluation of antimony sources of airborne particulate matter. *Atmospheric Environment*, 41, 23 : 4908-4919. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2007.02.005.
- IPCC, 2021. Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. DOI : 10.1017/9781009157896.
- Jackson, P. E., 2000. Ion Chromatography in Environmental Analysis. In Meyers, R. A. (dir.). *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK. DOI : 10.1002/9780470027318.a0835.
- Jaffrezo, J. I., Colin, J. I., 1987. Construction and exploitation of an automatic sequential wet-only rain sampler. *Environmental Technology Letters*, 8, 1-12 : 467-474. DOI : 10.1080/09593338709384507.
- Jaffrezo, J.-L., Colin, J.-L., 1988. Rain-aerosol coupling in urban area: Scavenging ratio measurement and identification of some transfer processes. *Atmospheric Environment (1967)*, 22, 5 : 929-935. DOI : 10.1016/0004-6981(88)90270-3.
- Jaffrezo, J.-L., Colin, J.-L., Gros, J.-M., 1990. Some physical factors influencing scavenging ratios. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24, 12 : 3073-3083. DOI : 10.1016/0960-1686(90)90486-7.
- Jickells, T. D., An, Z. S., Andersen, K. K., Baker, A. R., Bergametti, G., Brooks, N., Cao, J. J., Boyd, P. W., Duce, R. A., Hunter, K. A., Kawahata, H., Kubilay, N., laRoche, J., Liss, P. S., Mahowald, N., Prospero, J. M., Ridgwell, A. J., Tegen, I., Torres, R., 2005. Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate. *Science*, 308, 5718 : 67-71. DOI : 10.1126/science.1105959.
- Jickells, T. D., Baker, A. R., Chance, R., 2016. Atmospheric transport of trace elements and nutrients to the oceans. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374, 2081 : 20150286. DOI : 10.1098/rsta.2015.0286.
- Jones, A. C., Hill, A., Hemmings, J., Lemaitre, P., Quérel, A., Ryder, C. L., Woodward, S., 2022. Below-cloud scavenging of aerosol by rain: a review of numerical modelling approaches and sensitivity simulations with mineral dust in the Met Office's Unified Model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22, 17 : 11381-11407. DOI : 10.5194/acp-22-11381-2022.
- Kaly, F., Marticorena, B., Chatenet, B., Rajot, J. L., Janicot, S., Niang, A., Yahi, H., Thiria, S., Maman, A., Zakou, A., Coulibaly, B. S., Coulibaly, M., Koné, I., Traoré, S., Diallo, A., Ndiaye, T., 2015. Variability of mineral dust concentrations over West Africa monitored by the Sahelian Dust Transect. *Atmospheric Research*, 164-165 : 226-241. DOI : 10.1016/j.atmosres.2015.05.011.
- Kane, M. M., Rendell, A. R., Jickells, T. D., 1994. Atmospheric scavenging processes over the North Sea. *Atmospheric Environment*, 28, 15 : 2523-2530. DOI : 10.1016/1352-2310(94)90402-2.
- Karlsson, S., Wolrath, H., Dahlén, J., 1999. Influence of filtration, preservation and storing on the analysis of low molecular weight organic acids in natural waters. *Water Research*, 33, 11 : 2569-2578.

- Karşı, M. B. B., Yenisoy-Karakaş, S., Karakaş, D., 2018. Investigation of washout and rainout processes in sequential rain samples. *Atmospheric Environment*, 190 : 53-64. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2018.07.018.
- Kasahara, M., Ogiwara, H., Yamamoto, K., 1996. Soluble and insoluble components of air pollutants scavenged by rain water. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 118, 1 : 400-402. DOI : 10.1016/0168-583X(95)01087-4.
- Kasper-Giebl, A., Kalina, M. F., Puxbaum, H., 1999. Scavenging ratios for sulfate, ammonium and nitrate determined at Mt. Sonnblick (3106m a.s.l.). *Atmospheric Environment*, 33, 6 : 895-906. DOI : 10.1016/S1352-2310(98)00279-9.
- Keene, W. C., Pszenny, A. A. P., Galloway, J. N., Hawley, M. E., 1986. Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 91, D6 : 6647-6658. DOI : 10.1029/JD091iD06p06647.
- Keng, E. Y. H., Orr, C., 1966. Thermal precipitation and particle conductivity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 22, 2 : 107-116. DOI : 10.1016/0021-9797(66)90071-3.
- Kennedy, V. C., Zellweger, G. W., Avanzino, R. J., 1979. Variation of rain chemistry during storms at two sites in northern California. *Water Resources Research*, 15, 3 : 687-702. DOI : 10.1029/WR015i003p00687.
- Kerker, M., Hampl, V., 1974. Scavenging of Aerosol Particles by a Falling Water Drop and Calculation of Washout Coefficients. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 31, 5 : 1368-1376. DOI : 10.1175/1520-0469(1974)031<1368:SOAPBA>2.0.CO;2.
- Khare, P., Kapoor, S., Kulshrestha, U. C., Saxena, A., Kumar, N., Kumari, K. M., Srivastava, S. S., 1996. Variation in Ionic Composition of Precipitation Collected by Sequential Sampling. *Environmental Technology*, 17, 6 : 637-642. DOI : 10.1080/09593331708616428.
- Kim, K. D., Lee, S., Kim, J.-J., Lee, S.-H., Lee, D., Lee, J.-B., Choi, J.-Y., Kim, M. J., 2021. Effect of Wet Deposition on Secondary Inorganic Aerosols Using an Urban-Scale Air Quality Model. *Atmosphere*, 12, 2 : 168. DOI : 10.3390/atmos12020168.
- Kirsch, B., Ament, F., Hohenegger, C., 2021. Convective cold pools in long-term boundary layer mast observations. *Monthly Weather Review*, 1, aop. DOI : 10.1175/MWR-D-20-0197.1.
- Klose, M., Jorba, O., Gonçalves Ageitos, M., Escribano, J., Dawson, M. L., Obiso, V., Di Tomaso, E., Basart, S., Montané Pinto, G., Macchia, F., Ginoux, P., Guerschman, J., Prigent, C., Huang, Y., Kok, J. F., Miller, R. L., Pérez García-Pando, C., 2021. Mineral dust cycle in the Multiscale Online Nonhydrostatic Atmosphere Chemistry model (MONARCH) Version 2.0. *Geoscientific Model Development*, 14, 10 : 6403-6444. DOI : 10.5194/gmd-14-6403-2021.
- Klüser, L., Kleiber, P., Holzer-Popp, T., Grassian, V. H., 2012. Desert dust observation from space – Application of measured mineral component infrared extinction spectra. *Atmospheric Environment*, 54 : 419-427. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2012.02.011.
- Knippertz, P., Trentmann, J., Seifert, A., 2009. High-resolution simulations of convective cold pools over the northwestern Sahara. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114, D8. DOI : <https://doi.org/10.1029/2008JD011271>.
- Kondo, Y., Komazaki, Y., Miyazaki, Y., Moteki, N., Takegawa, N., Kodama, D., Deguchi, S., Nogami, M., Fukuda, M., Miyakawa, T., Morino, Y., Koike, M., Sakurai, H., Ehara, K., 2006. Temporal variations of elemental carbon in Tokyo. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111, D12. DOI : 10.1029/2005JD006257.
- Krey, P. W., Toonkel, L. E., 1974. Scavenging ratios. Proc. of Symp. on Precipitation Scavenging. CONF 741003 NTIS Springfield, Champaign, Illinois, USA.
- Kronmiller, K. G., Ellenson, W. D., Baumgardner, R. E., Stevens, R. K., Paur, R. J., 1990. Development and evaluation of an acid precipitation monitor for fractional event sampling with capability for real-time pH and conductivity measurement. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24, 3 : 525-536. DOI : 10.1016/0960-1686(90)90007-A.

- Kubilay, N., Nickovic, S., Moulin, C., Dulac, F., 2000. An illustration of the transport and deposition of mineral dust onto the eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 34, 8 : 1293-1303. DOI : 10.1016/S1352-2310(99)00179-X.
- Kulshrestha, U. C., Reddy, L. A. K., Satyanarayana, J., Kulshrestha, M. J., 2009. Real-time wet scavenging of major chemical constituents of aerosols and role of rain intensity in Indian region. *Atmospheric Environment*, 43, 32 : 5123-5127. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2009.07.025.
- Kulshrestha, U. C., Sarkar, A. K., Srivastava, S. S., Parashar, D. C., 1995. A study on short-time sampling of individual rain events at New Delhi during monsoon, 1994. *Water, Air, and Soil Pollution*, 85, 4 : 2143-2148. DOI : 10.1007/BF01186151.
- Laakso, L., Grönholm, T., Rannik, Ü., Kosmale, M., Fiedler, V., Vehkamäki, H., Kulmala, M., 2003. Ultrafine particle scavenging coefficients calculated from 6 years field measurements. *Atmospheric Environment*, 37, 25 : 3605-3613. DOI : 10.1016/S1352-2310(03)00326-1.
- Lafon, S., Sokolik, I. N., Rajot, J. L., Caquineau, S., Gaudichet, A., 2006. Characterization of iron oxides in mineral dust aerosols: Implications for light absorption. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111, D21. DOI : 10.1029/2005JD007016.
- Laouali, D., Delon, C., Adon, M., Ndiaye, O., Saneh, I., Gardrat, E., Dias-Alves, M., Tagesson, T., Fensholt, R., Galy-Lacaux, C., 2021. Source contributions in precipitation chemistry and analysis of atmospheric nitrogen deposition in a Sahelian dry savanna site in West Africa. *Atmospheric Research*, 251 : 105423. DOI : 10.1016/j.atmosres.2020.105423.
- Laquer, F. C., 1990. Sequential precipitation samplers: A literature review. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24, 9 : 2289-2297. DOI : 10.1016/0960-1686(90)90322-E.
- Laurent, B., Audoux, T., Bibi, M., Dulac, F., Bergametti, G., 2022. Mass Deposition. In Dulac, F., Sauvage, S., Hamonou, E. (dir.). *Atmospheric Chemistry in the Mediterranean Region: Volume 2 - From Air Pollutant Sources to Impacts*. Springer International Publishing, Cham. DOI : 10.1007/978-3-030-82385-6_16.
- Laurent, B., Losno, R., Chevaillier, S., Vincent, J., Rouillet, P., Bon Nguyen, E., Ouboulmane, N., Triquet, S., Fournier, M., Raimbault, P., Bergametti, G., 2015. An automatic collector to monitor insoluble atmospheric deposition: application for mineral dust deposition. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8, 7 : 2801-2811. DOI : 10.5194/amt-8-2801-2015.
- Laurent, H., D'Amato, N., Lebel, T., 1998. How important is the contribution of the mesoscale convective complexes to the Sahelian rainfall? *Physics and Chemistry of the Earth*, 23, 5 : 629-633. DOI : 10.1016/S0079-1946(98)00099-8.
- LCSQA, 2016. Programmes de recherche expérimentaux pour l'étude des sources de PM en air ambiant. Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air. URL : <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2016/ineris/programmes-recherche-experimentaux-etude-sources-pm-air-ambiant>.
- Leary, C. A., Houze, R. A., 1979. Melting and Evaporation of Hydrometeors in Precipitation from the Anvil Clouds of Deep Tropical Convection. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 36, 4 : 669-679. DOI : 10.1175/1520-0469(1979)036<0669:MAEOHI>2.0.CO;2.
- Lebel, T., Diedhiou, A., Laurent, H., 2003. Seasonal cycle and interannual variability of the Sahelian rainfall at hydrological scales. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108, D8. DOI : 10.1029/2001JD001580.
- Lelieveld, J., Evans, J. S., Fnais, M., Giannadaki, D., Pozzer, A., 2015. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature*, 525, 7569 : 367-371. DOI : 10.1038/nature15371.
- Lemaitre, P., Querel, A., Monier, M., Menard, T., Porcheron, E., Flossmann, A. I., 2017. Experimental evidence of the rear capture of aerosol particles by raindrops. *Atmospheric Chemistry and Physics* : 19.
- Lequy, E., Avila, A., Boudiaf Nait Kaci, M., Turpault, M.-P., 2018. Atmospheric deposition of particulate matter between Algeria and France: Contribution of long and short-term sources. *Atmospheric Environment*, 191 : 181-193. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2018.08.013.

- Lequy, É., Conil, S., Turpault, M.-P., 2012. Impacts of Aeolian dust deposition on European forest sustainability: A review. *Forest Ecology and Management*, 267 : 240-252. DOI : 10.1016/j.foreco.2011.12.005.
- Lewis, E. R., Schwartz, S. E., 2004. Fundamentals. *Sea Salt Aerosol Production: Mechanisms, Methods, Measurements and Models*. American Geophysical Union (AGU). DOI : 10.1002/9781118666050.ch2.
- Liao, H., Seinfeld, J. H., 1998. Radiative forcing by mineral dust aerosols: Sensitivity to key variables. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103, D24 : 31637-31645. DOI : 10.1029/1998JD200036.
- Likens, G. E., Eaton, J. S., Galloway, J. N., 1974. Precipitation as a source of nutrients for terrestrial and aquatic ecosystems. Proc. of Symp. on Precipitation Scavenging. CONF 741003 NTIS Springfield, Champaign, Illinois, USA.
- Lim, B., Jickells, T. D., Colin, J. L., Losno, R., 1994. 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, 3 : 349-362. DOI : 10.1029/94GB01267.
- Lim, B., Jickells, T. D., Davies, T. D., 1991. Sequential sampling of particles, major ions and total trace metals in wet deposition. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25, 3 : 745-762. DOI : 10.1016/0960-1686(91)90073-G.
- Lin, C., Huo, T., Yang, F., Wang, B., Chen, Y., Wang, H., 2021. Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Aerosol and Precipitation and their Scavenging Ratios in an Urban Environment in Southwest China. *Aerosol and Air Quality Research*, 21, 5 : 200513. DOI : 10.4209/aaqr.200513.
- Lindberg, S. E., 1982. Factors influencing trace metal, sulfate and hydrogen ion concentrations in rain. *Atmospheric Environment (1967)*, 16, 7 : 1701-1709. DOI : 10.1016/0004-6981(82)90263-3.
- Lindberg, S. E., Harriss, R. C., Turner, R. R., Shriner, D. S., Huff, D. D., 1979. Mechanisms and rates of atmospheric deposition of selected trace elements and sulfate to a deciduous forest watershed. [Roles of dry and wet deposition concentrations measured in Walker Branch Watershed]. Oak Ridge National Lab., TN (USA), United States. URL : <https://www.osti.gov/biblio/5997611>. DOI : 10.2172/5997611.
- Long, S., Zeng, J., Li, Y., Bao, L., Cao, L., Liu, K., Xu, L., Lin, J., Liu, W., Wang, G., Yao, J., Ma, C., Zhao, Y., 2014. Characteristics of secondary inorganic aerosol and sulfate species in size-fractionated aerosol particles in Shanghai. *Journal of Environmental Sciences*, 26, 5 : 1040-1051. DOI : 10.1016/S1001-0742(13)60521-5.
- Loosmore, G. A., Cederwall, R. T., 2004. Precipitation scavenging of atmospheric aerosols for emergency response applications: testing an updated model with new real-time data. *Atmospheric Environment*, 38, 7 : 993-1003. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2003.10.055.
- Losno, R., 1989. Chimie d'éléments minéraux en traces dans les pluies méditerranéennes. PhD Thesis, Université Paris 7, Paris.
- Losno, R., Bergametti, G., Buat-Ménard, P., 1988. Zinc partitioning in Mediterranean rainwater. *Geophysical Research Letters*, 15, 12 : 1389-1392. DOI : 10.1029/GL015i012p01389.
- Lu, H., Shao, Y., 2001. Toward quantitative prediction of dust storms: an integrated wind erosion modelling system and its applications. *Environmental Modelling & Software*, 16, 3 : 233-249. DOI : 10.1016/S1364-8152(00)00083-9.
- Luo, W., 2001. Wet-deposition fluxes of soluble chemical species and the elements in insoluble materials. *Atmospheric Environment*, 35, 16 : 2963-2967. DOI : 10.1016/S1352-2310(00)00484-2.
- Ma, C.-J., 2006. Chemical composition of a yellowish rainfall by the application of PIXE and micro-PIXE technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 251, 2 : 501-506. DOI : 10.1016/j.nimb.2006.07.025.
- Macher, J., 1993. Biological Aerosol, 12. Tutorial Session 10. Oak Brook, Illinois.
- Mackie, D. S., Boyd, P. W., Hunter, K. A., McTainsh, G. H., 2005. Simulating the cloud processing of iron in Australian dust: pH and dust concentration. *Geophysical Research Letters*, 32, 6. DOI : 10.1029/2004GL022122.

- Mahowald, N. M., Baker, A. R., Bergametti, G., Brooks, N., Duce, R. A., Jickells, T. D., Kubilay, N., Prospero, J. M., Tegen, I., 2005. Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 19, 4. DOI : 10.1029/2004GB002402.
- Mamun, A. A., Cheng, I., Zhang, L., Dabek-Zlotorzynska, E., Charland, J.-P., 2020. Overview of size distribution, concentration, and dry deposition of airborne particulate elements measured worldwide. *Environmental Reviews*, 28, 1 : 77-88.
- Mangoni, M., Udisti, R., Piccardi, G., 1998. Sequential Sampling of Rain: Construction and Operation of an Automatic Wet-Only Apparatus. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 69, 1 : 53-66. DOI : 10.1080/03067319808032574.
- Markaki, Z., Loÿe-Pilot, M. D., Violaki, K., Benyahya, L., Mihalopoulos, N., 2010. Variability of atmospheric deposition of dissolved nitrogen and phosphorus in the Mediterranean and possible link to the anomalous seawater N/P ratio. *Marine Chemistry*, 120, 1 : 187-194. DOI : 10.1016/j.marchem.2008.10.005.
- Marsham, J. H., Parker, D. J., Grams, C. M., Taylor, C. M., Haywood, J. M., 2008. Uplift of Saharan dust south of the intertropical discontinuity. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113, D21. DOI : <https://doi.org/10.1029/2008JD009844>.
- Marticorena, B., Bergametti, G., 1995. Modeling the atmospheric dust cycle: 1. Design of a soil-derived dust emission scheme. *Journal of Geophysical Research*, 100, D8 : 16415. DOI : 10.1029/95JD00690.
- Marticorena, B., Chatenet, B., Rajot, J. L., Bergametti, G., Deroubaix, A., Vincent, J., Kouoi, A., Schmechtig, C., Coulibaly, M., Diallo, A., Koné, I., Maman, A., NDiaye, T., Zakou, A., 2017. Mineral dust over west and central Sahel: Seasonal patterns of dry and wet deposition fluxes from a pluriannual sampling (2006–2012). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122, 2 : 1338-1364. DOI : 10.1002/2016JD025995.
- Marticorena, B., Chatenet, B., Rajot, J. L., Traore, S., Coulibaly, M., Diallo, A., Kone, I., Maman, A., Diaye, T. N., Zakou, A., 2010. Temporal variability of mineral dust concentrations over West Africa: analyses of a pluriannual monitoring from the AMMA Sahelian Dust Transect. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 18 : 8899-8915. DOI : 10.5194/acp-10-8899-2010.
- Martin, J. H., Fitzwater, S. E., 1988. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. *Nature*, 331, 6154 : 341-343. DOI : 10.1038/331341a0.
- Mather, T. A., Pyle, D. M., Oppenheimer, C., 2003. Tropospheric volcanic aerosol. *Geophysical Monograph-American Geophysical Union*, 139 : 189-212.
- Mathon, V., Laurent, H., Lebel, T., 2002. Mesoscale Convective System Rainfall in the Sahel. *Journal of Applied Meteorology*, 41 : 12. DOI : [https://doi.org/10.1175/1520-0450\(2002\)041<1081:MCSRIT>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0450(2002)041<1081:MCSRIT>2.0.CO;2).
- Michalski, R., Kurzyca, I., 2006. Determination of Nitrogen Species (Nitrate, Nitrite and Ammonia Ions) in Environmental Samples by Ion Chromatography. 15.
- Michelsen, N., Laube, G., Friesen, J., Weise, S. M., Bait Said, A. B. A., Müller, T., 2019. Technical note: A microcontroller-based automatic rain sampler for stable isotope studies. *Hydrology and Earth System Sciences*, 23, 6 : 2637-2645. DOI : <https://doi.org/10.5194/hess-23-2637-2019>.
- Migliavacca, D. M., Teixeira, E. C., Raya Rodriguez, M. T., Wiegand, F., Pereira, F. N., 2010. Analysis of the sulfate aerosol scavenging processes in the metropolitan area of Porto Alegre (MAPA), RS, Brazil. *Atmospheric Pollution Research*, 1, 2 : 82-93. DOI : 10.5094/APR.2010.011.
- Mircea, M., Stefan, S., Fuzzi, S., 2000. Precipitation scavenging coefficient: influence of measured aerosol and raindrop size distributions. *Atmospheric Environment*, 34, 29 : 5169-5174. DOI : 10.1016/S1352-2310(00)00199-0.
- Misra, P. K., Chan, W. H., Chung, D., Tang, Al. J. S., 1985. Scavenging ratios of acidic pollutants and their use in long-range transport models. *Atmospheric Environment (1967)*, 19, 9 : 1471-1475. DOI : 10.1016/0004-6981(85)90284-7.
- Monteiro, L. R., Terzer-Wassmuth, S., Matiatos, I., Douence, C., Wassenaar, L. I., 2021. Distinguishing in-cloud and below-cloud short and distal N-sources from high-temporal resolution seasonal nitrate and

- ammonium deposition in Vienna, Austria. *Atmospheric Environment*, 266 : 118740. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2021.118740.
- Monteith, D. T., Hildrew, A. G., Flower, R. J., Raven, P. J., Beaumont, W. R. B., Collen, P., Kreiser, A. M., Shilland, E. M., Winterbottom, J. H., 2005. Biological responses to the chemical recovery of acidified fresh waters in the UK. *Environmental Pollution*, 137, 1 : 83-101. DOI : 10.1016/j.envpol.2004.12.026.
- Moody, J. R., Lindstrom, R. M., 1977. Selection and cleaning of plastic containers for storage of trace element samples. *Analytical Chemistry*, 49, 14 : 2264-2267.
- Moore, J. K., Doney, S. C., Lindsay, K., Mahowald, N., Michaels, A. F., 2006. Nitrogen fixation amplifies the ocean biogeochemical response to decadal timescale variations in mineral dust deposition. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 58, 5 : 560-572. DOI : 10.1111/j.1600-0889.2006.00209.x.
- Moretti, S., Salmatouidis, A., Querol, X., Tassone, A., Andreoli, V., Bencardino, M., Pirrone, N., Sprovieri, F., Naccarato, A., 2020. Contribution of Volcanic and Fumarolic Emission to the Aerosol in Marine Atmosphere in the Central Mediterranean Sea: Results from Med-Oceanor 2017 Cruise Campaign. *Atmosphere*, 11, 2 : 149. DOI : 10.3390/atmos11020149.
- Myhre, G., Samset, B. H., Schulz, M., Balkanski, Y., Bauer, S., Berntsen, T. K., Bian, H., Bellouin, N., Chin, M., Diehl, T., Easter, R. C., Feichter, J., Ghan, S. J., Hauglustaine, D., Iversen, T., Kinne, S., Kirkevåg, A., Lamarque, J.-F., Lin, G., Liu, X., Lund, M. T., Luo, G., Ma, X., van Noije, T., Penner, J. E., Rasch, P. J., Ruiz, A., Seland, Ø., Skeie, R. B., Stier, P., Takemura, T., Tsigaridis, K., Wang, P., Wang, Z., Xu, L., Yu, H., Yu, F., Yoon, J.-H., Zhang, K., Zhang, H., Zhou, C., 2013. Radiative forcing of the direct aerosol effect from AeroCom Phase II simulations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 4 : 1853-1877. DOI : 10.5194/acp-13-1853-2013.
- Naik, M. S., Khemani, L. T., Momin, G. A., Rao, P. S. P., Pillai, A. G., Safai, P. D., 1994. Variation in the ionic composition in convective showers in Pune, India. *Tellus B*, 46, 1 : 68-75. DOI : 10.1034/j.1600-0889.1994.00006.x.
- Nesbitt, S. W., Zipser, E. J., 2003. The Diurnal Cycle of Rainfall and Convective Intensity according to Three Years of TRMM Measurements. *Journal of Climate*, 16, 10 : 1456-1475. DOI : 10.1175/1520-0442(2003)016<1456:TDCORA>2.0.CO;2.
- Nicholson, S. E., 2013. The West African Sahel: A Review of Recent Studies on the Rainfall Regime and Its Interannual Variability. *ISRN Meteorology*, 2013 : 1-32. DOI : 10.1155/2013/453521.
- Nihlén, T., Mattsson, J. O., Rapp, A., Gagaoudaki, C., Kornaros, G., Papageorgiou, J., 1995. Monitoring of Saharan dust fallout on Crete and its contribution to soil formation. *Tellus B*, 47, 3 : 365-374. DOI : 10.1034/j.1600-0889.47.issue3.7.x.
- Nzeukou, A., Sauvageot, H., Ochou, A. D., Kebe, C. M. F., 2004. Raindrop Size Distribution and Radar Parameters at Cape Verde. *Journal of Applied Meteorology*, 43, 1 : 90-105. DOI : 10.1175/1520-0450(2004)043<0090:RSDARP>2.0.CO;2.
- Oberdörster, G., 2000. Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 74, 1 : 1-8. DOI : 10.1007/s004200000185.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., Oberdörster, J., 2005. Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. *Environmental Health Perspectives*, 113, 7 : 823-839. DOI : 10.1289/ehp.7339.
- Oduber, F., Calvo, A. I., Blanco-Alegre, C., Castro, A., Alves, C., Cerqueira, M., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Martín-Villacorta, J., Esteves, V., Fraile, R., 2021. Towards a model for aerosol removal by rain scavenging: The role of physical-chemical characteristics of raindrops. *Water Research*, 190 : 116758. DOI : 10.1016/j.watres.2020.116758.
- Oduber, F., Calvo, A. I., Castro, A., Blanco-Alegre, C., Alves, C., Barata, J., Nunes, T., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Cerqueira, M., Martín-Villacorta, J., Esteves, V., Fraile, R., 2020. Chemical composition of rainwater under two events of aerosol transport: A Saharan dust outbreak and wildfires. *Science of The Total Environment*, 734 : 139202. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2020.139202.
- O'Hara, S. L., Clarke, M. L., Elatrash, M. S., 2006. Field measurements of desert dust deposition in Libya. *Atmospheric Environment*, 40, 21 : 3881-3897. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2006.02.020.

- Okita, T., Hara, H., Fukuzaki, N., 1996. Measurements of atmospheric SO₂ and SO₄²⁻, and determination of the wet scavenging coefficient of sulfate aerosols for the winter monsoon season over the sea of Japan. *Atmospheric Environment*, 30, 22 : 3733-3739. DOI : 10.1016/1352-2310(96)00090-8.
- Okuda, T., Iwase, T., Ueda, H., Suda, Y., Tanaka, S., Dokiya, Y., Fushimi, K., Hosoe, M., 2005. Long-term trend of chemical constituents in precipitation in Tokyo metropolitan area, Japan, from 1990 to 2002. *Science of The Total Environment*, 339, 1 : 127-141. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2004.07.024.
- Olszowski, T., 2016. Changes in PM₁₀ concentration due to large-scale rainfall. *Arabian Journal of Geosciences*, 9, 2 : 160. DOI : 10.1007/s12517-015-2163-2.
2017. Comparison of PM₁₀ washout on urban and rural areas. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 24, 3 : 381-395. DOI : 10.1515/eces-2017-0025.
- Orange, D., 1990. Mesure du dépôt au sol des aérosols désertiques. Une méthode simple de prélèvement: le capteur pyramidal. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.Série 2: Mécanique...*, 311, 1 : 167-172.
- Osada, K., Ura, S., Kagawa, M., Mikami, M., Tanaka, T. Y., Matoba, S., Aoki, K., Shinoda, M., Kurosaki, Y., Hayashi, M., Shimizu, A., Uematsu, M., 2014. Wet and dry deposition of mineral dust particles in Japan: factors related to temporal variation and spatial distribution. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 2 : 1107-1121. DOI : <https://doi.org/10.5194/acp-14-1107-2014>.
- Ouyang, W., Guo, B., Cai, G., Li, Q., Han, S., Liu, B., Liu, X., 2015. The washing effect of precipitation on particulate matter and the pollution dynamics of rainwater in downtown Beijing. *Science of The Total Environment*, 505 : 306-314. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2014.09.062.
- Pant, P., Harrison, R. M., 2013. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. *Atmospheric Environment*, 77 : 78-97. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2013.04.028.
- Park, S. H., Jung, C. H., Jung, K. R., Lee, B. K., Lee, K. W., 2005. Wet scrubbing of polydisperse aerosols by freely falling droplets. *Journal of Aerosol Science*, 36, 12 : 1444-1458. DOI : 10.1016/j.jaerosci.2005.03.012.
- Peirson, D. H., Cawse, P. A., Salmon, L., Cambray, R. S., 1973. Trace Elements in the Atmospheric Environment. *Nature*, 241, 5387 : 252-256. DOI : 10.1038/241252a0.
- Pelicho, A. F., Martins, L. D., Nomi, S. N., Solci, M. C., 2006. Integrated and sequential bulk and wet-only samplings of atmospheric precipitation in Londrina, South Brazil (1998–2002). *Atmospheric Environment*, 40, 35 : 6827-6835. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2006.05.075.
- Pérez, C., Haustein, K., Janjic, Z., Jorba, O., Huneus, N., Baldasano, J. M., Black, T., Basart, S., Nickovic, S., Miller, R. L., Perlwitz, J. P., Schulz, M., Thomson, M., 2011. Atmospheric dust modeling from meso to global scales with the online NMMB/BSC-Dust model – Part 1: Model description, annual simulations and evaluation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 24 : 13001-13027. DOI : 10.5194/acp-11-13001-2011.
- Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Forastiere, F., Stafoggia, M., 2013. African dust outbreaks over the Mediterranean Basin during 2001-2011: PM₁₀ concentrations, phenomenology and trends, and its relation with synoptic and mesoscale meteorology. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 3 : 1395-1410. DOI : 10.5194/acp-13-1395-2013.
- Pope III, C. A., Burnett, R. T., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G. D., 2002. Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution. *JAMA*, 287, 9 : 1132-1141. DOI : 10.1001/jama.287.9.1132.
- Pratt, G. C., Krupa, S. V., 1985. Aerosol chemistry in Minnesota and Wisconsin and its relation to rainfall chemistry. *Atmospheric Environment (1967)*, 19, 6 : 961-971. DOI : 10.1016/0004-6981(85)90241-0.
- Prospero, J. M., Collard, F.-X., Molinié, J., Jeannot, A., 2014. Characterizing the annual cycle of African dust transport to the Caribbean Basin and South America and its impact on the environment and air quality. *Global Biogeochemical Cycles*, 28, 7 : 757-773. DOI : 10.1002/2013GB004802.

- Prospero, J. M., Landing, W. M., Schulz, M., 2010. African dust deposition to Florida: Temporal and spatial variability and comparisons to models. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115, D13. DOI : 10.1029/2009JD012773.
- Prospero, J. M., Nees, R. T., Uematsu, M., 1987. Deposition rate of particulate and dissolved aluminum derived from saharan dust in precipitation at Miami, Florida. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 92, D12 : 14723-14731. DOI : <https://doi.org/10.1029/JD092iD12p14723>.
- Provod, M., Marsham, J. H., Parker, D. J., Birch, C. E., 2016. A Characterization of Cold Pools in the West African Sahel. *Monthly Weather Review*, 144, 5 : 1923-1934. DOI : 10.1175/MWR-D-15-0023.1.
- Pruppacher, H. R., Klett, J. D., 1996. *Microphysics of Clouds and Precipitation*. Springer Science & Business Media.
- Pu, W., Quan, W., Ma, Z., Shi, X., Zhao, X., Zhang, L., Wang, Z., Wang, W., 2017. Long-term trend of chemical composition of atmospheric precipitation at a regional background station in Northern China. *Science of The Total Environment*, 580 : 1340-1350. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2016.12.097.
- Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Brink, H. ten, Tørseth, K., Wiedensohler, A., 2004. A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38, 16 : 2579-2595. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2004.01.041.
- Pye, K., 1987. *Aeolian dust and dust deposits*. Elsevier.
1992. Aeolian dust transport and deposition over crete and adjacent parts of the mediterranean sea. *Earth Surface Processes and Landforms*, 17, 3 : 271-288. DOI : 10.1002/esp.3290170306.
- Quérel, A., Lemaître, P., Monier, M., Porcheron, E., Flossmann, A. I., Hervo, M., 2014. An experiment to measure raindrop collection efficiencies: influence of rear capture. *Atmospheric Measurement Techniques*, 7, 5 : 1321-1330. DOI : <https://doi.org/10.5194/amt-7-1321-2014>.
- Quérel, A., Monier, M., Flossmann, A. I., Lemaître, P., Porcheron, E., 2013. The importance of new collection efficiency values including the effect of rear capture for the below-cloud scavenging of aerosol particles. *Atmospheric Research*, 142 : 57-66. DOI : 10.1016/j.atmosres.2013.06.008.
- Rajot, J. L., Formenti, P., Alfaro, S., Desboeufs, K., Chevaillier, S., Chatenet, B., Gaudichet, A., Journet, E., Marticorena, B., Triquet, S., Maman, A., Mouget, N., Zakou, A., 2008. AMMA dust experiment: An overview of measurements performed during the dry season special observation period (SOP0) at the Banizoumbou (Niger) supersite. *Journal of Geophysical Research*, 113 : D00C14. DOI : 10.1029/2008JD009906.
- Ramanathan, V., Crutzen, P. J., Kiehl, J. T., Rosenfeld, D., 2001. Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle. *Science*, 294, 5549 : 2119-2124. DOI : 10.1126/science.1064034.
- Ramsperger, B., Herrmann, L., Stahr, K., 1998. Dust characteristics and source-sink relations in eastern West Africa (SW-Niger and Benin) and South America (Argentinean Pampas). *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 161, 4 : 357-363. DOI : <https://doi.org/10.1002/jpln.1998.3581610404>.
- Ranger, J., Turpault, M.-P., 1999. Input–output nutrient budgets as a diagnostic tool for sustainable forest management1Communication presented at the IEA Bioenergy, Task XII Conference 'Indicators of Sustainable Forest Management', Eddleston, Scotland, 20–25 September, 1997.1. *Forest Ecology and Management*, 122, 1 : 139-154. DOI : 10.1016/S0378-1127(99)00038-9.
- Rastogi, N., Sarin, M., 2005. Chemical characteristics of individual rain events from a semi-arid region in India: Three-year study. *Atmospheric Environment*, 39, 18 : 3313-3323. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2005.01.053.
- Redelsperger, J.-L., Thorncroft, C. D., Diedhiou, A., Lebel, T., Parker, D. J., Polcher, J., 2006. African Monsoon Multidisciplinary Analysis: An International Research Project and Field Campaign. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 87, 12 : 1739-1746. DOI : 10.1175/BAMS-87-12-1739.

- Reimann, C., Siewers, U., Skarphagen, H., Banks, D., 1999. Does bottle type and acid-washing influence trace element analyses by ICP-MS on water samples?: A test covering 62 elements and four bottle types: high density polyethene (HDPE), polypropene (PP), fluorinated ethene propene copolymer (FEP) and perfluoroalkoxy polymer (PFA). *Science of The Total Environment*, 239, 1: 111-130. DOI: 10.1016/S0048-9697(99)00302-2.
- Remer, L. A., Kaufman, Y. J., Tanré, D., Mattoo, S., Chu, D. A., Martins, J. V., Li, R.-R., Ichoku, C., Levy, R. C., Kleidman, R. G., Eck, T. F., Vermote, E., Holben, B. N., 2005. The MODIS Aerosol Algorithm, Products, and Validation. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 62, 4: 947-973. DOI: 10.1175/JAS3385.1.
- Rogora, M., Mosello, R., Marchetto, A., 2004. Long-term trends in the chemistry of atmospheric deposition in Northwestern Italy: the role of increasing Saharan dust deposition. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 56, 5: 426-434. DOI: 10.3402/tellusb.v56i5.16456.
- Rose, D., Wehner, B., Ketzler, M., Engler, C., Voigtländer, J., Tuch, T., Wiedensohler, A., 2006. Atmospheric number size distributions of soot particles and estimation of emission factors. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 4: 1021-1031. DOI: 10.5194/acp-6-1021-2006.
- Ross, H. B., 1986. The importance of reducing sample contamination in routine monitoring of trace metals in atmospheric precipitation. *Atmospheric Environment (1967)*, 20, 2: 401-405.
- Rott, C., 2001. Saharan sand and dust—characterisation, deposition rates and implications. Master Thesis, Royal Holloway University of London, Egham, UK.
- Roy, A., Chatterjee, A., Ghosh, A., Das, S. K., Ghosh, S. K., Raha, S., 2019. Below-cloud scavenging of size-segregated aerosols and its effect on rainwater acidity and nutrient deposition: A long-term (2009–2018) and real-time observation over eastern Himalaya. *Science of The Total Environment*, 674: 223-233. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.165.
- Roy, A., Chatterjee, A., Tiwari, S., Sarkar, C., Das, S. K., Ghosh, S. K., Raha, S., 2016. Precipitation chemistry over urban, rural and high altitude Himalayan stations in eastern India. *Atmospheric Research*, 181: 44-53. DOI: 10.1016/j.atmosres.2016.06.005.
- Sakata, M., Asakura, K., 2009. Factors contributing to seasonal variations in wet deposition fluxes of trace elements at sites along Japan Sea coast. *Atmospheric Environment*, 43, 25: 3867-3875. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.05.001.
- Sakata, M., Tani, Y., Takagi, T., 2008. Wet and dry deposition fluxes of trace elements in Tokyo Bay. *Atmospheric Environment*, 42, 23: 5913-5922. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.03.027.
- Salvador, P., Alonso-Pérez, S., Pey, J., Artíñano, B., de Bustos, J. J., Alastuey, A., Querol, X., 2014. African dust outbreaks over the western Mediterranean Basin: 11-year characterization of atmospheric circulation patterns and dust source areas. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 13: 6759-6775. DOI: 10.5194/acp-14-6759-2014.
- Samara, C., Tsitouridou, R., 2000. Fine and Coarse Ionic Aerosol Components in Relation to Wet and Dry Deposition. *Water, Air, and Soil Pollution*, 120, 1: 71-88. DOI: 10.1023/A:1005267021828.
- Samayamanthula, D. R., Sabarathinam, C., Alayyadhi, N. A., 2021. Trace Elements and Their Variation with pH in Rain Water in Arid Environment. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 80, 2: 331-349. DOI: 10.1007/s00244-020-00787-y.
- Santachiara, G., Prodi, F., Belosi, F., 2013. Atmospheric aerosol scavenging processes and the role of thermo- and diffusio-phoretic forces. *Atmospheric Research*, 128: 46-56. DOI: 10.1016/j.atmosres.2013.03.004.
- Santé Publique France, 2021. Impact de la pollution de l'air ambiant sur la mortalité en France métropolitaine. Réduction en lien avec le confinement du printemps 2020 et nouvelles données sur le poids total pour la période 2016-2019. Synthèse / Etudes et enquêtes. Santé Publique France. URL: Disponible à partir de l'URL: <http://www.santepubliquefrance.fr>.
- Savoie, D. L., Prospero, J. M., Nees, R. T., 1987. Washout ratios of nitrate, non-sea-salt sulfate and sea-salt on Virginia key, Florida and on American Samoa. *Atmospheric Environment (1967)*, 21, 1: 103-112. DOI: 10.1016/0004-6981(87)90275-7.

- Schepanski, K., Tegen, I., Laurent, B., Heinold, B., Macke, A., 2007. A new Saharan dust source activation frequency map derived from MSG-SEVIRI IR-channels. *Geophysical Research Letters*, 34, 18. DOI : 10.1029/2007GL030168.
- Scheuven, D., Schütz, L., Kandler, K., Ebert, M., Weinbruch, S., 2013. Bulk composition of northern African dust and its source sediments — A compilation. *Earth-Science Reviews*, 116 : 170-194. DOI : 10.1016/j.earscirev.2012.08.005.
- Schraufnagel, D. E., 2020. The health effects of ultrafine particles. *Experimental & Molecular Medicine*, 52, 3 : 311-317. DOI : 10.1038/s12276-020-0403-3.
- Schumacher, C., Houze, R. A., 2006. Stratiform precipitation production over sub-Saharan Africa and the tropical East Atlantic as observed by TRMM. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 132, 620 : 2235-2255. DOI : 10.1256/qj.05.121.
- Schütz, L., 1980. Long Range Transport of Desert Dust with Special Emphasis on the Sahara. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 338, 1 : 515-532. DOI : 10.1111/j.1749-6632.1980.tb17144.x.
- Schütz, L., Jaenicke, R., Pietrek, H., 1981. Saharan dust transport over the North Atlantic Ocean. In Péwé, T. L. (dir.). *Desert Dust: Origin, Characteristics, and Effect on Man*. Geological Society of America. DOI : 10.1130/SPE186-p87.
- Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., 2016. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons.
- Sekaly, A. L. R., Chakrabarti, C. L., Back, M. H., Grégoire, D. C., Lu, J. Y., Schroeder, W. H., 1999. Stability of dissolved metals in environmental aqueous samples: Rideau River surface water, rain and snow. *Analytica Chimica Acta*, 402, 1 : 223-231. DOI : 10.1016/S0003-2670(99)00529-2.
- Seymour, M. D., Stout, T., 1983. Observations on the chemical composition of rain using short sampling times during a single event. *Atmospheric Environment (1967)*, 17, 8 : 1483-1487. DOI : 10.1016/0004-6981(83)90301-3.
- Shao, Y., Lu, H., 2000. A simple expression for wind erosion threshold friction velocity. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105, D17 : 22437-22443. DOI : 10.1029/2000JD900304.
- Shimamura, T., Wada, T., Iwashita, M., Takaku, Y., Ohashi, H., 2006. Scavenging properties of major and trace species in rainfall collected in urban and suburban Tokyo. *Atmospheric Environment*, 40, 22 : 4220-4227. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2006.03.010.
- Shrestha, A. B., Wake, C. P., Dibb, J. E., Whitlow, S. I., 2002. Aerosol and Precipitation Chemistry at a Remote Himalayan Site in Nepal. *Aerosol Science and Technology*, 36, 4 : 441-456. DOI : 10.1080/027868202753571269.
- Sicard, P., Coddeville, P., Sauvage, S., Galloo, J.-C., 2007. Trends in Chemical Composition of Wet-only Precipitation at Rural French Monitoring Stations Over the 1990–2003 Period. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, 7, 1-3 : 49-58. DOI : 10.1007/s11267-006-9093-7.
- Sigha-Nkamdjou, L., Galy-Lacaux, C., Pont, V., Richard, S., Sighomnou, D., Lacaux, J. P., 2003. Rainwater Chemistry and Wet Deposition over the Equatorial Forested Ecosystem of Zoétélé (Cameroon). *Journal of Atmospheric Chemistry*, 46, 2 : 173-198. DOI : 10.1023/A:1026057413640.
- Slanina, J., Möls, J. J., Baard, J. H., Sloot, H. A. V. D., Raaphorst, J. G. V., Aaman, W., 1979. Collection and Analysis of Rainwater; Experimental Problems and the Interpretation of Results. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 7, 2 : 161-176. DOI : 10.1080/03067317908071486.
- Slinn, S. A., Slinn, W. G. N., 1980. Predictions for particle deposition on natural waters. *Atmospheric Environment (1967)*, 14, 9 : 1013-1016. DOI : 10.1016/0004-6981(80)90032-3.
- Slinn, W. G. N., 1974. Precipitation scavenging: some problems, approximate solutions, and suggestions for future research in Precipitation Scavenging. Proc. of Symp. on Precipitation Scavenging. CONF 741003 NTIS Springfield, Champaign, Illinois, USA.
1977. Some approximations for the wet and dry removal of particles and gases from the atmosphere. *Water, Air, and Soil Pollution*, 7, 4. DOI : 10.1007/BF00285550.

- Slinn, W. G. N., 1983. Air-to-Sea Transfer of Particles. In Liss, P. S., Slinn, W. G. N. (dir.). *Air-Sea Exchange of Gases and Particles*. NATO ASI Series. Springer Netherlands, Dordrecht. DOI : 10.1007/978-94-009-7169-1_6.
- Slinn, W. G. N., Hales, J. M., 1971. A Reevaluation of the Role of Thermophoresis as a Mechanism of In- and Below-Cloud Scavenging. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 28, 8 : 1465-1471. DOI : 10.1175/1520-0469(1971)028<1465:AROTRO>2.0.CO;2.
- Sokhi, R. S., Moussiopoulos, N., Baklanov, A., Bartzis, J., Coll, I., Finardi, S., Friedrich, R., Geels, C., Grönholm, T., Halenka, T., Ketzler, M., Maragkidou, A., Matthias, V., Moldanova, J., Ntziachristos, L., Schäfer, K., Suppan, P., Tsegas, G., Carmichael, G., Franco, V., Hanna, S., Jalkanen, J.-P., Velders, G. J. M., Kukkonen, J., 2022. Advances in air quality research – current and emerging challenges. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22, 7 : 4615-4703. DOI : 10.5194/acp-22-4615-2022.
- Sokolik, I. N., Toon, O. B., 1996. Direct radiative forcing by anthropogenic airborne mineral aerosols. *Nature*, 381, 6584 : 681-683. DOI : 10.1038/381681a0.
- Sow, M., Lemaître, P., 2016. Influence of electric charges on the washout efficiency of atmospheric aerosols by raindrops. *Annals of Nuclear Energy*, 93 : 107-113. DOI : 10.1016/j.anucene.2015.12.036.
- Sparmacher, H., Fülber, K., Bonka, H., 1993. Below-cloud scavenging of aerosol particles: Particle-bound radionuclides—Experimental. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27, 4 : 605-618. DOI : 10.1016/0960-1686(93)90218-N.
- Spokes, L. J., Jickells, T. D., Lim, B., 1994. Solubilisation of aerosol trace metals by cloud processing: A laboratory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 15 : 3281-3287. DOI : 10.1016/0016-7037(94)90056-6.
- Staehelin, J., Waldvogel, A., Collett, J. L., Dixon, R., Heimgartner, R., Henrich, W., Hsu, C., Li, L., Mosimann, L., Oberholzer, B., Prevot, A. S. H., Schmid, W., Schumann, T., Steiner, M., Volken, M., Zinder, B., 1993. Scientific goals and experiments of the project “winter precipitation at Mount Rigi”: An overview. *Water, Air, and Soil Pollution*, 68, 1 : 1-14. DOI : 10.1007/BF00479389.
- Stedman, J. R., 1991. Measurements of background sulphur and scavenging ratios at a site in the west of Northern Ireland. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25, 3 : 699-708. DOI : 10.1016/0960-1686(91)90068-I.
- Struempfer, A. W., 1973. Adsorption characteristics of silver, lead, cadmium, zinc, and nickel on borosilicate glass, polyethylene, and polypropylene container surfaces. *Analytical Chemistry*, 45, 13 : 2251-2254. DOI : 10.1021/ac60335a014.
- Stuart, B. O., 1984. Deposition and clearance of inhaled particles. *Environmental Health Perspectives*, 55 : 369-390. DOI : 10.1289/ehp.8455369.
- Subramanian, K. S., Chakrabarti, C. L., Sueiras, J. E., Maines, I. S., 1978. Preservation of some trace metals in samples of natural waters. *Analytical Chemistry*, 50, 3 : 444-448. DOI : 10.1021/ac50025a022.
- Swap, R., Garstang, M., Greco, S., Talbot, R., Källberg, P., 1992. Saharan dust in the Amazon Basin. *Tellus B*, 44, 2 : 133-149. DOI : 10.1034/j.1600-0889.1992.t01-1-00005.x.
- Szopa, S., Naik, V., Adhikary, B., Artaxo, P., Berntsen, T., Collins, W. D., Fuzzi, S., Gallardo, L., Kiendler-Scharr, A., Klimont, Z., Liao, H., Unger, N., Zanis, P., 2021. *Short-Lived Climate Forcers*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. DOI : 10.1017/9781009157896.008.
- Ta, W., Xiao, H., Qu, J., Xiao, Z., Yang, G., Wang, T., Zhang, X., 2004. Measurements of dust deposition in Gansu Province, China, 1986–2000. *Geomorphology*, 57, 1 : 41-51. DOI : 10.1016/S0169-555X(03)00082-5.
- Takemi, T., 1999. Structure and Evolution of a Severe Squall Line over the Arid Region in Northwest China. *Monthly Weather Review*, 127, 6 : 1301-1309. DOI : 10.1175/1520-0493(1999)127<1301:SAEOAS>2.0.CO;2.
- Tanner, P. A., Tam, C. W. F., Tanner, P. A., Tam, C. W. F., 2006. In-Cloud Concentrations and Below-Cloud Scavenging Processes in Hong Kong, China. *Environmental Chemistry*, 3, 2 : 142-148. DOI : 10.1071/EN05084.

- Taylor, S. R., McLennan, S. M., 1985. The continental crust: Its composition and evolution.
- Tegen, I., Lacis, A. A., 1996. Modeling of particle size distribution and its influence on the radiative properties of mineral dust aerosol. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 101, D14 : 19237-19244. DOI : 10.1029/95JD03610.
- Ternon, E., Guieu, C., Loÿe-Pilot, M. D., N, L., Bosc, E., B, G., Miquel, J. C., 2010. The impact of Saharan dust on the particulate export in the water column of the North Western Mediterranean Sea. *Biogeosciences Discussions*, 6. DOI : 10.5194/bgd-6-10737-2009.
- Textor, C., Schulz, M., Guibert, S., Kinne, S., Balkanski, Y., Bauer, S., Bernsten, T., Berglen, T., Boucher, O., Chin, M., Dentener, F., Diehl, T., Easter, R., Feichter, H., Fillmore, D., Ghan, S., Ginoux, P., Gong, S., Grini, A., Hendricks, J., Horowitz, L., Huang, P., Isaksen, I., Iversen, T., Kloster, S., Koch, D., Kirkeva, A., Kristjansson, J. E., Krol, M., Lauer, A., Lamarque, J. F., Liu, X., Montanaro, V., Myhre, G., Penner, J., Pitari, G., Reddy, S., Seland, Ø., Stier, P., Takemura, T., Tie, X., 2006. Analysis and quantification of the diversities of aerosol life cycles within AeroCom. *Atmospheric Chemistry and Physics*: 37. DOI : <https://doi.org/10.5194/acp-6-1777-2006>.
- Theodosi, C., Markaki, Z., Mihalopoulos, N., 2010. Iron speciation, solubility and temporal variability in wet and dry deposition in the Eastern Mediterranean. *Marine Chemistry*, 120, 1 : 100-107. DOI : 10.1016/j.marchem.2008.05.004.
- Thorpe, A., Harrison, R. M., 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Science of The Total Environment*, 400, 1 : 270-282. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2008.06.007.
- Tomlinson, G. H., 2003. Acidic deposition, nutrient leaching and forest growth. *Biogeochemistry*, 65, 1 : 51-81. DOI : 10.1023/A:1026069927380.
- Torres, O., Tanskanen, A., Veihelmann, B., Ahn, C., Braak, R., Bhartia, P. K., Veeffkind, P., Levelt, P., 2007. Aerosols and surface UV products from Ozone Monitoring Instrument observations: An overview. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112, D24. DOI : 10.1029/2007JD008809.
- Tørseth, K., Aas, W., Breivik, K., Fjæraa, A. M., Fiebig, M., Hjellbrekke, A. G., Lund Myhre, C., Solberg, S., Yttri, K. E., 2012. Introduction to the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) and observed atmospheric composition change during 1972-2009. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 12 : 5447-5481. DOI : 10.5194/acp-12-5447-2012.
- Tripathee, L., Guo, J., Kang, S., Paudyal, R., Sharma, C. M., Huang, J., Chen, P., Sharma Ghimire, P., Sigdel, M., Sillanpää, M., 2020. Measurement of mercury, other trace elements and major ions in wet deposition at Jomsom: The semi-arid mountain valley of the Central Himalaya. *Atmospheric Research*, 234 : 104691. DOI : 10.1016/j.atmosres.2019.104691.
- Tsunogai, S., Kondo, T., 1982. Sporadic transport and deposition of continental aerosols to the Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 87, C11 : 8870-8874. DOI : <https://doi.org/10.1029/JC087iC11p08870>.
- Tuncel, S. G., Ungör, S., 1996. Rain water chemistry in Ankara, Turkey. *Atmospheric Environment*, 30, 15 : 2721-2727. DOI : 10.1016/1352-2310(95)00434-3.
- Twomey, S., 1991. Aerosols, clouds and radiation. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25, 11 : 2435-2442. DOI : 10.1016/0960-1686(91)90159-5.
- Uematsu, M., Duce, R. A., Prospero, J. M., 1985. Deposition of atmospheric mineral particles in the North Pacific Ocean. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 3, 1 : 123-138. DOI : <https://doi.org/10.1007/BF00049372>.
- van der Does, M., Brummer, G.-J. A., van Crimpen, F. C. J., Korte, L. F., Mahowald, N. M., Merkel, U., Yu, H., Zuidema, P., Stuut, J.-B. W., 2020. Tropical Rains Controlling Deposition of Saharan Dust Across the North Atlantic Ocean. *Geophysical Research Letters*, 47, 5 : e2019GL086867. DOI : 10.1029/2019GL086867.
- van der Does, M., Knippertz, P., Zschenderlein, P., Harrison, R. G., Stuut, J.-B. W., 2018. The mysterious long-range transport of giant mineral dust particles. *Science Advances*, 4, 12 : eaau2768. DOI : 10.1126/sciadv.aau2768.

- van der Does, M., Korte, L. F., Munday, C. I., Brummer, G.-J. A., Stuut, J.-B. W., 2016. Particle size traces modern Saharan dust transport and deposition across the equatorial North Atlantic. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 21 : 13697-13710. DOI : 10.5194/acp-16-13697-2016.
- Venkatram, A., Pleim, J., 1999. The electrical analogy does not apply to modeling dry deposition of particles. *Atmospheric Environment*, 33, 18 : 3075-3076. DOI : 10.1016/S1352-2310(99)00094-1.
- Vet, R., Artz, R. S., Carou, S., Shaw, M., Ro, C.-U., Aas, W., Baker, A., Bowersox, V. C., Dentener, F., Galy-Lacaux, C., Hou, A., Pienaar, J. J., Gillett, R., Forti, M. C., Gromov, S., Hara, H., Khodzher, T., Mahowald, N. M., Nickovic, S., Rao, P. S. P., Reid, N. W., 2014. A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus. *Atmospheric Environment*, 93 : 3-100. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2013.10.060.
- Vincent, J., 2016. De la mesure du dépôt atmosphérique minéral en Méditerranée occidentale à l'étude de la modélisation du cycle de l'aérosol désertique. PhD Thesis, Université Paris Diderot, Paris.
- Vincent, J., Laurent, B., Losno, R., Bon Nguyen, E., Rouillet, P., Sauvage, S., Chevaillier, S., Coddeville, P., Ouboulmane, N., di Sarra, A. G., Tovar-Sánchez, A., Sferlazzo, D., Massanet, A., Triquet, S., Morales Baquero, R., Fornier, M., Coursier, C., Desboeufs, K., Dulac, F., Bergametti, G., 2016. Variability of mineral dust deposition in the western Mediterranean basin and south-east of France. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 14 : 8749-8766. DOI : 10.5194/acp-16-8749-2016.
- Violaki, K., Bourrin, F., Aubert, D., Kouvarakis, G., Delsaut, N., Mihalopoulos, N., 2018. Organic phosphorus in atmospheric deposition over the Mediterranean Sea: An important missing piece of the phosphorus cycle. *Progress in Oceanography*, 163 : 50-58. DOI : 10.1016/j.pocean.2017.07.009.
- Vischel, T., Panthou, G., Peyrillé, P., Roehrig, R., Quantin, G., Lebel, T., Wilcox, C., Beucher, F., Budiarti, M., 2019. Chapter 4 - Precipitation Extremes in the West African Sahel: Recent Evolution and Physical Mechanisms. In Venugopal, V., Sukhatme, J., Murtugudde, R., Roca, R. (dir.). *Tropical Extremes*. Elsevier. DOI : 10.1016/B978-0-12-809248-4.00004-2.
- von Bismarck-Osten, C., Birmili, W., Ketzler, M., Massling, A., Petäjä, T., Weber, S., 2013. Characterization of parameters influencing the spatio-temporal variability of urban particle number size distributions in four European cities. *Atmospheric Environment*, 77 : 415-429. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2013.05.029.
- Vong, R. J., Hansson, H.-C., Covert, D. S., Charlson, R. J., 1988. Acid rain: Simultaneous observations of a natural marine background and its acidic sulfate aerosol precursor. *Geophysical Research Letters*, 15, 4 : 338-341. DOI : 10.1029/GL015i004p00338.
- Wang, P. K., Grover, S. N., Pruppacher, H. R., 1978. On the Effect of Electric Charges on the Scavenging of Aerosol Particles by Clouds and Small Raindrops. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 35, 9 : 1735-1743. DOI : 10.1175/1520-0469(1978)035<1735:OTEOEC>2.0.CO;2.
- Wang, X., Zhang, L., Moran, M. D., 2010. Uncertainty assessment of current size-resolved parameterizations for below-cloud particle scavenging by rain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 12 : 5685-5705. DOI : 10.5194/acp-10-5685-2010.
- Weber, S., Uzu, G., Favez, O., Borlaza, L. J. S., Calas, A., Salameh, D., Chevrier, F., Allard, J., Besombes, J.-L., Albinet, A., Pontet, S., Mesbah, B., Gille, G., Zhang, S., Pallares, C., Leoz-Garziandia, E., Jaffrezo, J.-L., 2021. Source apportionment of atmospheric PM₁₀ oxidative potential: synthesis of 15 year-round urban datasets in France. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21, 14 : 11353-11378. DOI : 10.5194/acp-21-11353-2021.
- Weingartner, E., Burtscher, H., Baltensperger, U., 1997. Hygroscopic properties of carbon and diesel soot particles. *Atmospheric Environment*, 31, 15 : 2311-2327. DOI : 10.1016/S1352-2310(97)00023-X.
- Weinzierl, B., Petzold, A., Esselborn, M., Wirth, M., Rasp, K., Kandler, K., Schütz, L., Koepke, P., Fiebig, M., 2009. Airborne measurements of dust layer properties, particle size distribution and mixing state of Saharan dust during SAMUM 2006. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 61, 1 : 96-117. DOI : 10.1111/j.1600-0889.2008.00392.x.
- White, E. M., Landis, M. S., Keeler, G. J., Barres, J. A., 2013. Investigation of mercury wet deposition physicochemistry in the Ohio River Valley through automated sequential sampling. *Science of The Total Environment*, 448 : 107-119. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2012.12.046.

- Wiegand, F., Pereira, F. N., Teixeira, E. C., 2011. Study on wet scavenging of atmospheric pollutants in south Brazil. *Atmospheric Environment*, 45, 27 : 4770-4776. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2010.02.020.
- Williams, E., Nathou, N., Hicks, E., Pontikis, C., Russell, B., Miller, M., Bartholomew, M. J., 2009. The electrification of dust-lifting gust fronts ('haboobs') in the Sahel. *Atmospheric Research*, 91, 2 : 292-298. DOI : 10.1016/j.atmosres.2008.05.017.
- Wilson, J. W., Schreiber, W. E., 1986. Initiation of Convective Storms at Radar-Observed Boundary-Layer Convergence Lines. *Monthly Weather Review*, 114, 12 : 2516-2536. DOI : 10.1175/1520-0493(1986)114<2516:IOCSAR>2.0.CO;2.
- Winker, D. M., Vaughan, M. A., Omar, A., Hu, Y., Powell, K. A., Liu, Z., Hunt, W. H., Young, S. A., 2009. Overview of the CALIPSO Mission and CALIOP Data Processing Algorithms. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 26, 11 : 2310-2323. DOI : 10.1175/2009JTECHA1281.1.
- Wolaver, T. G., Leith, H., 1972. The distribution of natural and anthropogenic elements and compounds in precipitation across the US: Theory and quantitative models. Div. of Ecol. Res., Environ. Prot. Agency, Natl. Environ. Res. Cent., Triangle Park, NC.
- Wolff, G. T., Church, T. M., Galloway, J. N., Knap, A. H., 1987. AN examination of SO_x, NO_x and trace metal washout ratios over the western Atlantic ocean. *Atmospheric Environment (1967)*, 21, 12 : 2623-2628. DOI : 10.1016/0004-6981(87)90193-4.
- Wright, L. P., Zhang, L., Cheng, I., Aherne, J., Wentworth, G. R., 2018. Impacts and Effects Indicators of Atmospheric Deposition of Major Pollutants to Various Ecosystems - A Review. *Aerosol and Air Quality Research*, 18, 8 : 1953-1992. DOI : 10.4209/aaqr.2018.03.0107.
- Xu, D., Ge, B., Chen, X., Sun, Y., Cheng, N., Li, M., Pan, X., Ma, Z., Pan, Y., Wang, Z., 2019. Multi-method determination of the below-cloud wet scavenging coefficients of aerosols in Beijing, China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 24 : 15569-15581. DOI : <https://doi.org/10.5194/acp-19-15569-2019>.
- Xu, D., Ge, B., Wang, Z., Sun, Y., Chen, Y., Ji, D., Yang, T., Ma, Z., Cheng, N., Hao, J., Yao, X., 2017. Below-cloud wet scavenging of soluble inorganic ions by rain in Beijing during the summer of 2014. *Environmental Pollution*, 230 : 963-973. DOI : 10.1016/j.envpol.2017.07.033.
- Yamagata, S., Kobayashi, D., Ohta, S., Murao, N., Shiobara, M., Wada, M., Yabuki, M., Konishi, H., Yamanouchi, T., 2009. Properties of aerosols and their wet deposition in the arctic spring during ASTAR2004 at Ny-Alesund, Svalbard. *Atmospheric Chemistry and Physics* : 10.
- Yang, L., Nadeau, K., Grinberg, P., Brophy, C., Pihillagawa Gedara, I., Meija, J., Mester, Z., Willie, S., McRae, G., 2015. SLRS-6: River Water Certified Reference Material for Trace Metals and other Constituents. DOI : 10.4224/crm.2015.slrs-6.
- Yoboué, V., Galy-Lacaux, C., Lacaux, J. P., Silué, S., 2005. Rainwater Chemistry and Wet Deposition over the Wet Savanna Ecosystem of Lamto (Côte d'Ivoire). *Journal of Atmospheric Chemistry*, 52, 2 : 117-141. DOI : 10.1007/s10874-005-0281-z.
- Yu, H., Chin, M., Yuan, T., Bian, H., Remer, L. A., Prospero, J. M., Omar, A., Winker, D., Yang, Y., Zhang, Y., Zhang, Z., Zhao, C., 2015. The fertilizing role of African dust in the Amazon rainforest: A first multiyear assessment based on data from Cloud-Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observations. *Geophysical Research Letters*, 42, 6 : 1984-1991. DOI : 10.1002/2015GL063040.
- Zhao, T. L., Gong, S. L., Zhang, X. Y., McKendry, I. G., 2003. Modeled size-segregated wet and dry deposition budgets of soil dust aerosol during ACE-Asia 2001: Implications for trans-Pacific transport. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. DOI : 10.1029/2002JD003363@10.1002/(ISSN)2169-8996.ACEASIA1.
- Zou, C., Zhang, Y., Gao, Y., Mao, X., Huang, H., Tan, Y., 2020. Characteristics, distribution, and sources of particulate carbon in rainfall collected by a sequential sampler in Nanchang, China. *Atmospheric Environment*, 235 : 117619. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2020.117619.

Annexes

A. Ratio de lessivage

Tableau A.1. Références utilisés pour la création de la Figure 1.5

Espèce	Etude
Al	(Peirson <i>et al.</i> , 1973 ; Gatz, 1974 ; Arimoto <i>et al.</i> , 1985 ; Pratt & Krupa, 1985 ; Buat-Ménard & Duce, 1986 ; Chan <i>et al.</i> , 1986 ; Arimoto <i>et al.</i> , 1987 ; Jaffrezo & Colin, 1988 ; Dasch & Wolff, 1989)
Ca	(Peirson <i>et al.</i> , 1973 ; Gatz, 1974 ; Harrison & Pio, 1983 ; Arimoto <i>et al.</i> , 1985 ; Pratt & Krupa, 1985 ; Dasch & Cadle, 1985 ; Buat-Ménard & Duce, 1986 ; Chan <i>et al.</i> , 1986 ; Arimoto <i>et al.</i> , 1987 ; Jaffrezo & Colin, 1988 ; Dasch & Wolff, 1989 ; Forti <i>et al.</i> , 1990 ; Kane <i>et al.</i> , 1994 ; Guerzoni <i>et al.</i> , 1995 ; Casado <i>et al.</i> , 1996 ; Tuncel & Ungör, 1996 ; Encinas & Casado, 1999 ; Samara & Tsitouridou, 2000 ; Shrestha <i>et al.</i> , 2002 ; Encinas <i>et al.</i> , 2004 ; He & Balasubramanian, 2009 ; Kulshrestha <i>et al.</i> , 2009 ; Granat <i>et al.</i> , 2010 ; Budhavant <i>et al.</i> , 2010 ; Cheng & Zhang, 2017 ; Budhavant <i>et al.</i> , 2020)
Cd	(Lindberg, 1982 ; Arimoto <i>et al.</i> , 1985 ; Chan <i>et al.</i> , 1986 ; Church <i>et al.</i> , 1990 ; Hewitt & Rashed, 1991 ; Akeredolu <i>et al.</i> , 1994 ; Kane <i>et al.</i> , 1994 ; Sakata <i>et al.</i> , 2008 ; Sakata & Asakura, 2009)
Cl	(Peirson <i>et al.</i> , 1973 ; Gatz, 1974 ; Harrison & Pio, 1983 ; Arimoto <i>et al.</i> , 1985 ; Pratt & Krupa, 1985 ; Buat-Ménard & Duce, 1986 ; Arimoto <i>et al.</i> , 1987 ; Jaffrezo & Colin, 1988 ; Forti <i>et al.</i> , 1990 ; Guerzoni <i>et al.</i> , 1995 ; Casado <i>et al.</i> , 1996 ; Encinas & Casado, 1999 ; Samara & Tsitouridou, 2000 ; Encinas <i>et al.</i> , 2004 ; He & Balasubramanian, 2009 ; Kulshrestha <i>et al.</i> , 2009 ; Granat <i>et al.</i> , 2010 ; Budhavant <i>et al.</i> , 2010 ; Cheng & Zhang, 2017 ; Budhavant <i>et al.</i> , 2020 ; Lin <i>et al.</i> , 2021)
Fe	(Peirson <i>et al.</i> , 1973 ; Huff, 1973 ; Gatz, 1974 ; Arimoto <i>et al.</i> , 1985 ; Buat-Ménard & Duce, 1986 ; Chan <i>et al.</i> , 1986 ; Arimoto <i>et al.</i> , 1987 ; Wolff <i>et al.</i> , 1987 ; Jaffrezo & Colin, 1988 ; Dasch & Wolff, 1989 ; Kane <i>et al.</i> , 1994)
K	(Gatz, 1974 ; Harrison & Pio, 1983 ; Arimoto <i>et al.</i> , 1985 ; Dasch & Cadle, 1985 ; Buat-Ménard & Duce, 1986 ; Arimoto <i>et al.</i> , 1987 ; Jaffrezo & Colin, 1988 ; Dasch & Wolff, 1989 ; Forti <i>et al.</i> , 1990 ; Guerzoni <i>et al.</i> , 1995 ; Casado <i>et al.</i> , 1996 ; Tuncel & Ungör, 1996 ; Encinas & Casado, 1999 ; Samara & Tsitouridou, 2000 ; Shrestha <i>et al.</i> , 2002 ; Encinas <i>et al.</i> , 2004 ; He & Balasubramanian, 2009 ; Kulshrestha <i>et al.</i> , 2009 ; Granat <i>et al.</i> , 2010 ; Budhavant <i>et al.</i> , 2010 ; Budhavant <i>et al.</i> , 2020 ; Lin <i>et al.</i> , 2021)
Mg	(Huff, 1973 ; Gatz, 1974 ; Harrison & Pio, 1983 ; Arimoto <i>et al.</i> , 1985 ; Arimoto <i>et al.</i> , 1987 ; Jaffrezo & Colin, 1988 ; Guerzoni <i>et al.</i> , 1995 ; Samara & Tsitouridou, 2000 ; Shrestha <i>et al.</i> , 2002 ; He & Balasubramanian, 2009 ; Kulshrestha <i>et al.</i> , 2009 ; Granat <i>et al.</i> , 2010 ; Budhavant <i>et al.</i> , 2010 ; Cheng & Zhang, 2017 ; Budhavant <i>et al.</i> , 2020)
Mn	(Peirson <i>et al.</i> , 1973 ; Gatz, 1974 ; Lindberg, 1982 ; Arimoto <i>et al.</i> , 1985 ; Buat-Ménard & Duce, 1986 ; Chan <i>et al.</i> , 1986 ; Arimoto <i>et al.</i> , 1987 ; Wolff <i>et al.</i> , 1987 ; Jaffrezo & Colin, 1988 ; Dasch & Wolff, 1989 ; Kane <i>et al.</i> , 1994 ; Sakata <i>et al.</i> , 2008 ; Sakata & Asakura, 2009)

Tableau A.1. (suite)

Na	(Peirson <i>et al.</i> , 1973 ; Gatz, 1974 ; Harrison & Pio, 1983 ; Arimoto <i>et al.</i> , 1985 ; Dasch & Cadle, 1985 ; Buat-Ménard & Duce, 1986 ; Arimoto <i>et al.</i> , 1987 ; Savoie <i>et al.</i> , 1987 ; Jaffrezo & Colin, 1988 ; Forti <i>et al.</i> , 1990 ; Galloway <i>et al.</i> , 1993 ; Kane <i>et al.</i> , 1994 ; Guerzoni <i>et al.</i> , 1995 ; Casado <i>et al.</i> , 1996 ; Tuncel & Ungör, 1996 ; Encinas & Casado, 1999 ; Samara & Tsitouridou, 2000 ; Shrestha <i>et al.</i> , 2002 ; Encinas <i>et al.</i> , 2004 ; He & Balasubramanian, 2009 ; Kulshrestha <i>et al.</i> , 2009 ; Granat <i>et al.</i> , 2010 ; Budhavant <i>et al.</i> , 2010 ; Cheng & Zhang, 2017 ; Budhavant <i>et al.</i> , 2020)
NH ₄ ⁺	(Harrison & Pio, 1983 ; Pratt & Krupa, 1985 ; Dasch & Wolff, 1989 ; Kane <i>et al.</i> , 1994 ; Casado <i>et al.</i> , 1996 ; Tuncel & Ungör, 1996 ; Encinas & Casado, 1999 ; Samara & Tsitouridou, 2000 ; Shrestha <i>et al.</i> , 2002 ; Encinas <i>et al.</i> , 2004 ; He & Balasubramanian, 2009 ; Kulshrestha <i>et al.</i> , 2009 ; Granat <i>et al.</i> , 2010 ; Budhavant <i>et al.</i> , 2010 ; Xu <i>et al.</i> , 2017 ; Budhavant <i>et al.</i> , 2020 ; Lin <i>et al.</i> , 2021)
NO ₃ ⁻	(Harrison & Pio, 1983 ; Pratt & Krupa, 1985 ; Dasch & Cadle, 1985 ; Misra <i>et al.</i> , 1985 ; Chan & Chung, 1986 ; Savoie <i>et al.</i> , 1987 ; Dasch & Wolff, 1989 ; Davis <i>et al.</i> , 1991 ; Galloway <i>et al.</i> , 1993 ; Kane <i>et al.</i> , 1994 ; Guerzoni <i>et al.</i> , 1995 ; Casado <i>et al.</i> , 1996 ; Tuncel & Ungör, 1996 ; Encinas & Casado, 1999 ; Samara & Tsitouridou, 2000 ; Shrestha <i>et al.</i> , 2002 ; Encinas <i>et al.</i> , 2004 ; He & Balasubramanian, 2009 ; Kulshrestha <i>et al.</i> , 2009 ; Granat <i>et al.</i> , 2010 ; Budhavant <i>et al.</i> , 2010 ; Cheng & Zhang, 2017 ; Xu <i>et al.</i> , 2017 ; Budhavant <i>et al.</i> , 2020 ; Lin <i>et al.</i> , 2021)
Pb	(Peirson <i>et al.</i> , 1973 ; Huff, 1973 ; Gatz, 1974 ; Lindberg, 1982 ; Arimoto <i>et al.</i> , 1985 ; Chan <i>et al.</i> , 1986 ; Arimoto <i>et al.</i> , 1987 ; Wolff <i>et al.</i> , 1987 ; Dasch & Wolff, 1989 ; Hewitt & Rashed, 1991 ; Akeredolu <i>et al.</i> , 1994 ; Kane <i>et al.</i> , 1994 ; Sakata <i>et al.</i> , 2008 ; Sakata & Asakura, 2009)
SO ₄ ²⁻	(Lindberg, 1982 ; Harrison & Pio, 1983 ; Pratt & Krupa, 1985 ; Dasch & Cadle, 1985 ; Misra <i>et al.</i> , 1985 ; Chan & Chung, 1986 ; Savoie <i>et al.</i> , 1987 ; Vong <i>et al.</i> , 1988 ; Jaffrezo & Colin, 1988 ; Dasch & Wolff, 1989 ; Stedman, 1991 ; Galloway <i>et al.</i> , 1993 ; Kane <i>et al.</i> , 1994 ; Guerzoni <i>et al.</i> , 1995 ; Casado <i>et al.</i> , 1996 ; Tuncel & Ungör, 1996 ; Encinas & Casado, 1999 ; Samara & Tsitouridou, 2000 ; Shrestha <i>et al.</i> , 2002 ; Encinas <i>et al.</i> , 2004 ; He & Balasubramanian, 2009 ; Yamagata <i>et al.</i> , 2009 ; Kulshrestha <i>et al.</i> , 2009 ; Granat <i>et al.</i> , 2010 ; Cerqueira <i>et al.</i> , 2010 ; Budhavant <i>et al.</i> , 2010 ; Cheng & Zhang, 2017 ; Xu <i>et al.</i> , 2017 ; Budhavant <i>et al.</i> , 2020 ; Lin <i>et al.</i> , 2021)
Zn	(Peirson <i>et al.</i> , 1973 ; Huff, 1973 ; Gatz, 1974 ; Lindberg, 1982 ; Arimoto <i>et al.</i> , 1985 ; Chan <i>et al.</i> , 1986 ; Arimoto <i>et al.</i> , 1987 ; Wolff <i>et al.</i> , 1987 ; Jaffrezo & Colin, 1988 ; Dasch & Wolff, 1989 ; Akeredolu <i>et al.</i> , 1994 ; Kane <i>et al.</i> , 1994 ; Sakata <i>et al.</i> , 2008)

B. Wet Deposition Fluxes of Mineral Dust and Their Relation With Cold Pools in the Central Sahel

Thomas. Audoux, Benoit Laurent, Béatrice Marticorena, Gilles Bergametti, Jean Louis Rajot, Anaïs Féron, Cécile Gaimoz

Article soumis le 30 juin 2021

Accepté le 23 janvier 2022 pour publication

Au Geophysical Research Letter

Geophysical Research Letters®

RESEARCH LETTER

10.1029/2021GL095005

Key Points:

- More than 240 Sahelian wet deposition events were classified according to the intensity of the associated cold pools
- Rain events associated with cold pools contribute up to 80% of the annual wet deposition
- Washout ratios of the most convective rains under high level of dust concentrations in the Sahel is around 495 [319–766]

Supporting Information:

Supporting Information may be found in the online version of this article.

Correspondence to:

T. Audoux,
taudoux@lisa.ipsl.fr

Citation:

Audoux, T., Laurent, B., Marticorena, B., Bergametti, G., Rajot, J. L., Féron, A., & Gaimoz, C. (2022). Wet deposition fluxes of mineral dust and their relation with cold pools in the Central Sahel. *Geophysical Research Letters*, 49, e2021GL095005. <https://doi.org/10.1029/2021GL095005>

Received 30 JUN 2021
Accepted 23 JAN 2022

© 2022. American Geophysical Union.
All Rights Reserved.

Wet Deposition Fluxes of Mineral Dust and Their Relation With Cold Pools in the Central Sahel

T. Audoux¹, B. Laurent¹, B. Marticorena², G. Bergametti¹, J. L. Rajot^{1,3}, A. Féron¹, and C. Gaimoz²

¹Université de Paris and Univ Paris Est Creteil, CNRS, LISA, Paris, France, ²Univ Paris Est Creteil and Université de Paris, CNRS, LISA, Créteil, France, ³IEES Paris, UMR IRD 242, Univ Paris Est Creteil-Sorbonne Université-CNRS-INRA-Université de Paris, Bondy, France

Abstract Based on a large number of in-situ measurements performed over a 9-years period in two Sahelian stations, we investigate the drivers of the dust wet deposition in relation to the meteorological situations and the PM₁₀ (Particulate Matter with diameter lower than 10 μm) surface concentrations. Precipitation associated with cold pools (CP) contribute to more than 90% of the precipitation amount associated with the collected wet deposition samples. The wet deposition events associated with these CP control by far the wet deposition, that is, 66% and 81%, depending on the station. The dust washout ratios (WR) corresponding to the most convective events under high level of dust concentrations were found to be in the range of 319–766 while WR of other kind of events are depending on the dilution effect. This range of value are in the lower range of WR previously estimated and used in dust modeling studies (200–2000).

Plain Language Summary Mineral dust emitted in the atmosphere by wind erosion in arid and semi-arid areas have environmental impacts on the climate, human health and on bio-geochemical cycles. The atmospheric concentrations are controlled by both emission and deposition processes. In this study, we focus on the study of wet deposition of mineral dust in the Sahel semi-arid region. Long-term (9 years) measurements of dust concentrations, wet dust deposition and meteorological parameters in two Sahelian station of the INDAAF network (International Network to study Deposition and Atmospheric chemistry in Africa) are presented. Based on this data set, we investigated the cold pool meteorological situation associated to wet deposition of mineral dust.

1. Introduction

Mineral dust is emitted in the atmosphere by the wind erosion of arid and semiarid surfaces (e.g., Bagnold, 1941; Pye, 1987). This emission only occurs when the surface wind speed exceeds the wind speed threshold for wind erosion that depends mainly on soil and surface characteristics (e.g., Bagnold, 1941; Marticorena & Bergametti, 1995; Shao & Lu, 2000). Despite dust emissions are pulsed and sporadic as a consequence of this threshold, global dust emissions represent more than 40% of the annual mass of particulate injected into the atmosphere, that is, between 1,000 and 4,000 Mt yr⁻¹ (e.g., Boucher et al., 2013).

Wet deposition is a major removal process for atmospheric dust particles and thus a key process regarding the aerosol cycle (e.g., Textor et al., 2006). The Sahel is a semiarid region where dust scavenging by rain is an important process for dust deposition. During the wet season, that extends from May to October, the Sahel is under the influence of the African monsoon which flows moist air from the Gulf of Guinea and controls the majority of the water fallout in the Sahelian band. At that time, air mass conflicts between hot and dry Saharan flow and the moist monsoon air occur on the northern part of the Inter-Tropical Front while the surface heating favors convection. This leads to Mesoscale Convective Systems (MCSs) that are organized convective cells, frequently followed by a stratiform region that can concern a contiguous rain area approaching up to 100 km in horizontal scale in at least one direction (A.M.S., 2015; Houze, 1997). During the rainy season, 12% of the MCSs is responsible of 90% of the total rain amount (Lebel et al., 2003; Nicholson, 2013) and the most intense ones (3%–4% of the rain events) contribute up to 80% of the rainfall in the Sahel (Nesbitt & Zipser, 2003; Nicholson, 2013). Cold pools (CP) are the outcome of mesoscale density currents that originate from the exchange of latent heat of evaporation underneath precipitating clouds into deep convective downdrafts (e.g., Harrison et al., 2021). Thus, they participate in the development of new convective cells, being therefore a key mechanisms of MCSs (e.g., Provod et al., 2016; Wilson & Schreiber, 1986). MCSs and the associated cold pools are not only the main cause of the total rain

production and its variability in the Sahel (Laurent et al., 1998; Mathon et al., 2002; Vischel et al., 2019) but also a major process responsible for huge dust uplift during the rainy season (Kaly et al., 2015; Marsham et al., 2008; Marticorena et al., 2010; Williams et al., 2009).

Several studies investigated the atmospheric load as well as the deposition in the Sahel (e.g., Drees et al., 1993; Orange, 1990; Ramsperger et al., 1998; Rott, 2001). More recently, the spatial and temporal variability of mineral dust deposition in the Central Sahel has been analyzed by Marticorena et al. (2017) using 7 years of continuous measurements. These authors have documented the occurrence of deposition events as well as associated parameters such as aerosol concentrations and meteorological conditions. They showed the existence of a decreasing gradient of the deposition flux from east to west congruent with, but not proportional to, the PM_{10} concentration gradient. The dust deposition also exhibits a strong seasonal cycle linked to the wet season and wet deposition has been shown to be one of the main drivers of the variability of the total dust deposition from the seasonal to interannual scales in the Central Sahel. Indeed, these authors exhibited that the annual contribution of the wet deposition to the total deposition represented on average 67% and 52% in Cinzana (Mali) and Banizoumbou (Niger), respectively. The wet deposition is dominant during the wet season in this region and represent 66%–77% of total deposition from May to September in Banizoumbou and from 65% to 100% of total deposition from May to October in Cinzana (Marticorena et al., 2017).

In this paper, we focus on the conditions that control the intensity of the dust wet deposition occurring in the Central Sahel. Cold pools have been shown to be a frequent meteorological phenomena leading to strong winds, precipitation and dust lifting in the Sahel (e.g., Knippertz et al., 2009; Williams et al., 2009) and should be important regarding the wet deposition too. Long-term monitoring of deposition events, aerosol and meteorological data measured conjointly in two locations in the Sahelian band from 2007 to 2015 at high resolution allow to investigate how different types of precipitation events affect the dust wet deposition. In addition, the contribution of wet deposition events associated to cold pools to the total wet deposition in the Sahel as well as the efficiency of wet deposition through washout ratios are discussed.

2. Materials and Methods

2.1. Data Acquisition

The following analysis is based on the large data set acquired in two stations of the INDAAF network (International Network to study Deposition and Atmospheric chemistry in Africa). These stations, located in the Central Sahel, at Banizoumbou (Niger) and Cinzana (Mali), serve as a Sahelian long-term observatory to document dust concentration and deposition since their installation in 2006 (Kaly et al., 2015; Marticorena et al., 2010, 2017).

Briefly, the Banizoumbou station is situated in a fallow at 2.5 km from the village of Banizoumbou at 60 km east of Niamey in Niger (13.54°N, 2.66°E) while the Cinzana station is located in an agronomical research station of the Institut d'Economie Rurale localized at 40 km east south-east of Segou in Mali (13.28°N, 5.93°W). Between 2007 and 2015, precipitation in Banizoumbou is ranging from 311 to 767 mm yr⁻¹ while in Cinzana, precipitation is ranging between 457 and 925 mm yr⁻¹. A detailed description of the sites can be found in Marticorena et al. (2010).

Rainfall was monitored using an ARG100 tipping bucket rain gauge (0.2 mm precision). In parallel, other parameters characterizing the air masses at the surface have been measured such as air temperature, relative humidity using 50Y, HMP50 or HMP60 Vaisala sensor and wind direction and speed using a Windsonic 2-D Gill Instruments[®]. All measurements have been registered using instrumentation from Campbell Scientific[®].

Dust concentrations were measured using a Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM 1400A, Thermo Scientific). The instrument is equipped with a PM_{10} inlet, that is, with a 50% efficiency cut-off for aerodynamic diameter smaller than 10 μ m. The meteorological measurements and the PM_{10} concentrations are recorded as 5-min averages since 2006.

We used two criteria to define a rain event: (a) a rain event corresponds to a cumulated rainfall strictly higher than 0.2 mm, that is, the detection limit of the rain gauge; (b) we consider that two rain events are distinct from each other if the end of one event and the beginning of the following is separated by at least 3 hr without rain. Based in these criteria, 520 rain events ranging from 0.4 to 115 mm (mean = 11.8 mm, median = 6.6 mm) and 363 rain

events from 0.4 to 80.2 mm (mean = 11.4 mm, median = 5.6 mm) have been collected over the period 2007–2015 in Cinzana and in Banizoumbou, respectively.

Wet deposition is collected using a MTX ARS 1010 automatic deposition sampler (MTX Italia SPA, Modane, Italy) installed at 5.2 m high in Banizoumbou and Cinzana. The sampler is equipped with a humidity sensor that detects the beginning of each rain event and allow the collection of the wet deposition only. Wet deposition was sampled continuously from 2007 to 2015. This allowed to collect 288 wet deposition samples in Banizoumbou and 358 wet deposition samples in Cinzana.

Samples are recovered most of the time after each precipitation by the local operators or at least weekly. In this latter case, a wet deposition sample can contain several wet deposition events.

2.2. Classification of Rain Events

Most of the rain events occurring in the Sahel are associated with MCSs within which the convective precipitation progressively transforms into stratiform precipitation. Because we have observations in a given place, the rain events we sampled do not correspond to the same stages of evolution of MCS. Thus, our data set mixes both convective, stratiform, and mixed rain events. The different phases of MCS can be characterized at the surface by the temperature of the CP that informs on the intensity of the downdrafts and thus on the convection and by other surface meteorological parameters such as wind speed and direction (e.g., Flamant et al., 2009; Knippertz et al., 2009).

Indeed, Provod et al. (2016) have described the surface properties of Sahelian CP in Niamey (Niger) during the 2006 wet season showing that CP events are characterized by simultaneous temperature decrease, surface pressure increases and a sudden increase in wind speed.

Following this work, we computed for each rain event the changes in wind speed and temperature as the difference between the minimum wind speed (maximum temperature) observed during the 60 min preceding the onset of the rain and the maximum wind speed (minimum temperature) observed during the 120 min following the onset of the rain. We also computed the maximum change in wind direction occurring within 30 min. The method to identify CP is mainly based on the study of Provod et al. (2016). Rain events are classified as CP when associated simultaneously with a change in wind direction of at least 30° ($\Delta\text{Dir} \geq 30^\circ$), a decrease in temperature of at least 2°C ($\Delta T \geq 2.0^\circ\text{C}$) and an increase in wind speed ($\Delta V < 0 \text{ m s}^{-1}$), the other rain events being classified as NCP (Non Cold Pool). However, in addition to automated processing, each event was verified individually to confirm whether it belonged to CP or NCP classification. The 274 and 398 rain events were associated with CP, while 90 and 122 rain events corresponded to NCP situations in Banizoumbou and Cinzana, respectively.

2.3. Washout Ratio

The washout ratio, WR, is generally used to quantify the efficiency of wet deposition mechanisms for a rain event (i.e., washout and rainout). WR is defined as the ratio of the concentration of a species in the rain water (C_{rain}) divided to the mean surface concentration in the air (C_{air}) of the rain event (e.g., Chamberlain, 1960), pair and rain being respectively the density of air (here expressed in $\mu\text{g m}^{-3}$) and of rain (mg L^{-1}):

$$\text{WR} = \frac{C_{\text{rain}}}{C_{\text{air}}} \times \frac{\rho_{\text{air}}}{\rho_{\text{rain}}} \quad (1)$$

WR has been documented for different environment (e.g., Cerqueira et al., 2010; Ducret & Cachier, 1992; Encinas et al., 2004; Guerzoni et al., 1995; Marticorena et al., 2017). However, its application has been largely debated because of the many assumptions that are generally required for its computation (e.g., Gatz, 1974; Slinn, 1974). Indeed, if WR is based on parameters that can be easily measured (e.g., surface mean aerosol concentrations), the potential impact of large spectras of droplet and dust is neglected and the atmospheric concentration of deposited atmospheric compounds has to be assumed uniformly mixed below the cloud base.

WR of mineral dust have mostly been determined using concentration measurements in areas very far from dust sources (e.g., Arimoto et al., 1987; Duce et al., 1991; Prospero et al., 1987) and only a few studies have calculated WRs for rain events in the vicinity of emission sources. Despite its limitation, WR remains used for modeling

dust wet deposition in global climate models generally using constant value of WR (Ginoux et al., 2001; Jung & Shao, 2006; Tegen & Fung, 1994). It remains interesting to better constrain this parameter. Moreover, WR is also used to provide an estimation of the wet deposition fluxes when only atmospheric particulate concentrations are measured (Cheng et al., 2021; Gatz, 1974).

Dust wet deposition results both from the wash-out and of the rain-out of particles by cloud and/or rain droplets.

Washout of aerosol particles by rain depends on the probability of collision between a raindrop and a particle (Slinn, 1974). We assume in first approximation that the number of droplets is proportional to the amount of measured precipitation and that the PM_{10} concentrations is a proxy for the number of aerosol particles in the atmosphere. These assumptions consist of considering that the size-distributions of raindrops and of aerosol particles is monomodal (or very tight) and do not change over time. Since at each 5-min time step, the dust concentration and the rainfall change, we estimate the mean particulate concentrations during a rain event by weighting the PM_{10} concentrations measured at a time step (a) by the amount of rain that fell during the same time step (a) as follows:

$$C_{air} = \sum_i C_{PM_{10,i}} (\mu\text{g m}^{-3}) \times \frac{P_i (\text{mm})}{P_{tot} (\text{mm})} \quad (2)$$

$C_{PM_{10,i}}$ being the PM_{10} surface concentration and P_i , the precipitation amount at the time step (a); P_{tot} the precipitation amount of the rain event.

This allows to better represent the variation of PM_{10} concentrations regarding the rainfall time steps during the event. One should keep in mind that the use of PM_{10} concentrations to represent desert dust atmospheric content does not allow to account for the coarser dust that could constitute a significant fraction of atmospheric concentrations and deposition. Here, PM_{10} concentration are considered as a proxy of the whole dust concentration (see supplement information for further details).

To compute WR, we have to assume that the dust concentrations we measured at the surface are representative of the ones below the precipitating cloud for CP events and that wash out is largely predominant compared to rain-out. These assumptions are probably fulfilled only in the case of well established convective events. During such events, atmospheric dust content is dominated by local dust emission. Desboeufs et al. (2010) have shown, using a sequential rain collector, that the wash-out process is by far the main contributor to the dust content of the first mm of rainfall and that dust contained in these first mm are predominant in the total wet deposited mass in the Sahel. Moreover, during intense convective events, the emitted dust particles are deeply mixed in the atmospheric column by the intense turbulence making the hypothesis of surface dust concentrations representative of the concentration in the atmospheric column reasonable.

Thus, we selected only convective precipitation (CP) events to examine the relationship between PM_{10} concentrations and rainwater concentrations. Leary and Houze (1979) indicated that convective rains are most of the time associated with mean rainfall rate of 10 mm h⁻¹ or more. The same threshold have been used by Nzeukou et al. (2004) to study convective rains in Senegal. Schumacher and Houze (2006), using TRMM (Tropical Rainfall Measuring Mission Precipitation Radar) observations, have found that convective rains, in West Africa, have a mean intensity of 14 mm h⁻¹.

Thus, we separate CP events depending on their mean rainfall rate (R), higher and lower than 10 mm h⁻¹, to compute WR. CP events with $R \geq 10$ mm h⁻¹ being considered as the most convective events.

3. Results

3.1. General Characteristics of the Rain Events

Figure 1 reports the temporal evolution of the mean of the surface meteorological parameters and PM_{10} for CP and NCP events, centered around the beginning of the rain events. In Banizoumbou, CP events are characterized by simultaneous temperature decrease ($7.7 \pm 3.5^\circ\text{C}$) and increase in wind speed (7.3 ± 3.6 m s⁻¹) while NCP events are followed by a lower temperature decrease ($2.1 \pm 4.0^\circ\text{C}$) and a lower increase in wind speed (2.3 ± 1.8 m s⁻¹). A similar behavior is observed in Cinzana, where CP events exhibited simultaneous temperature decrease of $7.9 \pm 3.6^\circ\text{C}$ and wind speed increase of 4.3 ± 2.0 m s⁻¹ and of $2.2 \pm 1.8^\circ\text{C}$ and 1.6 ± 1.2 m s⁻¹

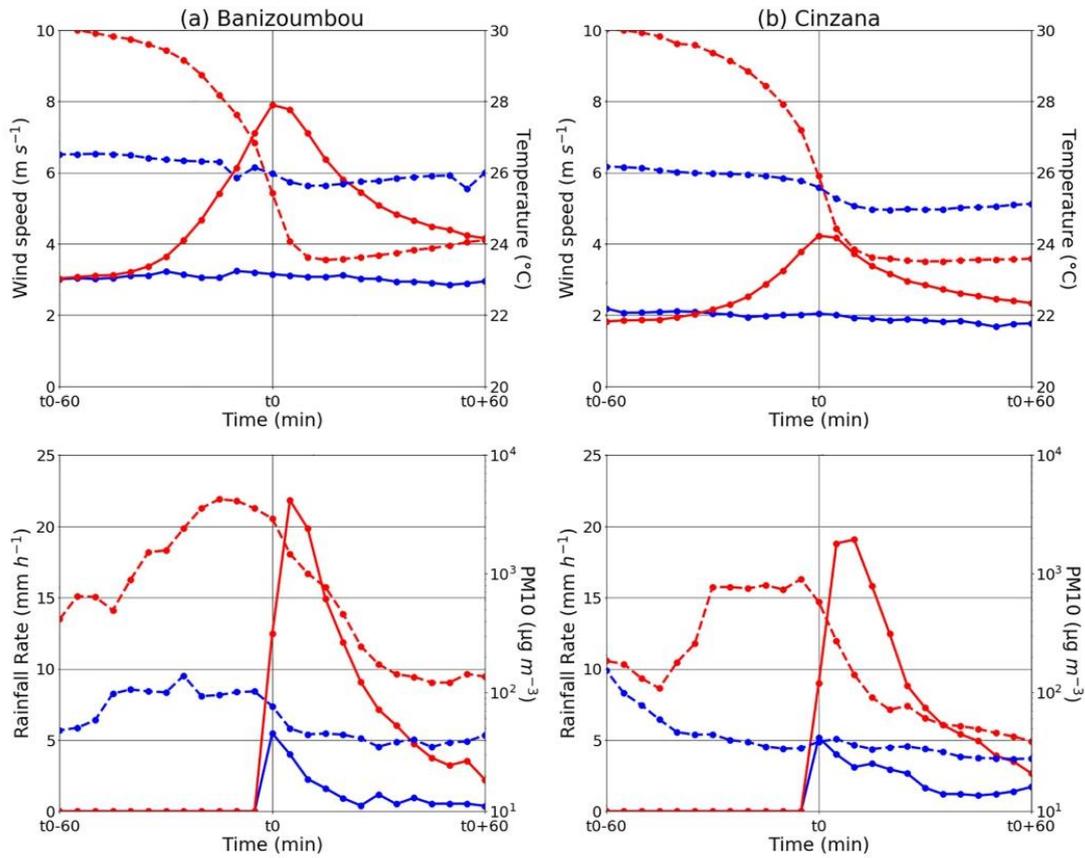


Figure 1. Mean surface temperature, wind speed, rainfall rate and PM_{10} concentration of the identified meteorological situations in two sites, on the left Banizoumbou (216 CP and 60 NCP) and on the right Cinzana (377 CP and 110 NCP). Cold pools (CP) and noncold pool (NCP) events are represented in red and blue, respectively. Solid lines correspond to left-hand axis and dashed lines correspond to right-hand axes. t_0 corresponds to the start of the rain.

for NCP events. With regard to the rainfall rate, CP events are characterized by a mean (median) rainfall rate of 11.4 (9.2) $mm\ h^{-1}$ in Banizoumbou and 11.1 (8.7) $mm\ h^{-1}$ in Cinzana while NCP events have an average rain intensity of 6.8 (4.0) and 5.4 (3.7) $mm\ h^{-1}$, respectively. Rainfall structures of CP and NCP have similar pattern with higher mean rainfall rates computed over 5 min (up to 20 $mm\ h^{-1}$ for CP and 5 $mm\ h^{-1}$ for NCP events) at the beginning of the rain events that decreases after 5–15 min.

CP events are characterized by an increase of PM_{10} concentrations as a consequence of the increase of wind speed. Indeed, wind speed and PM_{10} concentrations increase and reach a maximum during the 30 min preceding the onset of the rain but for a short duration, with an average of 10–15 min. When the rain starts, PM_{10} concentrations decrease until they reach values that are generally lower than those recorded before the rain event starts. Even if the general pattern is similar on both sites, it can be noted that wind speed and PM_{10} concentrations are significantly higher in Banizoumbou than in Cinzana.

Regarding NCP events, not any significant increase in PM_{10} concentrations before the beginning of the rain nor any variation during the rain event is observed, the wind speed never exceeding the minimum threshold wind speed for erosion (of the order of 7.0 and 5.5 $m\ s^{-1}$ for Banizoumbou and Cinzana, respectively; Abdourhamane Toure et al., 2011; Bergametti et al., 2017).

Table 1
Contribution (%) by Types of Rain Event to the Rainfall and Annual Wet Deposition Fluxes

	2007	2008 ^a	2009 ^a	2010	2011	2012	2013	2014 ^a	2015
Banizoumbou									
Wet deposition fluxes									
CP	61%, 7%	88%, 1%	93%, 4%	45%, 5%	77%, 5%	71%, 6%	66%, 0%	76%, 6%	72%, 9%
NCP	1%, 4%	0%, 0%	1%, 4%	0%, 0%	0%, 4%	2%, 5%	0%, 7%	16%, 2%	2%, 4%
NA	36%, 9%	11%, 9%	5%, 2%	54%, 5%	22%, 1%	25%, 9%	33%, 2%	7%, 2%	24%, 7%
Rainfall									
CP	96%, 4%	98%, 6%	97%, 8%	91%, 1%	97%, 5%	85%, 9%	94%, 0%	95%, 1%	94%, 0%
NCP	3%, 6%	1%, 4%	2%, 2%	8%, 9%	2%, 5%	14%, 1%	6%, 0%	4%, 9%	6%, 0%
Cinzana									
Wet deposition fluxes									
CP	95%, 5%	88%, 2%	83%, 4%	86%, 1%	88%, 5%	85%, 6%	47%, 8%	74%, 5%	78%, 4%
NCP	4%, 3%	3%, 7%	11%, 0%	4%, 6%	3%, 4%	2%, 1%	14%, 7%	17%, 4%	4%, 7%
NA	0%, 2%	8%, 1%	5%, 6%	9%, 2%	8%, 1%	12%, 3%	37%, 6%	8%, 1%	16%, 8%
Rainfall									
CP	91%, 4%	93%, 5%	76%, 9%	92%, 3%	86%, 9%	95%, 0%	93%, 2%	92%, 4%	95%, 5%
NCP	8%, 6%	6%, 5%	23%, 1%	7%, 7%	13%, 1%	5%, 0%	6%, 8%	7%, 6%	4%, 5%

^aYears with missing meteorological data in Banizoumbou. Average values in the text do not take into account these years for their computation.

Over the 2007–2015 period, the annual number of CP events ranges from 24 to 36 (mean = 30) in Banizoumbou and from 31 to 56 (mean = 44) in Cinzana. The CP events in the Sahel represent 78% of the rain events measured in Banizoumbou and in Cinzana. Despite the annual variability, the contribution of CPs and NCPs events to rainfall is roughly similar from one year to the next: CP events contribute for $93 \pm 4\%$ in Banizoumbou and for $91 \pm 6\%$ in Cinzana (Table 1).

Between 2007 and 2015, the wet deposition fluxes range from 38.0 to $117.6 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ and from 43.2 to $116.2 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ in Banizoumbou and Cinzana, respectively, that is, exhibiting an interannual variability of a factor of three at both sites. The wet deposition contributes for $50 \pm 12\%$ and $71 \pm 20\%$ of the total deposition in Banizoumbou and Cinzana, respectively.

In this paper, we focus on rainy events for which concomitant information on the meteorological parameters, wet deposition fluxes and PM_{10} concentrations measurements is available. Among these, we considered only those corresponding to a single rain event or due to a single rain type (i.e., CP or NCP). These events contribute for $55 \pm 15\%$ of the annual wet deposition fluxes in Banizoumbou and $77 \pm 12\%$ in Cinzana, respectively. The contribution of CPs and NCPs events is roughly the same each year (Table 1). CP events contribute to $66 \pm 11\%$ of the annual wet deposition fluxes in Banizoumbou and to $81 \pm 14\%$ in Cinzana while NCP events contribute to $1 \pm 1\%$ and $7 \pm 6\%$ of the annual wet deposition fluxes in Banizoumbou and Cinzana, respectively. The remaining part, corresponding to samples composed of different rain types, are not attributable to a specific type of rain events and are classified as NA (Table 1). It must be noted that the biggest wet deposition sample contribute in average to $30 \pm 10\%$ of the annual wet deposition fluxes in Banizoumbou and to $26 \pm 13\%$ in Cinzana.

3.2. Washout Ratios

Figures 2a and 2b show that there is a significant relationship between C_{rain} ($C_{\text{rain}} = F_{\text{w}}^{\text{event}}/P$) and C_{air} for CP events regardless of their rainfall rate, $F_{\text{w}}^{\text{event}}$ being the wet deposition flux of the rain event. However, values are less scattered for CP events with $R > 10 \text{ mm h}^{-1}$, thus the relationship between the two variables is stronger ($C_{\text{rain}} = 0.17 C_{\text{air}} + 125 \text{ } r = 0.56$) than for CP events with $R < 10 \text{ mm h}^{-1}$ ($C_{\text{rain}} = 0.66 C_{\text{air}} + 448 \text{ } r = 0.36$).

This allows us to calculate WR for each event using Equation 1, and to document the dependency of the WR with the precipitation amount.

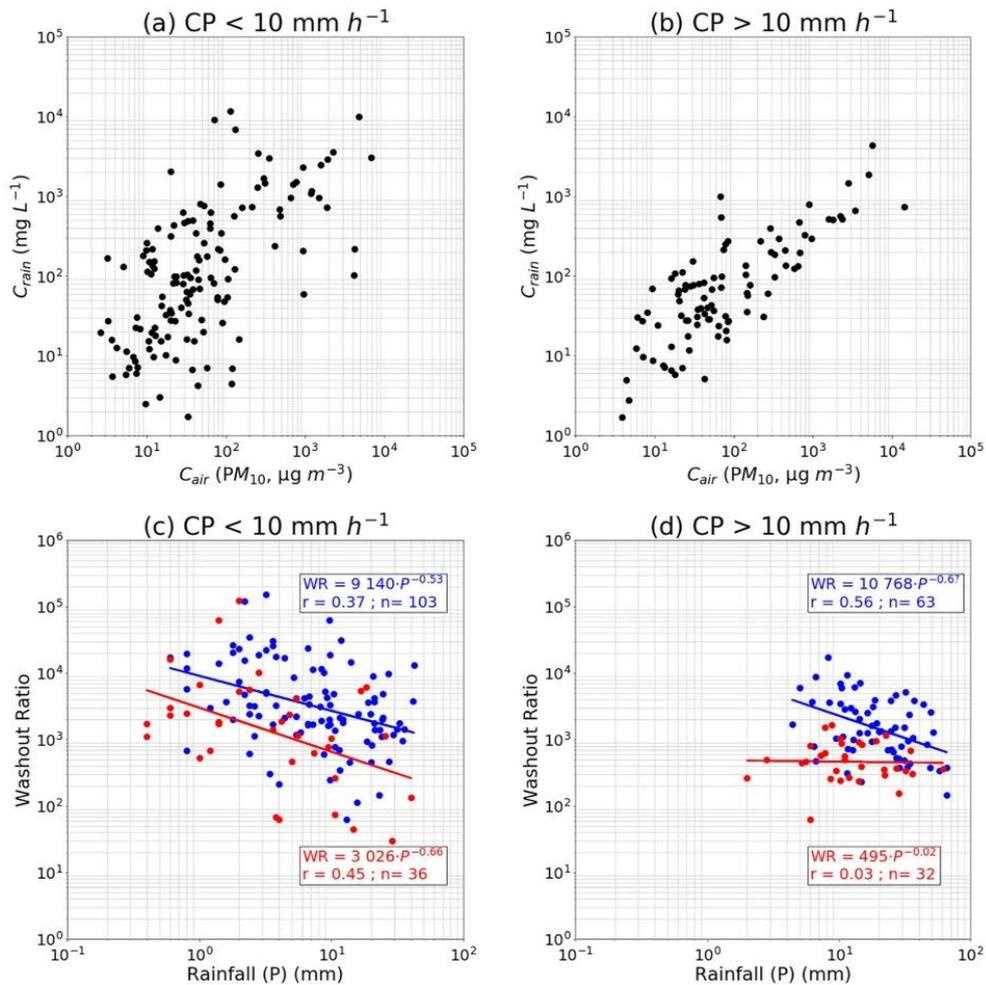


Figure 2. (a and b) Concentration of particles in rain (C_{rain} , mg L^{-1}) as a function of surface PM_{10} concentration (C_{air} , $\mu\text{g m}^{-3}$) for cold pools (CP) events in both sites for, (a) CP with $R < 10 \text{ mm h}^{-1}$ ($n = 139$) and (b) CP with $R \geq 10 \text{ mm h}^{-1}$ ($n = 95$). (c and d) Washout ratios as a function of rainfall (P, mm) in both sites for, (c) CP with $R < 10 \text{ mm h}^{-1}$ and (d) CP with $R \geq 10 \text{ mm h}^{-1}$ and regarding two concentrations regimes: in blue, $C_{\text{air}} < 100 \mu\text{g m}^{-3}$ and in red, $C_{\text{air}} \geq 100 \mu\text{g m}^{-3}$.

Figures 2c and 2d illustrate the variation of the WR as a function of the rainfall. The results are presented for two dust concentration regimes higher and lower than $100 \mu\text{g m}^{-3}$. One can observe a decreasing trend of the WR with the rainfall amount for CP events associated to $R < 10 \text{ mm h}^{-1}$ for both concentrations regimes (Figure 2c). This is due to the so-called dilution effect (Desboeufs et al., 2010; Jaffrezo et al., 1990; Marticorena et al., 2017): the first drops have a higher washout efficiency due to the fact that PM_{10} concentration is higher at the beginning of the rain. The longer it rains, the fewer dust particles are left in the atmosphere for being scavenged; therefore, at the later stage of a rain event, the below-cloud air is devoid of aerosols and scavenging occurs mostly by rainout. Although the decreasing trends in washout ratios resemble each other for concentrations above or below the $100 \mu\text{g m}^{-3}$ threshold, the WR is always significantly higher for CP events with concentrations below that threshold.

Regarding CP events with $R \geq 10 \text{ mm h}^{-1}$, it can be seen that for the same rainfall amount, the WR is greater for CP events under low concentrations regime and, unlike the latter, there is no dilution effect for CP events under high concentrations regime (Figure 2d).

To estimate dust deposition over oceanic surfaces, Duce et al. (1991) used for dust particles a $WR = 200$ for the North Atlantic Ocean, based on measurements done at Bermuda and Miami (Church et al., 1984; Prospero et al., 1987) and 1,000 for other oceans using data obtained in the Pacific Ocean region from Japanese network (e.g., Tsunogai & Kondo, 1982), and from Sea-Air Exchange (SEAREX) Program and related project (e.g., Arimoto et al., 1987; Uematsu et al., 1985).

According to an event-based study of nearly 240 wet deposition events collected over almost a decade in two Sahelian sites, our results suggest that the assumption of a single WR value is not valid in a Sahelian environment. Indeed, it is necessary to take into account the dilution effect for some categories of events, that is, CP events associated with low concentrations regime ($< 100 \mu\text{g m}^{-3}$) as well as CP events associated with high concentrations and low rainfall rates ($R < 10 \text{ mm h}^{-1}$). However, for the most convective events (i.e., CP with $R \geq 10 \text{ mm h}^{-1}$) under a high dust concentrations regime, the use of a WR between 319 and 766 seems reasonable considering the absent dilution effect and the lower dispersion of values. This range of value is in the lower range of values reported by Duce et al. (1991) and slightly higher than the washout ratios reported in the literature for crustal elements as Al, Si, or Fe (250–375; Cheng et al., 2021). Since these WRs are calculated from PM_{10} concentrations, their application in global climate models must be applied with precaution. For example, models that simulate the size spectrum up to $100 \mu\text{m}$ (e.g., Balkanski et al., 2021; Di Biagio et al., 2020; Lu & Shao, 2001), can recalculate a WR considering the proportion PM_{10}/TSP and those that only simulate particles $< 20 \mu\text{m}$ (e.g., Huneus et al., 2011; Tegen & Lacis, 1996), for example, could apply this range of WR knowing that this could probably lead to an overestimation of the wet deposition fluxes.

4. Conclusions

Wet deposition fluxes, meteorological parameters and PM_{10} concentrations have been analyzed at the event scale using a 9-year data set (2007–2015). Annual wet deposition ranged from 38.0 to $117.6 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ and from 43.2 to $116.2 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ in Banizoumbou and Cinzana, respectively, for complete years with continuous measurements.

We used meteorological criteria to distinguish rain events associated with Cold Pools (CP). The 273 and 399 rain events were associated with CP characterized by $\Delta T \geq 2.0^\circ\text{C}$, $\Delta V < 0 \text{ m s}^{-1}$ and $\Delta \text{Dir} \geq 30^\circ$, while 89 and 121 rain events were not associated with cold pools (NCP) in Banizoumbou and Cinzana, respectively. We found that CP and NCP events contribute to 66%–81% and 1%–7% respectively of total studied wet deposition while they account for between 91% to 93% and 7%–9%, respectively of total studied precipitation amount.

Relationships between concentrations of particles in rain and surface PM_{10} concentrations have been studied for CP events associated to rainfall higher and lower than 10 mm h^{-1} . Significant correlations have been found and allowed us to calculate washout ratios (WR). Since the assumptions of representativeness of surface concentrations and homogeneity of the column under the cloud are not fulfilled for NCP events, we focus here on the determination of WR for CP events. Our results suggest that, for the same amount of precipitation, the WR is higher for CPs under a low concentration regime, regardless of the rain intensity.

This study allowed us to determine a range of value of WR between 319 and 766 for the Sahel during convective rain events under a high dust concentrations regime ($C_{\text{air}} \geq 100 \mu\text{g m}^{-3}$), that is, CP events associated to rainfall rate higher than 10 mm h^{-1} . Regarding other type of events, a single value for the WR of dusts is not sufficient, the dilution effect must be taken into account.

Data Availability Statement

The data used for this study are available for download for research and educational purposes at the following web link <http://www.lisa.u-pec.fr/fr/donnees> maintained by Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques.

Acknowledgments

Measurements in Banizoumbou and Cinzana are performed in the framework of the French National Observatory Services INDAAF that is supported since 2010 by the Observatoire des Sciences de l'Univers EFLUVE, the INSU/CNRS and the IRD. This work has also strongly benefited from the support of the colleagues in Niger and Mali, thanks to all of them. The treatment of the data was performed in the framework of the research programs DATSHA supported by the French national program LEFE (Les Enveloppes Fluides et Environnement) and Foundation Air Liquide and DustClim supported by the European Commission under the ERA4CS action – Joint Call on Researching and Advancing Climate Services Development, Grant Agreement no. 690462 – ERA4CS – H2020-SC5-2014-2015/H2020-SC5-2015-one-stage.

References

Abdourhamane Toure, A., Rajot, J. L., Garba, Z., Marticorena, B., Petit, C., & Sebagn, D. (2011). Impact of very low crop residues cover on wind erosion in the Sahel. *Catena*, 85(3), 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2011.01.002>

A.M.S. (2015). *Mesoscale convective system: Glossary of meteorology*. Retrieved from http://glossary.ametsoc.org/wiki/Mesoscale_convective_systems

Arimoto, R., Duce, R. A., Ray, B. J., Hewitt, A. D., & Williams, J. (1987). Trace elements in the atmosphere of American Samoa: Concentrations and deposition to the tropical South Pacific. *Journal of Geophysical Research*, 92(D7), 8465–8479. <https://doi.org/10.1029/JD092iD07p08465>

Bagnold, R. A. (1941). *The physics of blown sand and desert dunes*. William Morrow & Company.

Balkanski, Y., Bonnet, R., Boucher, O., Checa-Garcia, R., & Servonnat, J. (2021). Better representation of dust can improve climate models with too weak an African monsoon. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(14), 11423–11435. <https://doi.org/10.5194/acp-21-11423-2021>

Bergametti, G., Marticorena, B., Rajot, J. L., Chatenet, B., Féron, A., Gaimoz, C., et al. (2017). Dust uplift potential in the central Sahel: An analysis based on 10 years of meteorological measurements at high temporal resolution. *Journal of Geophysical Research*, 122(22), 12433–12448. <https://doi.org/10.1002/2017JD027471>

Boucher, O., Randall, D., Artaxo, P., Bretherton, C., Feingold, G., & Forster, P. (2013). Clouds and aerosols. In *Climate change 2013: The physical science basis: Working group I contribution to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change* (pp. 571–658). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.016>

Cerqueira, M., Pio, C., Legrand, M., Puxbaum, H., Kasper-Giebl, A., Afonso, J., et al. (2010). Particulate carbon in precipitation at European background sites. *Journal of Aerosol Science*, 41(1), 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2009.08.002>

Chamberlain, A. C. (1960). Aspects of the deposition of radioactive and other gases and particles. *International Journal of Air Pollution*, 3.

Cheng, L., Al Mamun, A., & Zhang, L. (2021). A synthesis review on atmospheric wet deposition of particulate elements: Scavenging ratios, solubility, and flux measurements. *Environmental Reviews*, 29(3), 340–353. <https://doi.org/10.1139/er-2020-0118>

Church, T. M., Tramontano, J. M., Scudlark, J. R., Jickells, T. D., Tokos, J. J., Knap, A. H., & Galloway, J. N. (1984). The wet deposition of trace metals to the western Atlantic Ocean at the mid-Atlantic coast and on Bermuda. *Atmospheric Environment*, 18(12), 2657–2664. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(84\)90330-5](https://doi.org/10.1016/0004-6981(84)90330-5)

Desbois, K., Journet, E., Rajot, J.-L., Chevaillier, S., Triquet, S., Formenti, P., & Zakou, A. (2010). Chemistry of rain events in West Africa: Evidence of dust and biogenic influence in convective systems. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(19), 9283–9293. <https://doi.org/10.5194/acp-10-9283-2010>

Di Biagio, C., Balkanski, Y., Albani, S., Boucher, O., & Formenti, P. (2020). Direct radiative effect by mineral dust aerosols constrained by new microphysical and spectral optical data. *Geophysical Research Letters*, 47(2), e2019GL086186. <https://doi.org/10.1029/2019GL086186>

Drees, L. R., Manu, A., & Wilding, L. P. (1993). Characteristics of aeolian dusts in Niger, West Africa. *Geoderma*, 59(1), 213–233. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(93\)90070-2](https://doi.org/10.1016/0016-7061(93)90070-2)

Duce, R. A., Liss, P. S., Merrill, J. T., Atlas, E. L., Buat-Menard, P., Hicks, B. B., et al. (1991). The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 5(3), 193–259. <https://doi.org/10.1029/91GB01778>

Ducret, J., & Cachier, H. (1992). Particulate carbon content in rain at various temperate and tropical locations. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 15(1), 55–67. <https://doi.org/10.1007/BF00053609>

Encinas, D., Calzada, I., & Casado, H. (2004). Scavenging ratios in an urban area in the Spanish Basque country. *Aerosol Science and Technology*, 38(7), 685–691. <https://doi.org/10.1080/02786820490460716>

Flamant, C., Knippertz, P., Parker, D. J., Chaboureaud, J.-P., Lavaysse, C., Agusti-Panareda, A., & Kergoat, L. (2009). The impact of a mesoscale convective system cold pool on the northward propagation of the intertropical discontinuity over West Africa. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 135(638), 139–159. <https://doi.org/10.1002/qj.357>

Gatz, D. F. (1974). Scavenging ratio measurements in METROMEX. In *Proc. of symp. on precipitation scavenging* (pp. 71–87). CONF 741003 NTIS Springfield.

Ginoux, P., Chin, M., Tegen, I., Prospero, J. M., Holben, B., Dubovik, O., & Lin, S.-J. (2001). Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model. *Journal of Geophysical Research*, 106(D17), 20255–20273. <https://doi.org/10.1029/2000JD000053>

Guerzoni, S., Cristini, A., Caboi, R., Le Bolloch, O., Marras, I., & Rundeddu, L. (1995). Ionic composition of rainwater and atmospheric aerosols in Sardinia, southern Mediterranean. *Water, Air, and Soil Pollution*, 85(4), 2077–2082. <https://doi.org/10.1007/BF01186140>

Harrison, T. C., Washington, R., & Engelstaedter, S. (2021). Satellite-Derived characteristics of saharan cold pool outflows during boreal summer. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 126(3), e2020JD033387. <https://doi.org/10.1029/2020JD033387>

Houze, R. A. (1997). Stratiform precipitation in regions of convection: A meteorological paradox? *Bulletin of the American Meteorological Society*, 78(10), 18. [https://doi.org/10.1175/1520-0477\(1997\)078<2179:SPIROC>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0477(1997)078<2179:SPIROC>2.0.CO;2)

Huneeus, N., Schulz, M., Balkanski, Y., Griesfeller, J., Prospero, M. J., Kinne, S., et al. (2011). Global dust model intercomparison in AeroCom phase I. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 7781–7816. <https://doi.org/10.5194/acp-11-7781-2011>

Jaffrezo, J.-L., Colin, J.-L., & Gros, J.-M. (1990). Some physical factors influencing scavenging ratios. *Atmospheric Environment Part A: General Topics*, 24(12), 3073–3083. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90486-7](https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90486-7)

Jung, E., & Shao, Y. (2006). An intercomparison of four wet deposition schemes used in dust transport modeling. *Global and Planetary Change*, 52(1), 248–260. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2006.02.008>

Kaly, F., Marticorena, B., Chatenet, B., Rajot, J. L., Janicot, S., Niang, A., et al. (2015). Variability of mineral dust concentrations over West Africa monitored by the Sahelian dust transect. *Atmospheric Research*, 164–165, 226–241. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.05.011>

Knippertz, P., Trentmann, J., & Seifert, A. (2009). High-resolution simulations of convective cold pools over the northwestern Sahara. *Journal of Geophysical Research*, 114(D8). <https://doi.org/10.1029/2008JD011271>

Laurent, H., D'Amato, N., & Lebel, T. (1998). How important is the contribution of the mesoscale convective complexes to the Sahelian rainfall? *Physics and Chemistry of the Earth*, 23(5), 629–633. [https://doi.org/10.1016/S0079-1946\(98\)00099-8](https://doi.org/10.1016/S0079-1946(98)00099-8)

Leary, C. A., & Houze, R. A. (1979). Melting and evaporation of hydrometeors in precipitation from the Anvil clouds of deep tropical convection. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 36(4), 669–679. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1979\)036<0669:MAEOHI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1979)036<0669:MAEOHI>2.0.CO;2)

Lebel, T., Diedhiou, A., & Laurent, H. (2003). Seasonal cycle and interannual variability of the Sahelian rainfall at hydrological scales. *Journal of Geophysical Research*, 108(D8). <https://doi.org/10.1029/2001JD001580>

Lu, H., & Shao, Y. (2001). Toward quantitative prediction of dust storms: An integrated wind erosion modelling system and its applications. *Environmental Modelling & Software*, 16(3), 233–249. [https://doi.org/10.1016/S1364-8152\(00\)00083-9](https://doi.org/10.1016/S1364-8152(00)00083-9)

Marsham, J. H., Parker, D. J., Grams, C. M., Taylor, C. M., & Haywood, J. M. (2008). Uplift of Saharan dust south of the intertropical discontinuity. *Journal of Geophysical Research*, 113(D21). <https://doi.org/10.1029/2008JD009844>

- Marticorena, B., & Bergametti, G. (1995). Modeling the atmospheric dust cycle: I. Design of a soil-derived dust emission scheme. *Journal of Geophysical Research*, *100*(D8), 16415. <https://doi.org/10.1029/95JD00690>
- Marticorena, B., Chatenet, B., Rajot, J. L., Bergametti, G., Deroubaix, A., Vincent, J., et al. (2017). Mineral dust over west and central Sahel: Seasonal patterns of dry and wet deposition fluxes from a pluriannual sampling (2006–2012). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *122*(2), 1338–1364. <https://doi.org/10.1002/2016JD025995>
- Marticorena, B., Chatenet, B., Rajot, J. L., Traore, S., Coulibaly, M., Diallo, A., et al. (2010). Temporal variability of mineral dust concentrations over West Africa: Analyses of a pluriannual monitoring from the AMMA sahelian dust transect. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *10*(18), 8899–8915. <https://doi.org/10.5194/acp-10-8899-2010>
- Mathon, V., Laurent, H., & Lebel, T. (2002). Mesoscale convective system rainfall in the Sahel. *Journal of Applied Meteorology*, *41*, 12. [https://doi.org/10.1175/1520-0450\(2002\)041<1081:MCSRIT>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0450(2002)041<1081:MCSRIT>2.0.CO;2)
- Nesbitt, S. W., & Zipser, E. J. (2003). The diurnal cycle of rainfall and convective intensity according to three years of TRMM measurements. *Journal of Climate*, *16*(10), 1456–1475. [https://doi.org/10.1175/1520-0442\(2003\)016<1456:TDCORA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0442(2003)016<1456:TDCORA>2.0.CO;2)
- Nicholson, S. E. (2013). The West African Sahel: A review of recent studies on the rainfall regime and its interannual variability. *ISRN Meteorology*, *2013*, 1–32. <https://doi.org/10.1155/2013/453521>
- Nzeukou, A., Sauvageot, H., Ochou, A. D., & Kebe, C. M. F. (2004). Raindrop size distribution and radar parameters at Cape Verde. *Journal of Applied Meteorology*, *43*(1), 90–105. [https://doi.org/10.1175/1520-0450\(2004\)043<0090:RSDARP>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0450(2004)043<0090:RSDARP>2.0.CO;2)
- Orange, D. (1990). Mesure du dépôt au sol des aérosols désertiques. Une méthode simple de prélèvement: Le capteur pyramidal. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, *311*(1), 167–172. Série 2 : Mécanique.
- Prospero, J. M., Nees, R. T., & Uematsu, M. (1987). Deposition rate of particulate and dissolved aluminum derived from Saharan dust in precipitation at Miami, Florida. *Journal of Geophysical Research*, *92*(D12), 14723–14731. <https://doi.org/10.1029/JD092D12p14723>
- Provod, M., Marsham, J. H., Parker, D. J., & Birch, C. E. (2016). A characterization of cold pools in the West African Sahel. *Monthly Weather Review*, *144*(5), 1923–1934. <https://doi.org/10.1175/MWR-D-15-0023.1>
- Pye, K. (1987). *Aeolian dust and dust deposits* (p. 334). Elsevier.
- Ramsperger, B., Herrmann, L., & Stahr, K. (1998). Dust characteristics and source-sink relations in eastern West Africa (SW-Niger and Benin) and south America (Argentinean Pampas). *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, *161*(4), 357–363. <https://doi.org/10.1002/jpln.1998.3581610404>
- Rott, C. (2001). *Saharan sand and dust: Characterisation, deposition rates and implications (Master Thesis)*. Royal Holloway University of London.
- Schumacher, C., & Houze, R. A. (2006). Stratiform precipitation production over sub-Saharan Africa and the tropical East Atlantic as observed by TRMM. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, *132*(620), 2235–2255. <https://doi.org/10.1256/qj.05.121>
- Shao, Y., & Lu, H. (2000). A simple expression for wind erosion threshold friction velocity. *Journal of Geophysical Research*, *105*(D17), 22437–22443. <https://doi.org/10.1029/2000JD900304>
- Slinn, W. G. N. (1974). Precipitation scavenging: Some problems, approximate solutions, and suggestions for future research in precipitation scavenging. In *Proc. of symp. on precipitation scavenging* (pp. 1–60). CONF 741003 NTIS Springfield.
- Tegen, I., & Fung, I. (1994). Modeling of mineral dust in the atmosphere: Sources, transport, and optical thickness. *Journal of Geophysical Research*, *99*(D11), 22897–22914. <https://doi.org/10.1029/94JD01928>
- Tegen, I., & Lacis, A. A. (1996). Modeling of particle size distribution and its influence on the radiative properties of mineral dust aerosol. *Journal of Geophysical Research*, *101*(D14), 19237–19244. <https://doi.org/10.1029/95JD03610>
- Textor, C., Schulz, M., Guibert, S., Kinne, S., Balkanski, Y., Bauer, S., et al. (2006). Analysis and quantification of the diversities of aerosol life cycles within AeroCom. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *37*. <https://doi.org/10.5194/acp-6-1777-2006>
- Tsunogai, S., & Kondo, T. (1982). Spontaneous transport and deposition of continental aerosols to the Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research*, *87*(C11), 8870–8874. <https://doi.org/10.1029/JC087C11p08870>
- Uematsu, M., Duce, R. A., & Prospero, J. M. (1985). Deposition of atmospheric mineral particles in the north Pacific Ocean. *Journal of Atmospheric Chemistry*, *3*(1), 123–138. <https://doi.org/10.1007/BF00049372>
- Vischel, T., Panthou, G., Peyrillé, P., Roehrig, R., Quantin, G., Lebel, T., et al. (2019). Chapter 4: Precipitation extremes in the West African Sahel: Recent evolution and physical mechanisms. In V. Venugopal, J. Sukhatme, R. Murtugudde, & R. Roca (Eds.), *Tropical extremes* (pp. 95–138). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809248-4.00004-2>
- Williams, E., Nathou, N., Hicks, E., Pontikis, C., Russell, B., Miller, M., & Bartholomew, M. J. (2009). The electrification of dust-lofting gust fronts ('haboobs') in the Sahel. *Atmospheric Research*, *91*(2), 292–298. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2008.05.017>
- Wilson, J. W., & Schreiber, W. E. (1986). Initiation of convective storms at radar-observed boundary-layer convergence lines. *Monthly Weather Review*, *114*(12), 2516–2536. [https://doi.org/10.1175/1520-0493\(1986\)114<2516:IOCSAR>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0493(1986)114<2516:IOCSAR>2.0.CO;2)

References From the Supporting Information

- Herrmann, L. (1996). *Staubdeposition auf Böden West-Afrikas: Eigenschaften und Herkunftsgebiete der Stäube und ihr Einfluss auf Boden und Standortseigenschaften (PhD dissertation)*. University of Hohenheim.
- Rajot, J. L., Formenti, P., Alfaro, S., Desboeufs, K., Chevaillier, S., Chatenet, B., et al. (2008). AMMA dust experiment: An overview of measurements performed during the dry season special observation period (SOP0) at the Banizoumbou (Niger) supersite. *Journal of Geophysical Research*, *113*, D00C14. <https://doi.org/10.1029/2008JD009906>
- Sow, M., Alfaro, S. C., Rajot, J. L., & Marticorena, B. (2009). Size resolved dust emission fluxes measured in Niger during 3 dust storms of the AMMA experiment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *11*. <https://doi.org/10.5194/acp-9-3881-2009>

C. Automatic sequential rain sampling to study atmospheric particulate and dissolved wet deposition

Thomas Audoux, Benoit Laurent, Servanne Chevaillier, Anaïs Féron, Edouard Pangui, Franck Maisonneuve, Karine Desboeufs, Sylvain Triquet, Gael Noyalet, Olivier Lauret, Florian Huet

Article soumis le 12 septembre 2022

Accepté le 17 décembre 2022 pour publication

À Atmospheric Environment

Automatic sequential rain sampling to study atmospheric particulate and dissolved wet deposition

Thomas Audoux^{*1}, Benoit Laurent¹, Servanne Chevaillier², Anaïs Féron¹, Edouard Pangui², Franck Maisonneuve², Karine Desboeufs¹, Sylvain Triquet¹, Gael Noyalet¹, Olivier Lauret^{2,3}, Florian Huet³

5 ¹Université Paris Cité and Univ Paris Est Creteil, CNRS, LISA, F-75013 Paris, France

²Univ Paris Est Creteil and Université Paris Cité, CNRS, LISA, F-94010 Créteil, France

³Univ Paris Est Creteil, CNRS, ENPC, Université Paris Cité, OSU-EFLUVE, F-94010 Créteil, France

Correspondence to: Thomas Audoux (taudoux@lisa.ipsl.fr)

10 Abstract.

Wet deposition is a key mechanism influencing lifetime of particles in the atmosphere. It allows the deposition of particles via two distinct processes, washout and rainout. Wet deposition of particles is highly variable in space and time depending both on atmospheric aerosol loads and precipitation. This variability can be observed from an event to another as well as within an event. Studying the chemical composition of wet deposition can help us to understand the origin of the aerosols as well as the way they are deposited. Indeed, depending on their intrinsic properties, aerosols have specific chemical signatures. Sequential rain sampling provides a means to monitor the chemical composition of wet deposition throughout a rain event, trace its origin, and discuss the relative contribution of rainout and washout during a single event. In order to address these issues, an automatic sequential rain sampler was specifically developed to collect the rain in consecutive fractions. The sampler has a large sampling area (1 m²) and an automatic distribution system allowing the sampling of wet deposition with high temporal resolution to document intra-event deposition variability and a sufficient volume to analyze the dissolved and particulate phases of the rain. Two rain events collected in July 2021 and February 2022 in an urban site in the surroundings of the Paris agglomeration were studied. Our results allowed us to quantify how the total mass concentration decreases with the precipitation amount during a rain event until reaching a constant level. By combining elemental and ionic analysis, the evolution of particulate and dissolved major and trace element concentrations is documented for these two rainfall events. The particulate phase shows a higher decreasing trend than the dissolved one. Major elements such as Fe, Si and Al are predominantly in the particulate phase while trace metals (TMs), like Mn and Zn, are shared in both dissolved and particulate phases. However, each element shows an increasing ratio of its dissolved to total (dissolved + particulate) fraction as rainfall progresses, especially for TM. The study of dissolved compounds (SO₄²⁻, NH₄⁺ and NO₃⁻) confirms that concentrations are decreasing with rainfall depth but that the variations are influenced by changes in rainfall intensity. The rainout and washout relative contributions to wet deposition are discussed regarding the studied chemical species and the rain events.

Key Words

Wet deposition; Rain sequential sampling; Atmospheric aerosol; Ionic composition; Trace and major elements; Dissolved and particulate phases; rainout and washout

35 **1 Introduction**

Wet deposition is a set of physico-chemical processes allowing the removal of atmospheric aerosol particles by hydrometeor precipitation. As a key mechanism influencing the lifetime of particles in the atmosphere, wet deposition is a major process to be considered in order to describe particles concentrations (Textor et al., 2006), and hence their different impacts on air quality and climate. Moreover, by removing particles from the atmosphere to land and ocean surfaces, wet deposition constitutes an important input of chemical species for marine and terrestrial ecosystems (e.g., Wright et al., 2018), as major nutrients nitrogen (N) and phosphorus (P) (Galloway et al., 2008; Van Wambeke et al., 2021). Atmospheric wet inputs of trace metals (TMs) carried by aerosols are also known to affect marine ecosystem functioning, by delivering both essential (as Fe, Zn and Co; Mackey et al., 2012) or potentially toxic TMs (as Cu, Pb and Cd; Jordi et al., 2012; Paytan et al., 2009) to the ocean surface. Observations around the world have shown a strong spatial variation in the mass and chemical fluxes of wet deposition (e.g., Vet et al., 2014; Keresztesi et al., 2019) and hence on their environmental impacts. Besides total mass fluxes, understanding the dissolved and particulate partition of chemical species in the wet deposition fluxes is key for understanding the mechanism which determines their biogeochemical effects. Indeed, dissolved phase of deposition can be used as a proxy of bioavailability (Jickells et al., 2016; Fan et al., 2006).

50 The wet deposition process removes particles from the atmosphere using two distinct processes, the rainout and the washout (Pruppacher and Klett, 1996). The rainout corresponds to the in-cloud scavenging where either the aerosols act as a condensation nucleus for the hydrometeors making up the cloud, or are captured by droplets, already formed, by impaction (Seinfeld and Pandis, 2016). The washout refers to the below-cloud scavenging and correspond to the capture of particles by raindrops as they fall via, for example, impaction, interception and brownian diffusion mechanisms (Slinn, 1977). Wet deposition is therefore simultaneously influenced by cloud life cycle, through rainout process, and by local scavenging of atmospheric aerosols through washout processes (e.g., Bertrand et al., 2008). This can lead to an efficient removal of aerosol particles from the atmosphere in remote areas far from the source regions (e.g., Bergametti et al., 1989; Keene et al., 2015; Zhao et al., 2003), as well as in polluted areas (e.g., Kulshrestha et al., 2009; Tang et al., 2005). The contribution of rainout and washout to total wet deposition varies from one event to another as well as within an event. The partition between these processes depends on the studied environment (rural, urban...) and thus on the presence of local emissions (Aikawa et al., 2014; Ge et al., 2016), on meteorological characteristics such as rainfall amount, intensity and types (Ge et al., 2021; Bertrand et al., 2008) and on the vertical distribution of aerosols in the air column as a function of their loads and sizes (Lim et al., 1991; Bertrand et al., 2008). Modeling studies estimate aerosols wet deposition fluxes either by using theoretical or empirical scavenging coefficients to calculate rainout and/or washout contributions (Zhang and Vet, 2006; Gong et al., 2011) or by using

65 the washout ratio empirical concept (Duce et al., 1991). The dissolved and particulate partition of chemical species is mainly based on the solubility concept, which is fixed as a function of aerosol origin (Richon et al., 2018). Currently, large uncertainties remain in the modeling of aerosol wet deposition due to a lack of constraints on scavenging processes and a poor prediction of precipitation rates (Croft et al., 2010; Ryu and Min, 2022; Yang et al., 2015). In order to improve our understanding and representation of wet deposition in models, an effort has to be done to provide more in-situ deposition measurements and to document its variability.

Wet deposition is usually studied at the event or weekly basis in order to monitor dissolved, particulate or total (dissolved + particulate) chemical composition and thus deposition fluxes over a long period (Castillo et al., 2017; Vincent et al., 2016). These measurements are needed to document the temporal variability of wet deposition. However, it has also been shown that wet deposition is not constant during a rain event (e.g., Jaffrezo and Colin, 1988). The high intra-event variability of wet deposition can be linked to the evolution of the origin of the deposited particles as well as changes in the rainfall characteristics or in washout and rainout processes. For this purpose, it is necessary to continuously monitor the chemical composition of dissolved and particulate aerosols in wet deposition during a rainfall event. Some online measurements have been used to monitor the pH, conductivity and dissolved inorganic ions (Ames et al., 1987; Laquer, 1990). However, to study the chemical composition evolution of both the dissolved and particulate concentrations, sequential sampling is the only method enabling the acquisition of successive rain fractions. It is of particular interest because of the dependence of wet deposition on the rainfall characteristics, such as its intensity, droplet sizes and distribution (e.g., González and Aristizábal, 2012), which also evolves during the event. For instance, several studies have highlighted the existence of the so-called dilution effect (e.g., Hicks and Shannon, 1979; Lindberg, 1982), i.e., the dependence of rain concentrations with the amount of precipitation. Therefore, sequential collection allows documenting the evolution of chemical compound concentrations during a single rain event. Sequential sampling has been of great interest to study the evolution of acid deposition and their neutralization during rainfall since the '80s (e.g., Seymour et al., 1978; Burch et al., 1996; Aikawa and Hiraki, 2009; Chatterjee et al., 2010). Therefore, most of the studies in the literature were focusing on major elements and ions in the dissolved phase and only a few have investigated the evolution of TMs during a rainfall (Ambe and Nishikawa, 1986a; Luo, 2001; Shimamura et al., 2006; Anil et al., 2017) or the relative distribution of particulate and dissolved phases to total rain concentrations (Ma, 2006; Kasahara et al., 1996).

Chemical composition of rainfall can change between the time of collection and the chemical analysis due to changes in the equilibrium between particulate and dissolved phases (e.g., Krupa, 2002). Therefore, rain is often filtered to enhance preservation until analysis, and particulate phase is not systematically analyzed. However, it is necessary to have a complete description of rainfall (particulate and dissolved fractions), in order to have a complete documentation of scavenging processes as well as of chemical composition of wet deposition (e.g., Ambe and Nishikawa, 1986b; Krupa, 2002). Furthermore, it is necessary to monitor the total composition, i.e., both the particulate and dissolved phases in order to determine the sources of

the pollutants, for example by using enrichment factors (e.g., Desboeufs et al., 2022). Indeed, even if some markers are largely
100 in one phase or the other (e.g., Na, S in the dissolved; Al, Ti in the particulate), some elements such as K, P have a non-
negligible share in both phases (e.g., Cheng et al., 2021).

The intra-event evolution of chemical composition of rain has been used to discuss the relative importance of the rainout and
washout processes to total wet deposition (e.g., Aikawa and Hiraki, 2009; Báez et al., 1993; Celle-Jeanton et al., 2009; Ge et
al., 2021). Indeed, one assumption used in the literature is that the first increments of the rain event are influenced by both
105 rainout and washout while the last fractions could be attributed to the scavenging by rainout only (Aikawa and Hiraki, 2009;
Desboeufs et al., 2010; Germer et al., 2007; Karşı et al., 2018; Xu et al., 2017). Washout and rainout contributions to wet
deposition may also reflect local sources (washout) and long-range transport (rainout). In addition, chemical composition as
well as its evolution can be used to identify the anthropogenic and natural sources of atmospheric compounds and their
evolution during wet deposition events (Keene et al., 1986; Safai et al., 2004; Cao et al., 2009).

110

This study presents the development of an automatic sequential precipitation sampler in order to document the evolution of
chemical composition both for the dissolved and particulate phases during the rainfall event. We focus on major elements
(NO₃⁻, NH₄⁺ and SO₄²⁻), source markers (Al, Si, Fe, Ti, Na⁺, Cl⁻) and TMs (Zn, Mn). From two rain events collected in an
urban area close to Paris, we investigate the temporal dynamic of deposition during rain events, the origin and partition between
115 dissolved and particulate phase of scavenged chemical species as well as the relative contribution of wet deposition processes
(washout/rainout) in the total wet deposition.

2 Materials and Methods

2.1. Sampling site

The sampling of two rain events on 27 July 2021 (hereafter as R1) and 10 February 2022 (hereafter as R2) are done on the air
120 quality **study site** operated by the Interuniversity Laboratory of Atmospheric Systems (LISA) and located at the University of
Paris Est Creteil (UPEC) in the south-east of the Paris agglomeration (48.79°N-2.44°E). This study site is co-located with the
OASIS atmospheric observatory (Chelin et al., 2015). It is an urban environment close to multiple sources of pollution such
as local industries and an incinerator (1 – 2 km), multiple highways (0.1 – 0.5 km), railway stations (0.8 km), and civil
construction sites.

125 Wet deposition collection is performed with a sequential sampler developed specifically for this study concomitantly with
measurement of meteorological parameters with instrumentation on the air quality measurement site.

2.2 Sequential rain sampler

The design of sequential rain sampler has to satisfy several requirements. In order to precisely document the evolution of
concentrations during a rain event and to better understand it, the collection must be performed at high temporal resolution

130 (from a few seconds for convective rain rates to tens of minutes for very low drizzle). Secondly, in order to investigate the evolution of scavenging processes during the rain event, it is necessary to have information throughout the event until its end. For this purpose, a large sampling area should allow collecting numerous rain fractions with a high temporal resolution during one event. In addition, the sampling line and the distribution unit have to allow the collection of several successive fractions without mixing them. Then, as our objective is to document the chemical composition for both the dissolved and particulate
135 phase, the sampled rain volume needs to be at least equal to 50 mL to carry out a set of analyses. Moreover, TMs are expected to be present in very low concentrations at the end of the rain event. Therefore, it is critical to limit various chemical contamination for TMs measurements. Finally, it needs to be automated as much as possible so that it can be deployed in different environments and run with limited operator interventions.

A scheme of the sequential sampler developed at the LISA is presented in figure 1a. It is a 2 m high closed structure composed
140 of a Teflon pyramid funnel with a collection surface of 1 m² that allows sampling rainwater into 24 successive fractions (adjustable from 0.05 to 0.5 mm) with a high temporal resolution controlled by volume. The pyramid funnel is closed up with a cover which is removed manually at the onset of each rain event in order to avoid dry deposition in the sampler and to collect the first raindrops. During the sampling, the rainwater collected in the pyramid funnel flows into a separating funnel made with Teflon and connected via a polypropylene (PP) connector. The rain sequential sampling is managed by an optical level
145 sensor placed on the separating funnel (Fig. 1b). When a predefined range of rainwater volume is reached, the optical sensor triggers a peristaltic pump which empties the separating funnel (50 - 150 mL) into a sampling bottle in 4 s via the distribution unit. The distribution unit consists of two interlocking PP parts (Fig. 1c). The upper part is the rotating part of the unit (rotor) and has one port equipped with a PTFE connector for the transfer of rainwater from the peristaltic pump to the lower part of the distribution unit (stator). The latter has 24 holes with PTFE connectors for the distribution of rainwater to the sampling
150 bottles through PTFE tubes. All tubes are connected to the sampling bottles through a cap specially designed allowing the flow of rainwater (into the rain inlet) while pushing out the air of the bottle throughout the air outlet on which is placed a syringe filter of pore size 0.2 µm to avoid atmospheric particle contamination. The change of sampling bottles is assured by a control unit that successively serves 24 PP bottles (Fig. 1b). The control unit can be programmed to set beforehand the volume of each sampling position and to collect the rainfall automatically (Fig. S1 in supplements). The system unit controls if the programmed
155 volume in a sampling bottle is reached. When the latter is reached, the control unit note in a text file, the sampling line number, the date and hour and then triggers the stepper motor to rotate the rotor part by 15° to the next position. Once the rotation is complete, the collection bottle is closed by the rotor disc and rainwater cannot flow into it. The total volume of rainfall fractions collected sequentially can be up to 13 mm (+ field blank), the last position can be used for a larger volume collection of the end of the rain (2 mm of additional rainfall). The sampling device associated to the control unit allows us to adapt the collection
160 of rain and be able to sample several fractions of very light to very intense rainfall (up to 60 – 70 mm h⁻¹) with a minimum rainfall depth of 0.05 mm for each fraction without mixing.

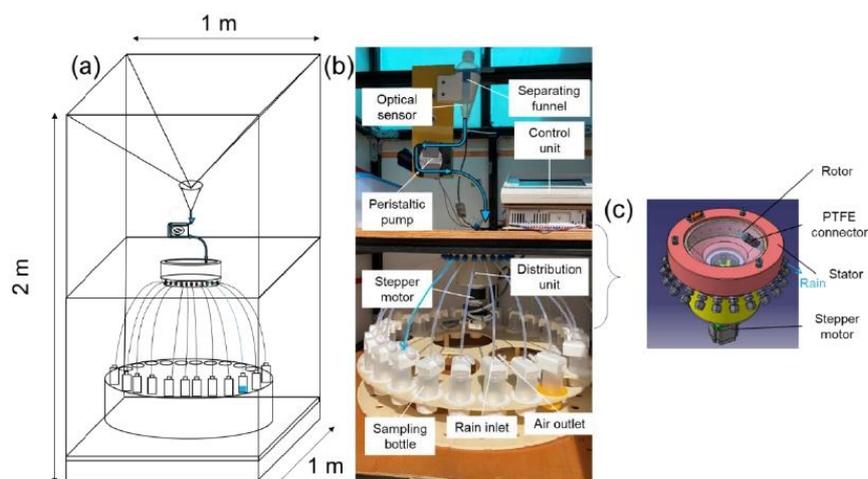


Figure 1. (a) Scheme of the rain sampler, (b) overview of the distribution system and (c) scheme of the distribution unit. Blue lines represent the rainfall runoff.

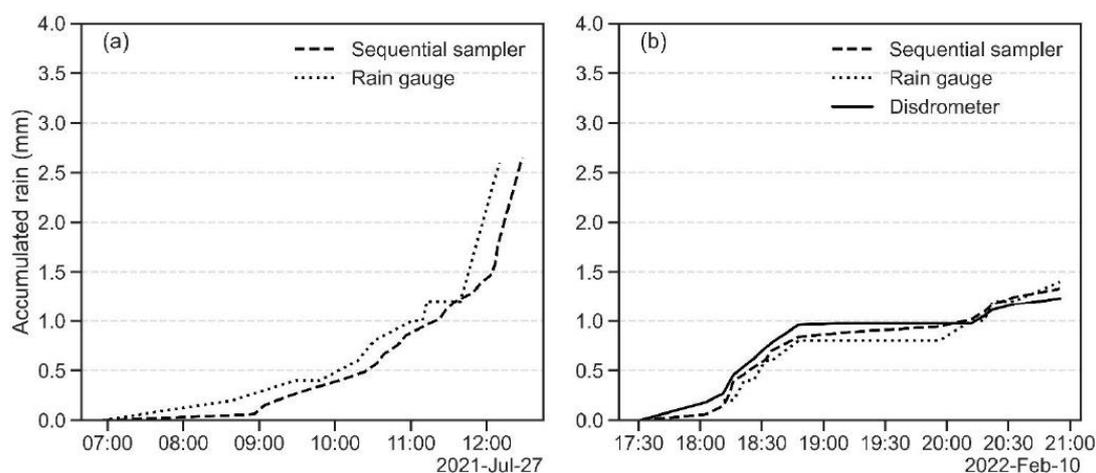
165

2.3 Meteorological conditions

In order to characterize atmospheric conditions associated to rain events, meteorological measurements were done in the air quality station of the LISA. Rainfall was monitored using a Précis-Mécanique rain gauge model 3070A (0.2 mm precision). In parallel, other parameters characterizing the air masses at the site have been measured such as air temperature, relative humidity using instrumentation from Campbell Scientific© and are recorded with a time step of 1 min.

Since February 2022, an optical disdrometer OTT PARSIVEL® (PARTicle Size and VELOCITY) has been deployed to monitor rainfall with 0.001 mm h⁻¹ precision. In order to qualify how the sequential sampler collects the rain fraction, we compared the accumulated rain collected by this device with rainfall measured by the rain gauge for the first rain collected on July 27, 2021 (R1, Fig. 2a) and rainfall measured by the rain gauge and the disdrometer for the second rain collected on February 10, 2022 (R2, Fig. 2b). The three devices show similar temporal evolution of the accumulated rainfall for R1 and R2. The sequential sampler is able to correctly collect rain fractions for low rain intensity as well as for intense rain registered by the rain gauge and the disdrometer.

6



180 **Figure 2. Accumulated rain collected and measured as a function of time for two rain events (a) R1 event in July, (b) R2 event in February.**

In a complement to local wind measurements performed at the studied site, air masses' trajectories were computed using the HYSPLIT model (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>) (Draxler and Rolph, 2003). HYSPLIT forward and backward air mass simulations can be respectively used to study local to continental air mass dispersion and transport of atmospheric compounds (e.g., Celle-Jeanton et al., 2009; Bertrand et al., 2008; Calvo et al., 2012) and to identify the origin of air masses in order to identify sources of atmospheric substances, e.g., mineral dust, sea salt or anthropogenic (e.g., Vincent et al., 2016; Anil et al., 2017). Here, 48h backwards trajectories were computed by the HYSPLIT model, with GFS (0.25°, global), from the studied site (47.79°N – 2.44°W) at 0 m, 500 m and 1 000 m a.g.l. in order to have information about the origin of the air mass scavenged on the first kilometer of the atmospheric column for R1 on July 27, 2021, 06:00 and 12:00 GMT and R2 on February 10, 2022, 18:00 and 20:00 GMT.

2.4 Analytical and sampling protocols

The dissolved and particulate concentrations in the rainwater can vary over several orders of magnitude from hundreds of ppm to few ppb to tens of ppt according to the element (e.g., Lim et al., 1991; Ma, 2006). In order to quantify low concentration, especially for TMs, the chemical contamination along the sequential sampling line of the sampler needs to be limited and controlled. Following Laquer (1990) recommendation, surfaces materials in contact with rainwater (i.e., collection's and storage's surfaces) have to be chosen based on the chemical compound to be analyzed. In our case, the interest elements are metals and inorganic ions, so the device is made with Teflon, PP and Neoprene® (peristaltic pump tube), which are metal-free material (Method 1638, 1996). Sampling bottles and all contact surfaces underwent a drastic washing protocol. The latter

200 consisted in washing, several soaking (24h in Decon© 2% v/v, 24h in HCl 0.4M Normapur® then 7 days in HCl 0.4M Suprapur®, 24h then 7 days in ultrapure water (UPW, 18.2 MΩ.cm)) and repeated rinses with reverse osmosis-purified and ultrapure waters (UPW) in ISO 7 then ISO 5-controlled laboratory rooms, respectively.

Samples are pretreated and conditioned for ionic and elemental analysis as presented in figure 3 after the end of rainfall within 1 to 12 hours. Otherwise, they are kept in the dark at $T = 6^{\circ}\text{C}$, and treated within 24 hours. The treatment, filtration and
205 conditioning of the samples is carried out in an ISO 6-controlled laboratory room under a laminar flow hood (U15 filter) estimated ISO 3. For each sequential sample, pH measurements are done in a 5-10 mL aliquot using a pH meter (METTLER TOLEDO® Seven2Go).

The rest of the sample (60 to 145 mL depending on the collected fractions) is filtered through pre-cleaned Nuclepore® polycarbonate membranes with a porosity of $0.2\ \mu\text{m}$ to separate the particulate phase from the dissolved phase. The filters are
210 then dried under laminar flow hood then conditioned for 48h at a relative humidity of 45 – 50% and at a temperature between 20 and 25°C prior to weighing using a precision microbalance (METTLER TOLEDO® XPR26C, PRAMMICS Platform). Filtration is done from the last rain fractions to the first one in order not to risk any contamination of the less concentrated rainwater by the most polluted. Several rain sequential samples can be filtered on the same filter in order to accumulate sufficient material to obtain a mass on the filter with a confidence level of 95%. On the contrary, when particulate load is too
215 high, one rain fraction is filtered on several membranes. Uncertainties are calculated according to the propagation of the weighing uncertainty of the filters with a confidence level of 95%. Elemental composition (Al, Ba, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, S, Si, Ti and Zn) of successive particulate fractions is obtained using X-ray fluorescence spectrometer (XRF, ZETIUM 4 kW, MalvernPanalytical®, PRAMMICS Platform). For dissolved phase, all the sequential samples are analyzed even if there are more fractions describing dissolved than particulate phases. Ten milliliters aliquot of the dissolved phase is
220 frozen until analysis of water-soluble major cations (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) and anions (Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) by Ion Chromatography (Compact IC Flex, Metrohm®, PRAMMICS Platform). Organic ions (HCOO^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$, MSA , C_2O_2^-) can also be measured, but are not presented here. Two 15 mL aliquots are acidified to $\text{pH} = 1$ with nitric acid (Suprapur®) and stored at 7°C protected from air and light until analysis by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES, Spectro ARCOS Ametek®) of water-soluble Al, Ba, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, S, Si, Ti and
225 Zn.

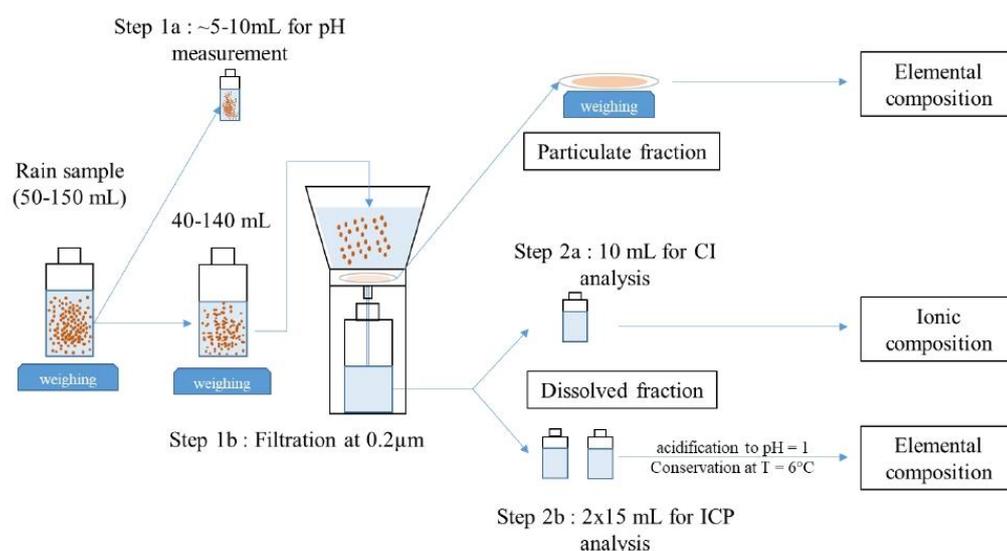


Figure 3. Scheme of sample treatment and chemical analysis followed for each of the rain samples collected during a rain event.

230 For XRF and ICP analysis, limits of detection (DL) are calculated as three times the standard deviation of laboratory analytical blanks, blank filters and acidified UPW, respectively (see table S2 in supplements). Uncertainties are defined as the standard deviation of analytical replicates. For IC, the quantification limit (QL) is determined empirically by comparing controls performed during the analysis and the calibration range. We assume the highest concentration for which there is a 10% difference with the calibration range is the QL. Then, DL is calculated as being equal to one third of the QL (see table S3 in

235 supplements). Uncertainties are defined as the relative deviation of controls with calibration range. The detection limits allow us to determine the expected dissolved concentrations at the end of the rain with detection limits ranging from few ppb (for nutrients and major element) to several tens of ppt (TMs).

Based on preliminary tests for optimizing rinse (see text S4 in supplement), the funnel is rinsed using 500 mL UPW prior to the collection of rain. Field blanks are done by pouring UPW over the funnel after the rinsing of the collection system, before

240 the onset of rainfall. The field blank values, if not below DL, represent in average less than 16.9 ppb (0.03 – 69.9ppb) compared to values obtained in the first 0.06 mm of rainfall up to 8 699 ppb for R1 and less than 41.2 ppb (0.1 – 358 ppb) compared to values obtained in the first 0.06 mm of rainfall up to 2 893 ppb for R2. However, the values obtained for the field blanks cannot be subtracted from each fraction as the successive fractions are not influenced the same way by initial sampling conditions.

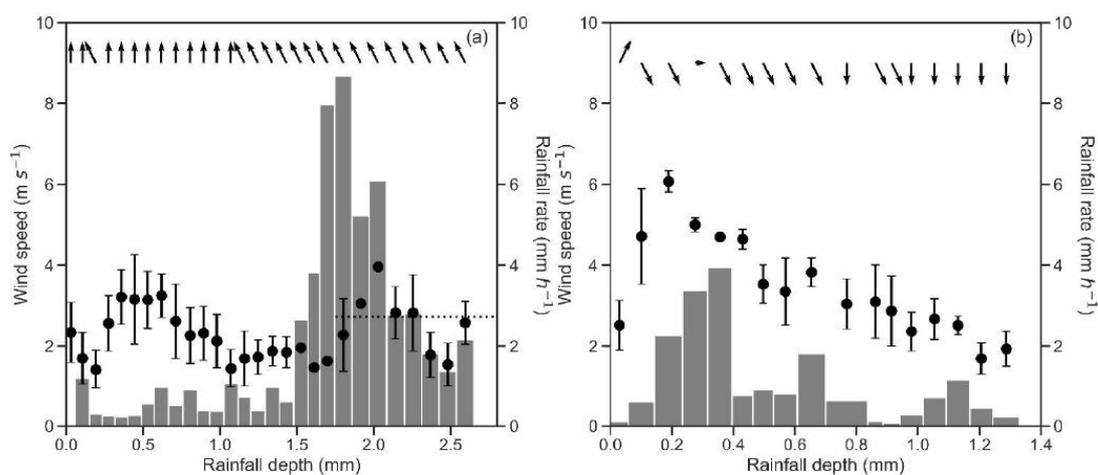
3 Results and discussion

245 3.1 Rain sequential sampling conditions

The R1 was collected from 06:55 GMT until 12:25 GMT on July 27, 2021, i.e., for 5 hours 30 min. The total rainfall was 2.65 mm, collected in 20 fractions between 0.06 and 0.1 mm, plus a last one being of 0.91 mm to collect the end of rain (Fig. 4a). The R2 was collected from 17:28 GMT until 20:55 GMT on February 10, 2022, i.e., for 3 hours 27 min, in 17 fractions between 0.05 and 0.14 mm for a total rainfall depth of 1.33 mm (Fig. 4b).

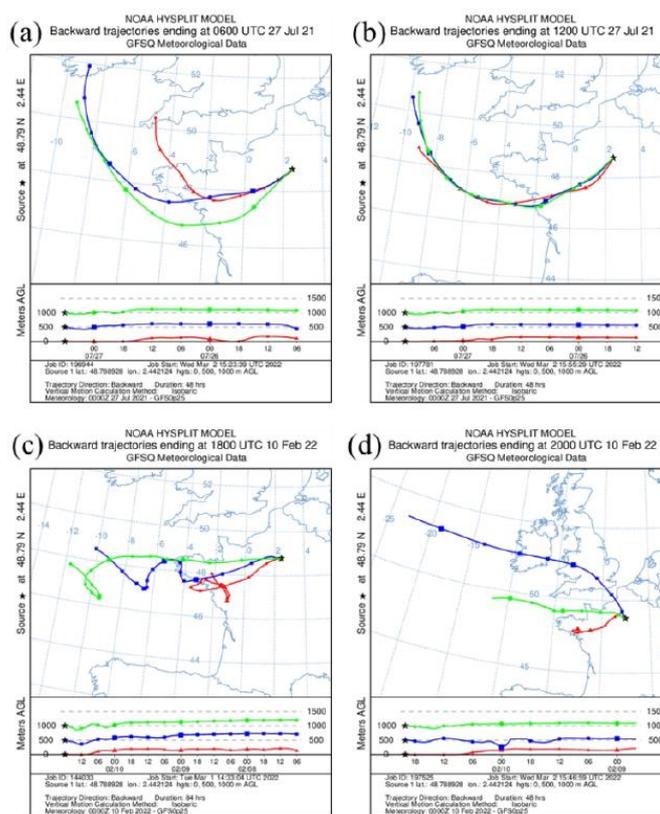
250 R1 wind speeds ranged from 0.5 to 5.0 m s⁻¹ (average = 2.4 ± 0.9 m s⁻¹) and were coming from south all along the event. Wind speeds during R2 were higher than during R1, ranging from 1.1 to 6.5 m s⁻¹ (average = 2.9 ± 1.1 m s⁻¹) and coming from west-south-west for the first collected fraction then north-north-west for the rest of sequential samples. On the contrary, the temporal dynamics of the rain pattern were very contrasted both during R1 and R2. For R1, rainfall intensity changed during the rain from 0.03 to 8.68 mm h⁻¹. For R2, intensity ranged from 0.03 to 2.25 mm h⁻¹. As sequential collection is based on volume, this
255 illustrates the wide variation in collection time for each fraction (from 43s to 2 h).

R1 as well as R2 can be separated into four rainfall phases, based on rainfall regime (Fig. 4). Phase I of R1, between 0.06 – 0.49 mm, is characterized by a decreasing rainfall rate to 0.22 mm h⁻¹. Phase II, between 0.49 – 1.48 mm, is characterized a steady rainfall rate of 0.68 ± 0.26 mm h⁻¹, when the phase III, between 1.48 – 1.85 mm, is characterized by an increase of rainfall rates up to 8.68 mm h⁻¹ to finally decrease until the end of the event (phase IV). For R2, the phase I, between 0.00 –
260 0.40 mm, is characterized by an increasing rainfall rate from 0.10 to 3.95 mm h⁻¹. Phase II, between 0.40 – 0.61 mm, is characterized by constant rainfall rate of 0.82 ± 0.07 mm h⁻¹ and the phase III, between 0.61 – 0.94 mm, is characterized by a decreasing rainfall rate from 1.82 to 0.08 mm h⁻¹. The last phase IV presents a Gaussian distribution of rainfall rates with a maximum of 0.9 mm h⁻¹ around 1.17 mm. Based on the HYSPLIT 48h backwards trajectory calculation (Fig. 5), the origin of air masses scavenged by rain events were homogeneous on the precipitation period and came from the Atlantic Ocean for R1
265 and R2 events. Both local winds and the origin of air masses transporting aerosols were stable throughout both events.



270

Figure 4. Evolution of mean wind speed (black dot, median wind direction (black arrows) and of rainfall rates (grey bar plot) as a function of rainfall depth during each sample of R1 (a) and R2 (b). The black dotted line corresponds to the mean rainfall rate of the last fraction of R1 during 1.75 – 2.65 mm (a). The tip of the arrow pointing in the direction (North upward and South down), while uncertainty bars correspond to standard deviation of wind speed during rain fractions’ collection time. To give an example of how to read the figure, when the tip of the arrow is heading upwards, it means that the wind is coming from the south.

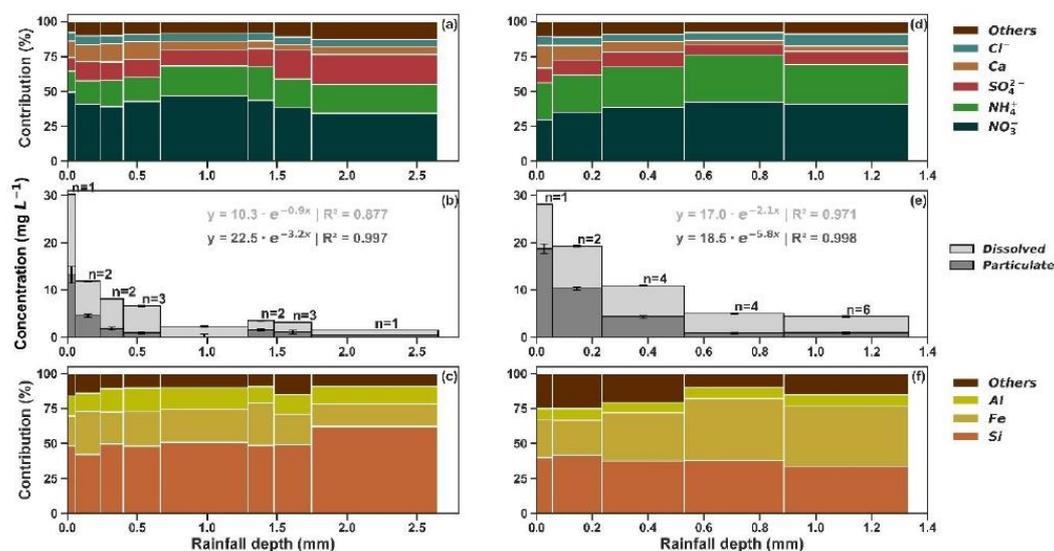


275 **Figure 5.** 48 h Air mass backward trajectory arriving at Creteil, France, for R1 (a and b) and of R2 events (b and c) for air masses reaching 0 m, 500 m and 1000 m of altitude at the beginning (a et c) and the end (b and d) of rain events

3.2 Intra-event variability of wet deposition

3.2.1 Total mass concentrations and chemical contributions

Particulate and dissolved mass concentrations as well as chemical contributions are represented as a function of rainfall depth for both R1 and R2 events (Fig. 6). The chemical composition of the two wet deposition events, described from the minimum, maximum and volume-weighted mean (VWM) values, is available in the supplement table S5. The 20 and 15 fractions of rain samples collected for R1 and R2 have been filtered on 8 and 5 filters, respectively. The mass concentrations of each rain fractions are obtained with a confidence level of 95% by weighting filters with the exception of the fraction 0.67 – 1.29 mm on the filter of R1. Therefore, no particulate mass concentration information between 0.67 and 1.29 mm of precipitation amount is presented.



290 **Figure 6. Evolution of total mass rain concentrations (in mg L⁻¹) for R1 (b) and R2 (e) and contributions (in %) of dissolved compounds (a and d) and particulate elements (c and f) with rainfall depth (mm). It must be noted that dissolved concentrations do not take into account organic carbon. Uncertainty bars are presented for dissolved and particulate phases. The number of fractions cumulated on each filter is noted next to each bar.**

Figure 6 emphasizes firstly that total mass concentrations decrease quickly with rainfall depth for both R1 and R2 until reaching constant values (Fig 6 b and e). The first sequential samples of R1 and R2 account for 14 to 16% of total mass fluxes while being responsible for only 2 to 4% (0.06 mm of rainfall depth) of the total rainfall amount of each event (Fig. 6 b-e). It must be noted that the particulate mass concentration increases for R1 between the 0.40 – 0.67 mm and the 1.29 – 1.48 mm rain fractions concomitantly with the increase of rainfall rates observed in figure 4b. For both events, the decreasing trend of the particulate phase concentration is more pronounced than the dissolved one. Indeed, 59 – 60% of the particulate and 30 – 41% of the dissolved mass fluxes occur during the first 15 – 18% of accumulated precipitation. In the literature, concentrations of particulate phases have been shown to follow a higher decreasing trend with precipitation amount than dissolved phase. This indicates that particulate components are more easily scavenged by raindrops (Kasahara et al., 1996; Ma, 2006).

In order to explore the decreasing pattern, we plotted an exponential fit ($y = a \cdot e^{-bx}$) of dissolved as well as particulate mass concentrations as a function of rainfall depth, y being the concentrations, x the rainfall depth and b the exponential decay parameter. Exponential fit parameters for dissolved and particulate phases evolution of both R1 and R2 events are shown on Figure 6 and described in the table 1. The decay of the particulate phase concentrations with rainfall depth is between 2.4 and 2.8 times greater than those of the dissolved phase. These equations support the fact that higher scavenging is observed at the beginning of rain events, with a most marked decreasing trend for the particulate phase.

Table 1. Exponential parameters of the dissolved and particulate mass concentrations evolution of R1 and R2

Event	Dissolved phase		Particulate phase	
	R1	$y = 10.3 \cdot e^{-0.9x}$	$R^2 = 0.877$	$y = 22.5 \cdot e^{-3.2x}$
R2	$y = 17.0 \cdot e^{-2.1x}$	$R^2 = 0.971$	$y = 18.5 \cdot e^{-5.8x}$	$R^2 = 0.998$

310 Figure 6 also emphasizes that the relative contribution of the different compounds in the dissolved and particulate phases is fairly similar in the two events. The stability of chemical contribution is consistent with the homogeneity of local wind direction and back trajectories (see 3.1.) during the rain events. Therefore, one can assume that the transported and scavenged air masses present a certain continuity throughout both rainfall events. Dissolved composition of rainwater is dominated by sulfate, nitrate and ammonium for both rain events. Their cumulated contribution is 74% for R1 and 79% for R2 of dissolved mass concentration measured in average (Figure 6a-c for R1 and figure 6d-f for R2). Even though air masses originate from the Atlantic Ocean, the influence of sea salt at the receptor site is low considering the low contribution of chloride and sodium in rain composition for both rainfalls (less than 7% for Cl in rain sequential samples). Thus, rain event composition seems to be mainly influenced by the scavenging of anthropogenic secondary inorganic aerosols such as ammonium nitrate and ammonium sulfate, or their gaseous precursors, NO_x, NH₃ or SO₂. Indeed, these compounds are resulting from the conversion of compounds related to anthropogenic activities such as fossil fuel emissions (conversion of NO_x into NO₃⁻ and SO₂ into SO₄²⁻) and agricultural emissions (NH₃ into NH₄⁺) and are mainly in the submicron particulate matter (PM₁). NH₄⁺ and NO₃⁻ VWM concentrations are 2.7 and 1.6 times higher for R2 than R1, respectively. Higher NH₄⁺ content could be attributed to higher urban emissions of NH₃ and to early nitrogen fertilizer applications in February (Airparif, 2021; Favez et al., 2021). Higher NO₃⁻ content can be due to lower winter temperatures that facilitate the formation of particulate nitrate (e.g., Cao et al., 2017; Schaap et al., 2004). The higher pH found in R2 (6.1 – 6.8) in comparison to R1 (4.9 – 6.1) (see supplement table S5) is in agreement with a pH neutralizing effect due to ammonium, previously observed in Paris (Beysens et al., 2017), which concentrations are inferior in R1 samples. Ammonium sulfate and ammonium nitrate aerosols are composed of mineral salts and are therefore highly soluble. Thus, dissolved concentrations are generally considered to represent total concentrations. The comparison between total S and SO₄²⁻ concentrations show that 94 to 97% of S is under sulfate form depending on the rainfall event, confirming that assumption.

330 Particulate phase is composed in the majority of Si, Fe and Al, representing more than 75% of the total elements that have been analyzed, whatever the rain sequential samples. The presence of construction sites (Si, Al) and highways (Fe) close to the receptor site may explain the high contribution observed for these elements, since these elements, as also Zn, Ba and Ti are known to be related with non-exhaust traffic emission as tire and brake wear or resuspended particles (e.g., Thorpe and Harrison, 2008; Pant and Harrison, 2013). Typically, these elements are associated with the mode of PM higher than 2.5 μm

(Bukowiecki et al., 2009; Mamun et al., 2020). It is also interesting to note that Fe, Si, Al and Ti are predominantly found in the particulate phase of both rain events (see supplements table S5).

Among TMs, Ti is predominantly in the particulate phase whereas Zn and Mn are present in both the dissolved and particulate phase (these elements are part of 'others' class in fig. 6). Their contribution in the mass concentrations of each fraction, depending on the rain event, are ranging from 0.02 to 0.06% and for Mn and from 0.08 to 0.40% for Zn in the dissolved phase and from 0.10 to 0.39% for Mn, from 0.13 to 1.2% for Zn and from 1.2 to 2.2% for Ti, respectively in the particulate phase. Ti is mainly of crustal origin while Mn and Zn have various sources in the urban environment such as exhaust and non-exhaust emissions from road traffic, construction sites and incineration plants (e.g., Pant and Harrison, 2013; Sanderson et al., 2014; Citepa, 2022). However, due to the continuity of scavenged air masses, we estimate that their origins are stable all along the rainfall.

3.2.2. Chemical concentration evolution

Evolution with rainfall depth

The evolution of chemical concentrations is detailed in the figure 7 for major chemical species and TMs composing the rains. As it has been observed for mass concentrations, the major chemical species and TMs concentrations decrease quickly between the first sample and the next ones. Even if the general trend is a decrease of mass and chemical concentrations with rainfall depth, the decreasing patterns are both different from one rain to another but also from a chemical species to another. The final chemical concentrations are between 8 and 24 and between 2 and 27 times smaller than the values measured at the beginning of the rainfall R1 and R2, respectively.

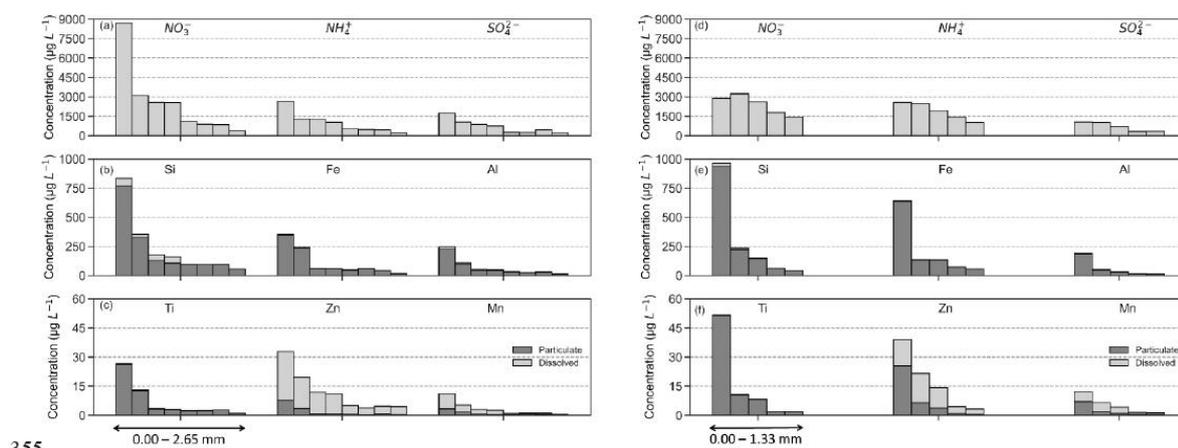


Figure 7. Evolution of concentrations of dissolved and particulate species in rainwater for R1 (a, b, c) and R2 (d, e, f) with rainfall depth. The dark gray area and light gray correspond to the particulate and dissolved phases, respectively. Each R1 bar corresponds to the fractions 0.00 – 0.06 mm, 0.06 – 0.23 mm, 0.23 – 0.40 mm, 0.40 – 0.67 mm, 0.67 – 1.29 mm, 1.29 – 1.48 mm, 1.48

360 – 1.75 mm and 1.75 – 2.65 mm, respectively. Each R2 bar corresponds to the fractions 0.00 – 0.06 mm, 0.06 – 0.23 mm, 0.23 – 0.53 mm, 0.53 – 0.89 mm and 0.89 – 1.33 mm, respectively.

Figure 7 highlights a difference of scavenging of dissolved and particulate phases. The concentrations of elements mainly present in the particulate phase follow the same marked decreasing trend during the rain for both R1 and R2 (Al, Si, Fe and Ti in Fig. 7b and 7e). The general pattern for the concentrations evolution of soluble species differs between the two rains with
365 lower decrease observed for R2 (nitrate, ammonium and sulfate in Fig. 7a and 7d). Al, Si and Fe (which account for 73 to 90% of elemental composition of the particulate phase) are generally associated with PM higher than 2.5 μm (Bukowiecki et al., 2009; Mamun et al., 2020), while sulfate, nitrate and ammonium (depicting altogether for 69 to 86% of the dissolved phase mass according to rain events or fractions) are associated mainly with PM₁ fraction. The difference observed for the decays could be explained by the difference in particle sizes. Indeed, washout is a particle size-dependent process which shows a
370 minimum in the diameter range 0.2 - 2 μm (the so-called Greenfield Gap; Greenfield, 1957). Therefore, the largest particles (here Al, Si, Fe) are more easily removed and thus represent a larger fraction of the deposited particles at the beginning of the rainfall and a lowered proportion as the rainfall progresses, as also described by Karşı et al. (2018). The latter imply this overwhelming presence of smaller particles at the end of the rainfall event to a lower efficiency of the washout process to scavenge this range of particles, and a higher relative contribution of the rainout process in wet deposition.

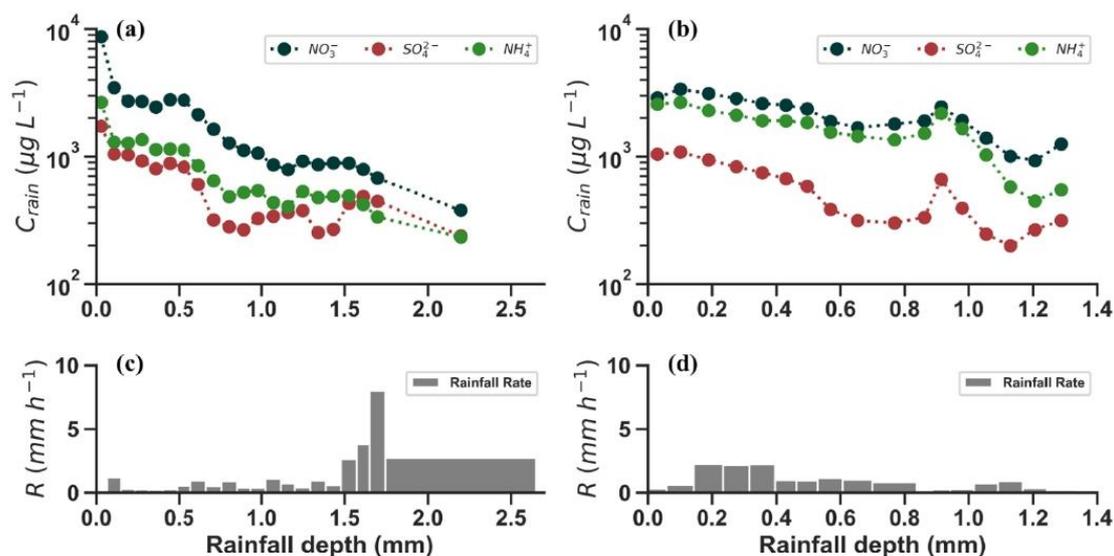
375 Figure 7 also illustrates that dissolved/total ratio of elements increases between the first and the last collected fractions. This ratio could be related to fractional solubility (hereafter referred as solubility) commonly used to understand dissolution processes. As an example, solubility increases during rainfalls for Mn (from 50 to 86% in R1 and from 43 to 62% in R2), Zn (from 76 to 93% in R1 and from 35 to 86% in R2) and Fe (from 2.1 to 10% for R1 and from 0.7 to 2.0% in R2).

Our results are consistent with a highest wet deposition at the beginning of the event due to the greater presence of particles in
380 the atmospheric column under the cloud. At the later stage of a rain event, the atmospheric column is depleted of aerosols, then, the wet deposition flux is limited and thereby causes a decrease in the observed average rain mass and chemical concentration of the event. As mentioned in the introduction, the mass and chemical concentrations patterns found in R1 and R2 could be related with evolution from first samples affected by both rainout and washout, whereas last samples correspond predominantly to scavenging by rainout (Aikawa and Hiraki, 2009; Desboeufs et al., 2010; Germer et al., 2007; Karşı et al.,
385 2018; Xu et al., 2017; Berberler et al., 2022). Our results support thus the fact that particulate phase, being deposited predominantly in the earlier stage of rain, is more likely to be scavenged by washout than rainout process.

Evolution with rainfall rate

Figure 8 illustrates the impact of changing rainfall regime on the sulfate, nitrate and ammonium (SNA) concentrations in the
390 rainwater with a higher time resolution than total concentrations. Evolution of SNA concentrations observed for R1 (Fig. 8a) is consistent with the evolution of total concentrations described figures 6 b and 7. However, for R2 (Fig. 8b), SNA concentrations show a decreasing trend at the beginning of the event (0.00 – 0.84 mm). This is followed by an increase in

concentrations when the rainfall rate is minimum (last moments of phase III, sect. 3.1). Then, as the rainfall rate increases, the decreasing trend is re-established until the rainfall rate decrease again.



395

Figure 8. Evolution of sulfate, nitrate and ammonium (SNA) concentrations for (a) R1 and (b) R2; evolution of rainfall rate for R1 (c) and R2 (d) with rainfall depth (mm).

Disdrometer measurements (Fig. S6 in supplements) show an increase of the relative weight of smaller droplets concomitant with the increase of SNA concentrations observed between 0.8 and 0.9 mm (fig. 8b). On this basis, one can think that increases in SNA concentrations in rainwater during R2 may result from an increase in the scavenging efficiency, due to the smaller size of the rain droplets (Asman, 1980), or from an increase in droplet evaporation during their fall, leading to an increase in their concentrations (Huff and Stout, 1964; Baechmann et al., 1996a, b). In relation to this last hypothesis, we observed a decrease in surface relative humidity measured at our site. Additional ceilometer measurement made in Paris region (Haefelin et al., 2005) highlights the attenuation of the backscattered signal during the same time frame (Fig. S7 in supplements), which is consistent with a decrease of rainfall reaching the surface and hence evaporation of droplets.

405

3.3. Rainout and washout deposition contributions

As mentioned, the patterns of mass and chemical concentrations are consistent with evolution from the combined rainout and washout process in the first samples, then a scavenging mainly due to rainout. However, the contribution of these processes seems to be different for a chemical species to another (e.g., Aikawa et al., 2014). In order to deconvolute the contribution of each process for each chemical species, we used here the set of dissolved samples for soluble species, which have a higher

410

temporal resolution throughout both rainfall events than particulate samples (Fig. 8). We considered the total concentration (Fig. 9) for determining rainout and washout contributions of particulate elements and species shared in both particulate and dissolved phases.

415

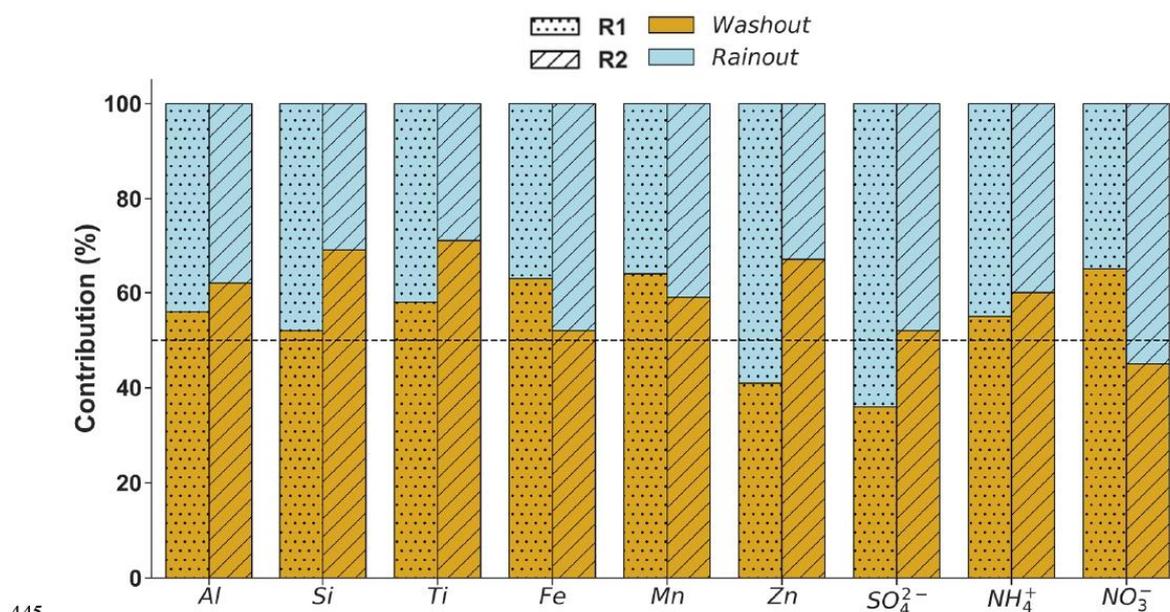
Chatterjee et al. (2010) as well as Karşı et al. (2018) have determined rainout and washout relative contributions on wet deposition of ionic species using sequential collection. On one hand, Chatterjee et al. (2010) defined two sub-events (named « below cloud » and « in-cloud » events) based on their respective evolution. The earlier stage of the precipitation where the concentrations decrease is higher being considered as below cloud event while the samples collected as the end of the rain event, where the decrease of concentrations shows a slower trend was considered as in-cloud event. On the other hand, Karşı et al. (2018) have used the average of at least the three lowest values as representative of the rainout droplet concentration, assumed to be representative of in-cloud concentrations prior any influence of washout. Then, rainout fluxes are compared to the total (rainout + washout) wet deposition fluxes to determine its relative contribution to wet deposition. Based on their approach, we determine in-cloud concentrations, $C_{rainout}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$), for SNA, Fe, Si, Al, Ti, Zn and Mn using the VWM concentration of the constant level reached at the end of the rainfall for R1 (1.48 – 2.65 mm) and R2 (1.02 – 1.33 mm for SNA and 0.89 – 1.33 mm for other elements).

Values found for sulfate are similar for both events, between 259 and 287 $\mu\text{g L}^{-1}$, which is lower than in-cloud concentrations previously observed using sequential sampling in an urban environment in Japan and China (1 880 - 3 330 $\mu\text{g L}^{-1}$; Aikawa et al., 2014; Xu et al., 2017; Ge et al., 2021). This is consistent with higher levels of SO_2 emissions in Asia than in Europe (e.g., Zhong et al., 2020). Concerning nitrate and ammonium, we found in-cloud concentrations ~2.4 times higher for R2 (1 147 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 645 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively) than for R1. These values are lower than values previously observed in urban environment in China (2 320 – 2 750 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 1 390 – 2 510 $\mu\text{g L}^{-1}$ for nitrate and ammonium, respectively; Xu et al., 2017; Ge et al., 2021). However, nitrate in-cloud concentrations are higher than an urban environment in Austria (240 $\mu\text{g L}^{-1}$) (Monteiro et al., 2021). This illustrates therefore the various regional influences that can be observed in different urban environments.

435

The first fractions of rainfall are influenced by both washout and rainout processes. It is therefore necessary to subtract rainout influence at the beginning of the event in order to determine their relative contributions to total wet deposition. To do so, once $C_{rainout}$ is obtained, we calculate the wet deposition fluxes due to the rainout process ($F_{rainout}(\mu\text{g m}^{-2}) = C_{rainout} \times P_{tot}$) according to what has been previously done in the literature (e.g., Aikawa and Hiraki, 2009; Ge et al., 2016; Xu et al., 2017), P_{tot} being the rainfall depth of the event, and subtract it to the accumulated wet deposition flux ($F_{wet,dep}$, $\mu\text{g m}^{-2}$).

We thus used the ratio $\frac{F_{rainout}}{F_{wet,dep}}$ (%) to estimate the wet deposition due to rainout process of Al, Si, Fe, Ti, Mn, Zn, SO_4^{2-} , NH_4^+ and NO_3^- for R1 and R2 (Figure 9).



445

Figure 9. Rainout (light blue) and washout (orange) relative contribution for chemical species for R1 (dotted) and R2 (cross hatched). The dotted line corresponds to a relative contribution of 50%.

We observe variations in washout and rainout relative contributions of studied chemical species within each rain (Fig. 9). The washout process is predominant for Al and Si, which are present in the coarse fraction, yet it is more marked for R2 (62 – 69%) than R1 (52 – 57%). We observe as well the same behavior for smaller particles such as Ti (58 and 72% for R1 and R2, respectively). These elements are of crustal origin and the dominant washout contribution is similar to what has been observed for Ca in different environments (66 – 99%; Ge et al., 2016; Berberler et al., 2022). Fe and Mn are mainly scavenged by washout as well but, they have also anthropogenic sources. Indeed, enrichment factors (EF, Taylor and McLennan, 1985) relative to the Earth's crust were calculated using their total concentrations as follows: $EF = \frac{([X]/[Al])_{\text{sample}}}{([X]/[Al])_{\text{crust}}}$, where $[X]/[Al]$ is the ratio between the concentrations of an element X and Si in rainwater samples and in the upper continental crust. Fe is characterized by EF of 2 and 6 while Mn exhibits higher EF of 4 and 9, for R1 and R2, respectively. Washout contributions of Fe (62 vs. 52%) and Mn (64 vs. 59%) are more important for R1 than R2. Zn is an element with a well-marked anthropogenic source with EF of 226 and 396 for R1 and R2, respectively. Additional local emission of Zn in winter such as residential heating (oil and wood heating system; Citepa, 2022) can explain a higher washout relative contribution for R2 (67%) than R1 (41%). The same behavior is observed for SO₄²⁻, with a washout relative contribution of sulfate higher for R2 (52%) than R1 (38%) that can also be attributed to residential heating, explaining higher local emissions of SO₂ in the region in winter (oil

455

460

and wood heating system; Airparif, 2021; Favez et al., 2021). Ammonium is mainly deposited by washout for both events (55 – 60%). For nitrate, washout relative contribution is higher for R1 than R2 (65 vs. 45%) and could be due to a difference of the main nitrate form depending on the season (gaseous in summer vs. particulate in winter). Nevertheless, these chemical species are also influenced by the presence of the gaseous phase (SO_2 , NO_x and NH_3) which make the comparison with other particulate elements sensitive. Relative contributions of washout and rainout also differ in the literature. For example, the relative contribution of rainout for sulfate shows a large variability in the literature in studies for urban environment (e.g., 12% in China, Ge et al. 2016; 84% in Japan, Aikawa et al. 2014). Nitrates rainout contribution values found in the literature also exhibits a high level of variability for urban environments in China (39 – 41%, Xu et al., 2017), in Turkey (10 – 40%, Karşı et al., 2018; 2.2 – 31%, Berberler et al., 2022) and for urban and suburban environments in Japan (26 – 40%, Aikawa et al., 2014; Aikawa and Hiraki, 2009). Therefore, new observations performed in our study contributes to the documentation and quantification of large variability within a rain event.

Our results show that Al, Ti, Mn and NH_4^+ are in majority deposited via washout processes (57 – 62%, 52 – 69%, 58 – 72%, 59 – 64% and 55 – 60%, respectively) for both R1 and R2 events (Fig. 9). However, the predominance of rainout to total wet deposition depends on the rain event for Zn, NO_3^- and SO_4^{2-} (33 – 59%, 35 – 55% and 48 – 62%, respectively) for both rain events. In contrast, washout processes are predominant during R1 for Fe (64%) and R2 for Si (69%) while wet deposition is approximately due to rainout (48%) and washout (52%) processes equally during R2 for Fe and R1 for Si. Therefore, our study shows a more pronounced local contribution of NH_4^+ , Al, Ti and Mn for both rain events, while the contribution of the local and medium to long-range of other species in wet deposition (Zn, Fe, Si, NO_3^- and SO_4^{2-}) differs according to the event.

4. Conclusion

The sequential sampler developed in this study allows investigating the time evolution of chemical composition of wet deposition throughout a rainfall event, down to trace levels. It has a large collection area and an automatic distribution system ensuring a high temporal resolution to analyze both dissolved and particulate phases as well as major and trace species in elemental and ionic compositions of rainfall.

The chemical compositions of rainfall are consistent with the specificity of air quality in Paris and its region. The dominant dissolved species are inorganic ions (SNA: sulfate, nitrate and ammonium). It is interesting to note that Al, Fe, Si and Ti are overwhelmingly present in the particulate phase of rain, even in this urban environment, while Trace Metals (TMs) such as Mn and Zn are present in both the dissolved and particulate phases. For these elements, we observed an increasing dissolved/total ratio as the rainfall progress. This intra-event evolution probably involves the effect of dissolution time into rain droplets (in relation with washout or rainout scavenging) and the evolution of the nature of scavenged particles. The time resolution of rainfall composition allows determining washout and rainout relative contribution to total wet deposition for

SNA, some insoluble elements (Si, Al, Fe and Ti) as well as TMs for both events. Our results show that Al, Fe, Si, Ti, Mn and
495 NH_4^+ are in majority deposited via washout processes while the predominance of rainout or washout processes to the wet
deposition of Zn, NO_3^- and SO_4^{2-} depends on the rain event.

The sequential sampling allows us to study the link between deposition fluxes and rainfall pattern. The total mass
concentrations of rain sharply decrease in the beginning of rainfall so that around 15% of the total mass of wet deposition
fluxes is deposited within the first 4% of rainfall depth, whatever the intensity pattern of rainfall. Mass concentrations
500 throughout rainfall events are not only dependent on rainfall depth, but also to the variation of the rainfall rate regime within
the rain event. Indeed, we observed for both rain events an increasing sulfate, nitrates and ammonium concentrations in the
dissolved phase correlated with rainfall rates decrease and with an increase of the relative weight of smaller droplets. This
increase may result from either an increase in the scavenging efficiency or from an increase in droplet evaporation during their
fall.

505

In order to link the evolution of dissolved to total ratio with these scavenging processes, concomitant measurements on
atmospheric aerosols (e.g., homogeneity of the air column, aerosol chemical content and particle size distribution) and
meteorological parameters (e.g., cloud base height, droplet size distribution and rainfall rate) during the rain sampling need to
be planned in future experiments.

510 **Acknowledgments**

This work is performed in the framework of the research programs DATSHA supported by the French national program LEFE
(Les Enveloppes Fluides et Environnement) and Foundation Air Liquide, and was also supported by LISA UPC, UPEC, UMR
CNRS 7583 via its internal project call. The analyses presented were performed with the instruments of the PRAMMICS
platform OSU-EFLUVE UMS 3563. **The authors would like to acknowledge SIRTa for providing the ceilometer data**
515 **used in this study.**

References

- Aikawa, M. and Hiraki, T.: Washout/rainout contribution in wet deposition estimated by 0.5 mm precipitation
sampling/analysis, *Atmospheric Environment*, 43, 4935–4939, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.07.057>, 2009.
- 520 Aikawa, M., Kajino, M., Hiraki, T., and Mukai, H.: The contribution of site to washout and rainout: Precipitation chemistry
based on sample analysis from 0.5 mm precipitation increments and numerical simulation, *Atmospheric Environment*, 95,
165–174, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.06.015>, 2014.
- Airparif: Synthèse des connaissances sur les particules en Île-de-France, 2021.

- Ambe, Y. and Nishikawa, M.: Temporal variation of trace element concentrations in selected rainfall events at Tsukuba, Japan, *Atmospheric Environment* (1967), 20, 1931–1940, [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(86\)90334-3](https://doi.org/10.1016/0004-6981(86)90334-3), 1986a.
- 525 Ambe, Y. and Nishikawa, M.: Variations in different sized water insoluble particulate matter in rain water, *Atmospheric Environment* (1967), 21, 1469–1471, [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(67\)90095-9](https://doi.org/10.1016/0004-6981(67)90095-9), 1986b.
- Ames, D. L., Roberts, L. E., and Webb, A. H.: An automatic rain gauge for continuous, real time determination of rainwater chemistry, *Atmospheric Environment* (1967), 21, 1947–1955, [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(87\)90155-7](https://doi.org/10.1016/0004-6981(87)90155-7), 1987.
- 530 Anil, I., Alagha, O., and Karaca, F.: Effects of transport patterns on chemical composition of sequential rain samples: trajectory clustering and principal component analysis approach, *Air Quality, Atmosphere & Health*, 10, 1193–1206, <https://doi.org/10.1007/s11869-017-0504-x>, 2017.
- Asman, W. A. H.: Draft, construction and operation of a sequential rain sampler, *Water, Air, and Soil Pollution*, 13, 235–245, <https://doi.org/10.1007/BF02279550>, 1980.
- 535 Baechmann, K., Ebert, P., Haag, I., and Prokop, T.: The chemical content of raindrops as a function of drop radius—I. Field measurements at the cloud base and below the cloud, *Atmospheric Environment*, 30, 1019–1025, [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00409-2](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00409-2), 1996a.
- Baechmann, K., Ebert, P., Haag, I., Prokop, T., and Steigerwald, K.: The chemical content of raindrops as a function of drop radius—II. Field experimental study on the scavenging of marked aerosol particles by raindrops sampled as a function of drop size, *Atmospheric Environment*, 30, 1027–1033, [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00325-8](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00325-8), 1996b.
- 540 Báez, A. P., Belmont, R., and G, H. P.: Variation of chemical composition of wet precipitation, using a sequential sampling: urban-rural areas comparison, *Atmósfera*, 6, 163–174, 1993.
- Berberler, E., Gemici, B. T., Uçun Özel, H., Demir, T., and Karakaş, D.: Source identification of water-insoluble single particulate matters in rain sequences, *Atmospheric Pollution Research*, 13, 101499, <https://doi.org/10.1016/j.apr.2022.101499>, 2022.
- 545 Bergametti, G., Gomes, L., Remoudaki, E., Desbois, M., Martin, D., and Buat-Ménard, P.: Present Transport and Deposition Patterns of African Dusts to the North-Western Mediterranean, in: *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*, edited by: Leinen, M. and Sarthain, M., Springer Netherlands, Dordrecht, 227–252, https://doi.org/10.1007/978-94-009-0995-3_9, 1989.
- 550 Bertrand, G., Celle-Jeanton, H., Laj, P., Rangognio, J., and Chazot, G.: Rainfall chemistry: long range transport versus below cloud scavenging. A two-year study at an inland station (Opme, France), *Journal of Atmospheric Chemistry*, 60, 253–271, <https://doi.org/10.1007/s10874-009-9120-y>, 2008.
- Beysens, D., Mongruel, A., and Acker, K.: Urban dew and rain in Paris, France: Occurrence and physico-chemical characteristics, *Atmospheric Research*, 189, 152–161, <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.01.013>, 2017.
- 555 Bukowiecki, N., Lienemann, P., Hill, M., Figi, R., Richard, A., Furger, M., Rickers, K., Falkenberg, G., Zhao, Y., and Cliff, S. S.: Real-world emission factors for antimony and other brake wear related trace elements: size-segregated values for light and heavy duty vehicles, *Environmental Science & Technology*, 43, 8072–8078, 2009.
- Burch, H., Waldner, P., and Fritschi, B.: Variation of pH and concentration of nutrients and minerals during rain-events, in: *Ecohydrological processes in small basins: Sixth Conference of the European Network of Experimental and Representative Basins (ERB)*, Strasbourg, France, 59–64, 1996.

- 560 Calvo, A. I., Pont, V., Olmo, F. J., Castro, A., Alados-Arboledas, L., Vicente, A. M., Fernández-Raga, M., and Fraile, R.: Air Masses and Weather Types: A Useful Tool for Characterizing Precipitation Chemistry and Wet Deposition, *Aerosol and Air Quality Research*, 12, 856–878, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.03.0068>, 2012.
- Cao, Y.-Z., Wang, S., Zhang, G., Luo, J., and Lu, S.: Chemical characteristics of wet precipitation at an urban site of Guangzhou, South China, *Atmospheric Research*, 94, 462–469, <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2009.07.004>, 2009.
- 565 Cao, Z., Zhou, X., Ma, Y., Wang, L., Wu, R., Chen, B., and Wang, W.: The Concentrations, Formations, Relationships and Modeling of Sulfate, Nitrate and Ammonium (SNA) Aerosols over China, *Aerosol and Air Quality Research*, 17, 84–97, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2016.01.0020>, 2017.
- Castillo, S., Alastuey, A., Cuevas, E., Querol, X., and Avila, A.: Quantifying Dry and Wet Deposition Fluxes in Two Regions of Contrasting African Influence: The NE Iberian Peninsula and the Canary Islands, *Atmosphere*, 8, 86, <https://doi.org/10.3390/atmos8050086>, 2017.
- 570 Celle-Jeanton, H., Travi, Y., Loye-Pilot, M.-D., Huneau, F., and Bertrand, G.: Rainwater chemistry at a Mediterranean inland station (Avignon, France): Local contribution versus long-range supply, *Atmospheric Research*, 91, 118–126, <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2008.06.003>, 2009.
- Chatterjee, A., Jayaraman, A., Rao, T. N., and Raha, S.: In-cloud and below-cloud scavenging of aerosol ionic species over a tropical rural atmosphere in India, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 66, 27–40, <https://doi.org/10.1007/s10874-011-9190-5>, 2010.
- Chelin, P., Viatte, C., Ray, M., Eremenko, M., Cuesta, J., Hase, F., Orphal, J., and Flaud, J.-M.: The OASIS Observatory Using Ground-Based Solar Absorption Fourier-Transform Infrared Spectroscopy in the Suburbs of Paris (Créteil-France), in: *Environment, Energy and Climate Change I: Environmental Chemistry of Pollutants and Wastes*, edited by: Jiménez, E., Cabañas, B., and Lefebvre, G., Springer International Publishing, Cham, 21–52, https://doi.org/10.1007/698_2014_270, 2015.
- 580 Cheng, I., Al Mamun, A., and Zhang, L.: A synthesis review on atmospheric wet deposition of particulate elements: scavenging ratios, solubility, and flux measurements, *Environmental Reviews*, 29, 340–353, <https://doi.org/10.1139/er-2020-0118>, 2021.
- Citepa: Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France - Format Secten, CITEPA, 2022.
- 585 Croft, B., Lohmann, U., Martin, R. V., Stier, P., Wurzler, S., Feichter, J., Hoose, C., Heikkilä, U., van Donkelaar, A., and Ferrachat, S.: Influences of in-cloud aerosol scavenging parameterizations on aerosol concentrations and wet deposition in ECHAM5-HAM, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 1511–1543, <https://doi.org/10.5194/acp-10-1511-2010>, 2010.
- Desboeufs, K., Journet, E., Rajot, J.-L., Chevaillier, S., Triquet, S., Formenti, P., and Zakou, A.: Chemistry of rain events in West Africa: evidence of dust and biogenic influence in convective systems, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 9283–9293, <https://doi.org/10.5194/acp-10-9283-2010>, 2010.
- 590 Desboeufs, K., Fu, F., Bressac, M., Tovar-Sánchez, A., Triquet, S., Doussin, J.-F., Giorio, C., Chazette, P., Disnaquet, J., Feron, A., Formenti, P., Maisonneuve, F., Rodríguez-Romero, A., Zapf, P., Dulac, F., and Guieu, C.: Wet deposition in the remote western and central Mediterranean as a source of trace metals to surface seawater, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22, 2309–2332, <https://doi.org/10.5194/acp-22-2309-2022>, 2022.
- 595 Draxler, R. R. and Rolph, G. D.: HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website, <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>, 2012.

- Duce, R. A., Liss, P. S., Merrill, J. T., Atlas, E. L., Buat-Menard, P., Hicks, B. B., Miller, J. M., Prospero, J. M., Arimoto, R., Church, T. M., Ellis, W., Galloway, J. N., Hansen, L., Jickells, T. D., Knap, A. H., Reinhardt, K. H., Schneider, B., Soudine, A., Tokos, J. J., Tsunogai, S., Wollast, R., and Zhou, M.: The atmospheric input of trace species to the world ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, 5, 193–259, <https://doi.org/10.1029/91GB01778>, 1991.
- Fan, S.-M., Moxim, W. J., and Levy II, H.: Aeolian input of bioavailable iron to the ocean, *Geophysical Research Letters*, 33, <https://doi.org/10.1029/2005GL024852>, 2006.
- Favez, O., Weber, S., Petit, J.-E., Alleman, L. Y., Albinet, A., Riffault, V., Chazeau, B., Amodeo, T., Salameh, D., Zhang, Y., Srivastava, D., Samaké, A., Aujay-Plouzeau, R., Papin, A., Bonnaire, N., Boullanger, C., Chatain, M., Chevrier, F., Detournay, A., Dominik-Ségue, M., Falhun, R., Garbin, C., Ghersi, V., Grignion, G., Levigoureux, G., Pontet, S., Rangognio, J., Zhang, S., Besombes, J.-L., Conil, S., Uzu, G., Savarino, J., Marchand, N., Gros, V., Marchand, C., Jaffrezo, J.-L., and Leoz-Garziandia, E.: Overview of the French Operational Network for In Situ Observation of PM Chemical Composition and Sources in Urban Environments (CARA Program), *Atmosphere*, 12, 207, <https://doi.org/10.3390/atmos12020207>, 2021.
- Galloway, J. N., Townsend, A. R., Erisman, J. W., Bekunda, M., Cai, Z., Freney, J. R., Martinelli, L. A., Seitzinger, S. P., and Sutton, M. A.: Transformation of the Nitrogen Cycle: Recent Trends, Questions, and Potential Solutions, *Science*, 320, 889–892, <https://doi.org/10.1126/science.1136674>, 2008.
- Ge, B., Wang, Z., Bgaguidi, A. E., and Zhang, Q.: Source Identification of Acid Rain Arising over Northeast China: Observed Evidence and Model Simulation, *Aerosol and Air Quality Research*, 16, 1366–1377, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.05.0294>, 2016.
- 615 Ge, B., Xu, D., Wild, O., Yao, X., Wang, J., Chen, X., Tan, Q., Pan, X., and Wang, Z.: Inter-annual variations of wet deposition in Beijing from 2014–2017: implications of below-cloud scavenging of inorganic aerosols, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21, 9441–9454, <https://doi.org/10.5194/acp-21-9441-2021>, 2021.
- Germer, S., Neill, C., Krusche, A. V., Neto, S. C. G., and Elsenbeer, H.: Seasonal and within-event dynamics of rainfall and throughfall chemistry in an open tropical rainforest in Rondônia, Brazil, *Biogeochemistry*, 86, 155–174, <https://doi.org/10.1007/s10533-007-9152-9>, 2007.
- 620 Gong, W., Stroud, C., and Zhang, L.: Cloud Processing of Gases and Aerosols in Air Quality Modeling, *Atmosphere*, 2, 567–616, <https://doi.org/10.3390/atmos2040567>, 2011.
- González, C. M. and Aristizábal, B. H.: Acid rain and particulate matter dynamics in a mid-sized Andean city: The effect of rain intensity on ion scavenging, *Atmospheric Environment*, 60, 164–171, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.05.054>, 2012.
- 625 Greenfield, S. M.: Rain scavenging of radioactive particulate matter from the atmosphere, *Journal of Meteorology*, 14, 115–125, [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1957\)014<0115:RSORPM>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1957)014<0115:RSORPM>2.0.CO;2), 1957.
- Haefelin, M., Barthès, L., Bock, O., Boitel, C., Bony, S., Bouniol, D., Chepfer, H., Chiriaco, M., Cuesta, J., Delanoë, J., Drobinski, P., Dufresne, J.-L., Flamant, C., Grall, M., Hodzic, A., Hourdin, F., Lapouge, F., Lemaître, Y., Mathieu, A., Morille, Y., Naud, C., Noël, V., O'Hirok, W., Pelon, J., Pietras, C., Protat, A., Romand, B., Scialom, G., and Vautard, R.: SIRTA, a ground-based atmospheric observatory for cloud and aerosol research, *Annales Geophysicae*, 23, 253–275, <https://doi.org/10.5194/angeo-23-253-2005>, 2005.
- 630 Hicks, B. B. and Shannon, J. D.: A Method for Modeling the Deposition of Sulfur by Precipitation over Regional Scales, *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 18, 1415–1420, [https://doi.org/10.1175/1520-0450\(1979\)018<1415:AMFMTD>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0450(1979)018<1415:AMFMTD>2.0.CO;2), 1979.
- 635

- Huff, F. A. and Stout, G. E.: Distribution of Radioactive Rainout in Convective Rainfall, *Journal of Applied Meteorology* (1962-1982), 3, 707–717, 1964.
- Jaffrezo, J.-L. and Colin, J.-L.: Rain-aerosol coupling in urban area: Scavenging ratio measurement and identification of some transfer processes, *Atmospheric Environment* (1967), 22, 929–935, [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(88\)90270-3](https://doi.org/10.1016/0004-6981(88)90270-3), 1988.
- 640 Jickells, T. D., Baker, A. R., and Chance, R.: Atmospheric transport of trace elements and nutrients to the oceans, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374, 20150286, <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0286>, 2016.
- Jordi, A., Basterretxea, G., Tovar-Sánchez, A., Alastuey, A., and Querol, X.: Copper aerosols inhibit phytoplankton growth in the Mediterranean Sea, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109, 21246–21249, <https://doi.org/10.1073/pnas.1207567110>, 2012.
- 645 Karşı, M. B. B., Yenisooy-Karakaş, S., and Karakaş, D.: Investigation of washout and rainout processes in sequential rain samples, *Atmospheric Environment*, 190, 53–64, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.07.018>, 2018.
- Kasahara, M., Ogiwara, H., and Yamamoto, K.: Soluble and insoluble components of air pollutants scavenged by rain water, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 118, 400–402, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)01087-4](https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)01087-4), 1996.
- 650 Keene, W. C., Pszenny, A. A. P., Galloway, J. N., and Hawley, M. E.: Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 91, 6647–6658, <https://doi.org/10.1029/JD091iD06p06647>, 1986.
- Keene, W. C., Galloway, J. N., Likens, G. E., Deviney, F. A., Mikkelsen, K. N., Moody, J. L., and Maben, J. R.: Atmospheric Wet Deposition in Remote Regions: Benchmarks for Environmental Change, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 72, 2947–2978, <https://doi.org/10.1175/JAS-D-14-0378.1>, 2015.
- Keresztesi, Á., Birsan, M.-V., Nita, I.-A., Bodor, Z., and Szép, R.: Assessing the neutralisation, wet deposition and source contributions of the precipitation chemistry over Europe during 2000–2017, *Environmental Sciences Europe*, 31, 50, <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0234-9>, 2019.
- 660 Krupa, S. V.: Sampling and physico-chemical analysis of precipitation: a review, *Environmental Pollution*, 120, 565–594, [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00165-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00165-3), 2002.
- Kulshrestha, U. C., Reddy, L. A. K., Satyanarayana, J., and Kulshrestha, M. J.: Real-time wet scavenging of major chemical constituents of aerosols and role of rain intensity in Indian region, *Atmospheric Environment*, 43, 5123–5127, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.07.025>, 2009.
- 665 Laquer, F. C.: Sequential precipitation samplers: A literature review, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24, 2289–2297, [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90322-E](https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90322-E), 1990.
- Lim, B., Jickells, T. D., and Davies, T. D.: Sequential sampling of particles, major ions and total trace metals in wet deposition, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25, 745–762, [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(91\)90073-G](https://doi.org/10.1016/0960-1686(91)90073-G), 1991.
- 670 Lindberg, S. E.: Factors influencing trace metal, sulfate and hydrogen ion concentrations in rain, *Atmospheric Environment* (1967), 16, 1701–1709, [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(82\)90263-3](https://doi.org/10.1016/0004-6981(82)90263-3), 1982.

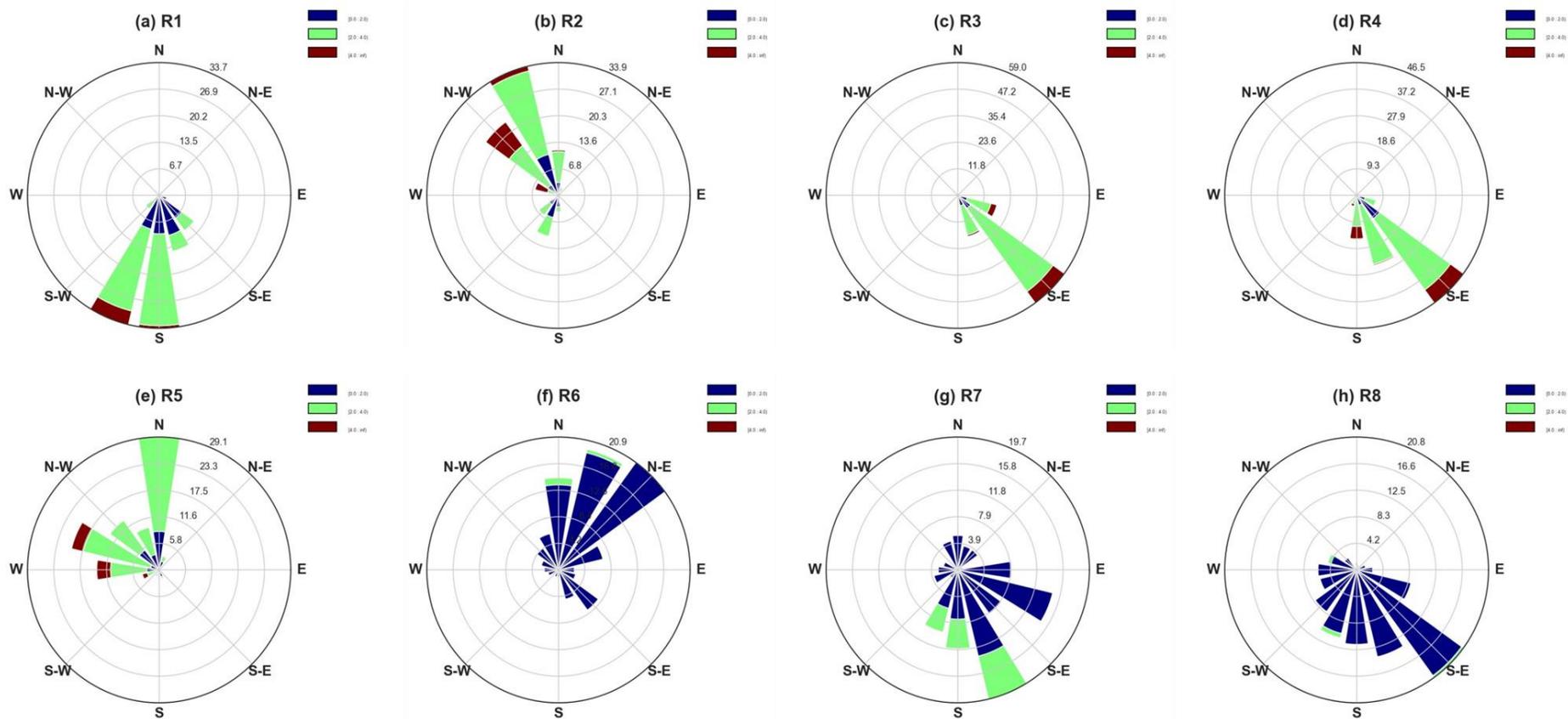
- Luo, W.: Wet-deposition fluxes of soluble chemical species and the elements in insoluble materials, *Atmospheric Environment*, 35, 2963–2967, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00484-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00484-2), 2001.
- Ma, C.-J.: Chemical composition of a yellowish rainfall by the application of PIXE and micro-PIXE technique, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 251, 501–506, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.07.025>, 2006.
- 675 Mackey, K., Buck, K., Casey, J., Cid, A., Lomas, M., Sohrin, Y., and Paytan, A.: Phytoplankton responses to atmospheric metal deposition in the coastal and open-ocean Sargasso Sea, *Frontiers in Microbiology*, 3, 2012.
- Mamun, A. A., Cheng, I., Zhang, L., Dabek-Zlotorzynska, E., and Charland, J.-P.: Overview of size distribution, concentration, and dry deposition of airborne particulate elements measured worldwide, *Environmental Reviews*, 28, 77–88, 2020.
- 680 Method 1638: Determination of trace elements in ambient waters by inductively coupled plasma-mass spectrometry, US Environmental Protection Agency Washington, DC, 1996.
- Monteiro, L. R., Terzer-Wassmuth, S., Matiatos, I., Douence, C., and Wassenaar, L. I.: Distinguishing in-cloud and below-cloud short and distal N-sources from high-temporal resolution seasonal nitrate and ammonium deposition in Vienna, Austria, *Atmospheric Environment*, 266, 118740, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118740>, 2021.
- 685 Pant, P. and Harrison, R. M.: Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review, *Atmospheric Environment*, 77, 78–97, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.028>, 2013.
- Paytan, A., Mackey, K. R. M., Chen, Y., Lima, I. D., Doney, S. C., Mahowald, N., Labiosa, R., and Post, A. F.: Toxicity of atmospheric aerosols on marine phytoplankton, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106, 4601–4605, <https://doi.org/10.1073/pnas.0811486106>, 2009.
- 690 Pruppacher, H. R. and Klett, J. D.: *Microphysics of Clouds and Precipitation*, Springer Science & Business Media, 988 pp., 1996.
- Richon, C., Dutay, J.-C., Dulac, F., Wang, R., and Balkanski, Y.: Modeling the biogeochemical impact of atmospheric phosphate deposition from desert dust and combustion sources to the Mediterranean Sea, *Biogeosciences*, 15, 2499–2524, <https://doi.org/10.5194/bg-15-2499-2018>, 2018.
- 695 Ryu, Y.-H. and Min, S.-K.: Improving Wet and Dry Deposition of Aerosols in WRF-Chem: Updates to Below-Cloud Scavenging and Coarse-Particle Dry Deposition, *Journal of Advances in Modeling Earth Systems*, 14, e2021MS002792, <https://doi.org/10.1029/2021MS002792>, 2022.
- Safai, P. D., Rao, P. S. P., Momin, G. A., Ali, K., Chate, D. M., and Praveen, P. S.: Chemical composition of precipitation during 1984–2002 at Pune, India, *Atmospheric Environment*, 38, 1705–1714, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.12.016>, 2004.
- 700 Sanderson, P., Delgado-Saborit, J. M., and Harrison, R. M.: A review of chemical and physical characterisation of atmospheric metallic nanoparticles, *Atmospheric Environment*, 94, 353–365, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.05.023>, 2014.
- Schaap, M., van Loon, M., ten Brink, H. M., Dentener, F. J., and Bultjes, P. J. H.: Secondary inorganic aerosol simulations for Europe with special attention to nitrate, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 857–874, <https://doi.org/10.5194/acp-4-857-2004>, 2004.
- 705

- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons, 1146 pp., 2016.
- Seymour, M. D., Schubert, S. A., Wesley Clayton, J., and Fernando, Q.: Variations in the acid content of rain water in the course of a single precipitation, *Water, Air, and Soil Pollution*, 10, 147–161, <https://doi.org/10.1007/BF00464711>, 1978.
- 710 Shimamura, T., Wada, T., Iwashita, M., Takaku, Y., and Ohashi, H.: Scavenging properties of major and trace species in rainfall collected in urban and suburban Tokyo, *Atmospheric Environment*, 40, 4220–4227, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.03.010>, 2006.
- Slinn, W. G. N.: Some approximations for the wet and dry removal of particles and gases from the atmosphere, *Water, Air, and Soil Pollution*, 7, <https://doi.org/10.1007/BF00285550>, 1977.
- 715 Tang, A., Zhuang, G., Wang, Y., Yuan, H., and Sun, Y.: The chemistry of precipitation and its relation to aerosol in Beijing, *Atmospheric Environment*, 39, 3397–3406, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.02.001>, 2005.
- Taylor, S. R. and McLennan, S. M.: *The continental crust: Its composition and evolution*, 1985.
- Textor, C., Schulz, M., Guibert, S., Kinne, S., Balkanski, Y., Bauer, S., Bernsten, T., Berglen, T., Boucher, O., Chin, M., Dentener, F., Diehl, T., Easter, R., Feichter, H., Fillmore, D., Ghan, S., Ginoux, P., Gong, S., Grini, A., Hendricks, J., Horowitz, L., Huang, P., Isaksen, I., Iversen, T., Kloster, S., Koch, D., Kirkeva, A., Kristjansson, J. E., Krol, M., Lauer, A., Lamarque, J. F., Liu, X., Montanaro, V., Myhre, G., Penner, J., Pitari, G., Reddy, S., Seland, Ø., Stier, P., Takemura, T., and Tie, X.: Analysis and quantification of the diversities of aerosol life cycles within AeroCom, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 37, <https://doi.org/10.5194/acp-6-1777-2006>, 2006.
- 720 Thorpe, A. and Harrison, R. M.: Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review, *Science of The Total Environment*, 400, 270–282, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.007>, 2008.
- Van Wambeke, F., Taillandier, V., Desboeufs, K., Pulido-Villena, E., Dinasquet, J., Engel, A., Marañón, E., Ridame, C., and Guieu, C.: Influence of atmospheric deposition on biogeochemical cycles in an oligotrophic ocean system, *Biogeosciences*, 18, 5699–5717, <https://doi.org/10.5194/bg-18-5699-2021>, 2021.
- Vet, R., Artz, R. S., Carou, S., Shaw, M., Ro, C.-U., Aas, W., Baker, A., Bowersox, V. C., Dentener, F., Galy-Lacaux, C., Hou, A., Pienaar, J. J., Gillett, R., Forti, M. C., Gromov, S., Hara, H., Khodzher, T., Mahowald, N. M., Nickovic, S., Rao, P. S. P., and Reid, N. W.: A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus, *Atmospheric Environment*, 93, 3–100, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.060>, 2014.
- 730 Vincent, J., Laurent, B., Losno, R., Bon Nguyen, E., Roullet, P., Sauvage, S., Chevaillier, S., Coddeville, P., Ouboulmane, N., di Sarra, A. G., Tovar-Sánchez, A., Sferlazzo, D., Massanet, A., Triquet, S., Morales Baquero, R., Fournier, M., Coursier, C., Desboeufs, K., Dulac, F., and Bergametti, G.: Variability of mineral dust deposition in the western Mediterranean basin and south-east of France, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 8749–8766, <https://doi.org/10.5194/acp-16-8749-2016>, 2016.
- Wright, L. P., Zhang, L., Cheng, I., Aherne, J., and Wentworth, G. R.: Impacts and Effects Indicators of Atmospheric Deposition of Major Pollutants to Various Ecosystems - A Review, *Aerosol and Air Quality Research*, 18, 1953–1992, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.03.0107>, 2018.
- 740 Xu, D., Ge, B., Wang, Z., Sun, Y., Chen, Y., Ji, D., Yang, T., Ma, Z., Cheng, N., Hao, J., and Yao, X.: Below-cloud wet scavenging of soluble inorganic ions by rain in Beijing during the summer of 2014, *Environmental Pollution*, 230, 963–973, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.033>, 2017.

- 745 Yang, Q., Easter, R. C., Campuzano-Jost, P., Jimenez, J. L., Fast, J. D., Ghan, S. J., Wang, H., Berg, L. K., Barth, M. C., Liu, Y., Shrivastava, M. B., Singh, B., Morrison, H., Fan, J., Ziegler, C. L., Bela, M., Apel, E., Diskin, G. S., Mikoviny, T., and Wisthaler, A.: Aerosol transport and wet scavenging in deep convective clouds: A case study and model evaluation using a multiple passive tracer analysis approach, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120, 8448–8468, <https://doi.org/10.1002/2015JD023647>, 2015.
- 750 Zhang, L. and Vet, R.: A review of current knowledge concerning size-dependent aerosol removal, *China Particuology*, 4, 272–282, [https://doi.org/10.1016/S1672-2515\(07\)60276-0](https://doi.org/10.1016/S1672-2515(07)60276-0), 2006.
- Zhao, T. L., Gong, S. L., Zhang, X. Y., and McKendry, I. G.: Modeled size-segregated wet and dry deposition budgets of soil dust aerosol during ACE-Asia 2001: Implications for trans-Pacific transport, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, [https://doi.org/10.1029/2002JD003363@10.1002/\(ISSN\)2169-8996.ACEASIA1](https://doi.org/10.1029/2002JD003363@10.1002/(ISSN)2169-8996.ACEASIA1), 2003.
- 755 Zhong, Q., Shen, H., Yun, X., Chen, Y., Ren, Y., Xu, H., Shen, G., Du, W., Meng, J., Li, W., Ma, J., and Tao, S.: Global Sulfur Dioxide Emissions and the Driving Forces, *Environ. Sci. Technol.*, 54, 6508–6517, <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07696>, 2020.

D. Vitesse et directions de vents des pluies échantillonnées

Figure D.1. Roses des vents illustrant les vitesses et directions de vents pour les pluies échantillonnées.



E. Composition chimique moyenne des précipitations

Tableau E.1. Moyenne pondérée par le volume de chaque incrément (vwm), minimum et maximum du pH et des concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$) des sulfates, phosphates, ammonium et nitrates dans chaque évènement de pluie.

C _{pluie} (ppb)	R1			R2			R3			R4			R5			R6			R7			R8		
	vwm	min	max	vwm	min	max	vwm	min	max	vwm	min	max	vwm	min	max	vwm	min	max	vwm	min	max	vwm	min	max
pH	5,2	4,9	6,1	6,5	6,1	6,8	6,8	6,7	7,1	6,2	6,0	7,0	8,0	7,8	8,4	7,5	7,2	8,0	6,8	6,6	7,4	6,4	6,1	7,1
SO ₄ ²⁻	458	238	1 726	536	199	1 082	1 039	683	2 259	492	48,1	2 194	4 516	1 858	8 951	3 537	2 027	7 820	1 565	1 263	3 711	309	124	1 976
PO ₄ ³⁻	16,0	3,9	66,7	23,5	4,1	80,0	52,3	26,1	101	16,0	2,2	143	103	54,5	294	39,6	22,2	73,6	7,5	2,9	18,7	8,5	3,5	35,4
NH ₄ ⁺	599	232	2 660	1 595	447	2 662	2 374	2 058	4 010	974	156	4 088	2 080	1 253	3 085	2 353	1 077	4 397	2 595	2 333	4 014	421	171	1 606
NO ₃ ⁻	1 340	378	8 699	2 097	927	3 374	3 165	1 915	7 764	773	151	4 923	3 749	1 657	7 525	5 794	1 998	9 848	5 296	4 547	10 269	490	157	3 197

Tableau E.2. Moyenne pondérée par le volume de chaque incrément (vvm), minimum et maximum des concentrations totales ($\mu\text{g L}^{-1}$) ainsi que leur solubilité moyenne des éléments mesurés dans chaque événement de pluie. ^(*) Élément non analysé dans la phase particulaire.

C _{pluie} (ppb)	R1			R2			R3			R4			R5			R6			R7			R8		
	vvm	min	max	vvm	min	max	vvm	min	max	vvm	min	max	vvm	min	max	vvm	min	max	vvm	min	max	vvm	min	max
Al	37,7	13,3	245	29,4	11,1	191	135	88,9	306	33,4	6,7	267	3 591	1 534	5 139	3 334	1 597	8 254	427	138	1 418	184	74,6	1 122
dissout (%)	12,1	-	-	6,3	-	-	3,2	-	-	2,7	-	-	0,92	-	-	0,53	-	-	1,0	-	-	1,0	-	-
Ba	1,6	0,55	5,9	3,1	1,6	14,1	4,6	3,0	12,0	1,3	0,25	8,4	48,8	19,0	94,3	37,1	19,8	99,1	9,5	2,7	34,1	3,1	0,62	18,8
dissout (%)	89,7	-	-	57,2	-	-	38,0	-	-	26,9	-	-	18,5	-	-	20,6	-	-	37,8	-	-	35,1	-	-
Ca	317	60,8	2 123	418	118	1 837	1 502	913	3 532	255	36,7	1 520	10 644	5 474	20 143	6 491	3 013	16 795	1 363	688	5 459	516	174	3 572
dissout (%)	92,2	90,4	100	91,5	-	-	93,0	-	-	85,4	-	-	79,6	-	-	89,8	-	-	93,1	-	-	93,4	-	-
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,7	0,82	4,8	<LD	<LD	<LD	18,3	10,4	33,8	4,2	3,9	4,6	<LD	<LD	<LD
dissout (%)	0,00	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-
Cl	181	55,8	1 063	342	238	634	1 031	760	1 657	241	43,9	1 808	709	328	1 275	367	203	1 155	140	99,7	401	161	51,8	1 329
dissout (%)	99,6	-	-	99,7	-	-	99,9	-	-	99,7	-	-	98,0	-	-	98,2	-	-	97,5	-	-	99,7	-	-
Co	0,24	0,06	1,1	0,58	0,19	5,0	0,65	0,04	2,1	0,13	0,04	0,75	8,9	1,6	15,0	10,1	2,1	27,3	1,4	0,24	6,8	0,52	0,01	2,7
dissout (%)	0,00	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-
Cr	0,26	0,08	1,1	0,57	0,30	2,7	0,87	0,44	2,5	0,23	0,06	1,1	10,0	4,5	20,2	7,4	3,9	18,9	2,2	0,85	7,4	0,66	0,26	3,3
dissout (%)	0,00	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-	2,5	-	-	0,92	-	-	5,5	-	-	6,4	-	-
Cu	1,4 ^(*)	0,44 ^(*)	5,9 ^(*)	1,9 ^(*)	1,0 ^(*)	4,8 ^(*)	2,7	0,91	7,5	0,90	0,29	5,0	3,6 ^(*)	2,1 ^(*)	9,6 ^(*)	2,5 ^(*)	0,80 ^(*)	3,9 ^(*)	5,5	2,3	23,8	1,2 ^(*)	0,83 ^(*)	1,9 ^(*)
dissout (%)	-	-	-	-	-	-	21,8	-	-	27,4	-	-	-	-	-	-	-	-	4,8	-	-	-	-	-
Fe	58,4	15,5	352	114	55,0	640	212	121	575	55,3	12,7	323	3 187	1 520	5 511	2 657	1 188	7 423	4 68	137	1 752	190	75,7	1 082
dissout (%)	3,9	-	-	1,8	-	-	1,1	-	-	1,4	-	-	0,28	-	-	0,18	-	-	0,65	-	-	0,94	-	-
K	40,6	22,3	191	125	50,9	274	274	219	395	78,5	18,4	493	1 402	691	2 513	1 140	514	3 149	214	113	697	101	52,8	518
dissout (%)	79,1	-	-	89,2	-	-	77,2	-	-	80,2	-	-	26,4	-	-	16,2	-	-	38,4	-	-	42,7	-	-
Mg	20,7	5,9	134	27,1	8,9	92,2	133	93,5	202	27,0	4,6	201	1 014	461	1 394	823	415	1 933	130	64,0	400	61,5	24,2	438
dissout (%)	76,3	-	-	82,3	-	-	84,8	-	-	81,7	-	-	20,7	-	-	21,0	-	-	40,9	-	-	38,7	-	-

Tableau E.2. (Suite)

Mn	1,7	0,49	11,1	3,2	1,3	12,3	8,5	5,9	19,4	2,0	0,32	15,0	62,7	28,6	115	47,5	23,4	134	9,3	4,3	34,1	3,8	1,8	20,6
<i>dissout (%)</i>	72,2	-	-	66,9	-	-	57,0	-	-	58,9	-	-	19,8	-	-	28,1	-	-	44,3	-	-	49,6	-	-
Na	63,1	17,5	362	161	120	280	594	409	925	115	16,8	897	465	230	819	289	166	799	78,4	53,0	213	101	43,5	802
<i>dissout (%)</i>	97,6	-	-	98,7	-	-	98,7	-	-	98,0	-	-	81,5	-	-	78,6	-	-	85,7	-	-	94,1	-	-
Ni	0,60	0,12	4,9	1,4	0,20	13,2	1,3	0,60	2,5	0,16	0,04	1,7	3,1	0,47	7,9	6,9	0,23	8,2	1,5	0,03	6,2	0,86	0,13	5,4
<i>dissout (%)</i>	7,0	-	-	-	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-	0,28	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-
P	3,9	0,65	26,0	20,1	6,0	88,2	58,2	40,0	115	16,2	2,5	140	174	82,7	509	58,3	33,2	138	22,8	12,5	71,6	7,5	3,3	46,9
<i>dissout (%)</i>	61,6	-	-	62,9	-	-	60,8	-	-	66,0	-	-	32,6	-	-	24,8	-	-	16,8	-	-	46,2	-	-
Pb	0,16	0,05	0,91	0,62	0,17	1,6	0,96	0,24	3,1	0,30	0,03	0,88	6,6	0,45	15,4	2,7	0,90	7,2	1,8	0,27	6,5	0,40	0,03	1,8
<i>dissout (%)</i>	0,00	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-
S	160	80,5	646	188	110	452	507	290	759	172	39,2	847	1 602	737	2 885	1 297	780	2 769	605	480	1 421	112	40,6	760
<i>dissout (%)</i>	99,2	-	-	97,1	-	-	97,5	-	-	98,2	-	-	96,3	-	-	98,1	-	-	98,1	-	-	97,5	-	-
Si	126	53,7	834	137	42,4	964	608	374	1 607	139	23,7	1 126	10 562	4 533	14 446	8 700	4 082	22 708	1 297	422	4 517	534	209	3 386
<i>dissout (%)</i>	9,5	-	-	2,6	-	-	3,4	-	-	1,1	-	-	1,7	-	-	1,4	-	-	3,1	-	-	1,8	-	-
Sr	1,0	0,20	11,1	1,46	0,41	9,0	4,35	2,2	11,4	0,89	0,12	4,8	46,3	25,5	86,5	30,5	11,4	80,0	5,3	2,5	21,2	1,9	0,43	15,3
<i>dissout (%)</i>	33,5	-	-	26,3	-	-	72,1	-	-	49,7	-	-	67,1	-	-	66,1	-	-	69,7	-	-	58,4	-	-
Ti	3,4	1,1	26,6	6,7	1,9	51,6	22,1	12,3	66,3	5,4	0,79	46,7	333	140	544	270	116	791	40,6	11,5	164	17,9	5,7	108
<i>dissout (%)</i>	3,3	-	-	0,19	-	-	0,00	-	-	0,08	-	-	0,03	-	-	0,04	-	-	0,00	-	-	0,00	-	-
V	0,16	0,06	1,2	0,76	0,52	2,5	1,1	0,66	3,1	0,76	0,41	1,7	18,5	7,5	29,0	14,6	6,2	45,9	2,2	0,65	8,9	0,99	0,27	7,9
<i>dissout (%)</i>	60,3	-	-	0,0	-	-	0,0	-	-	0,0	-	-	2,7	-	-	3,3	-	-	0,00	-	-	1,6	-	-
Zn	7,3	3,8	32,7	10,0	3,3	38,9	14,1	8,1	36,3	5,5	0,71	15,0	40,8	9,8	109	23,0	12,5	44,5	16,2	9,6	49,2	4,1	1,7	24,9
<i>dissout (%)</i>	87,7	-	-	68,0	-	-	47,8	-	-	70,2	-	-	4,2	-	-	15,8	-	-	52,6	-	-	47,7	-	-

F. Evolutions des concentrations massiques au cours de la pluie

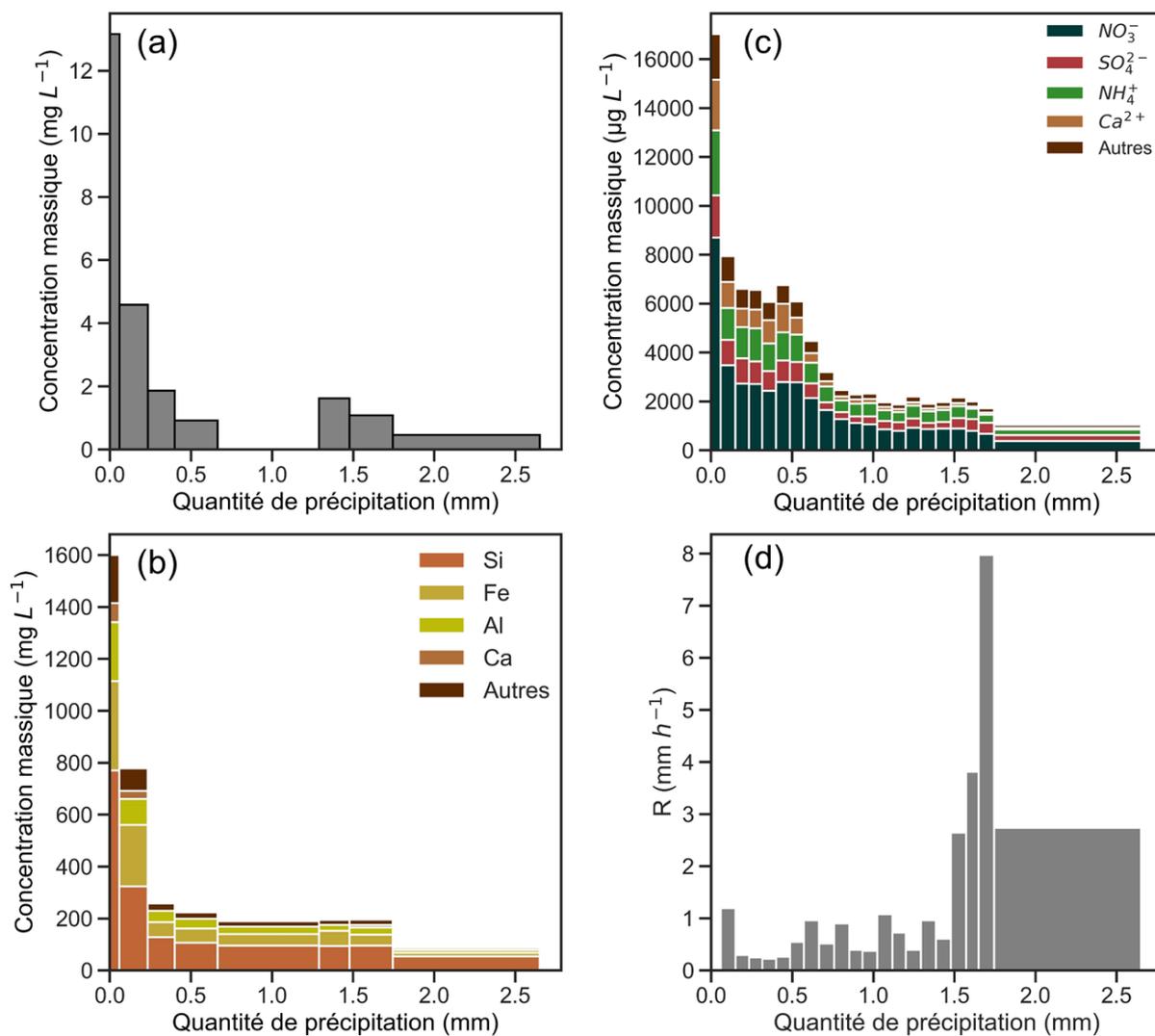


Figure F.1. Evolution des concentrations massiques et de l'intensité de précipitation en fonction de la quantité de précipitation (mm) de R1. (a) Concentration massique de la phase particulaire (mg L^{-1}), (b) concentration massique des éléments mesurés par SFX de la phase particulaire ($\mu\text{g L}^{-1}$), (c) concentration massique et composition chimique de la phase dissoute ($\mu\text{g L}^{-1}$), (d) évolution de l'intensité de précipitation (R , mm h^{-1})

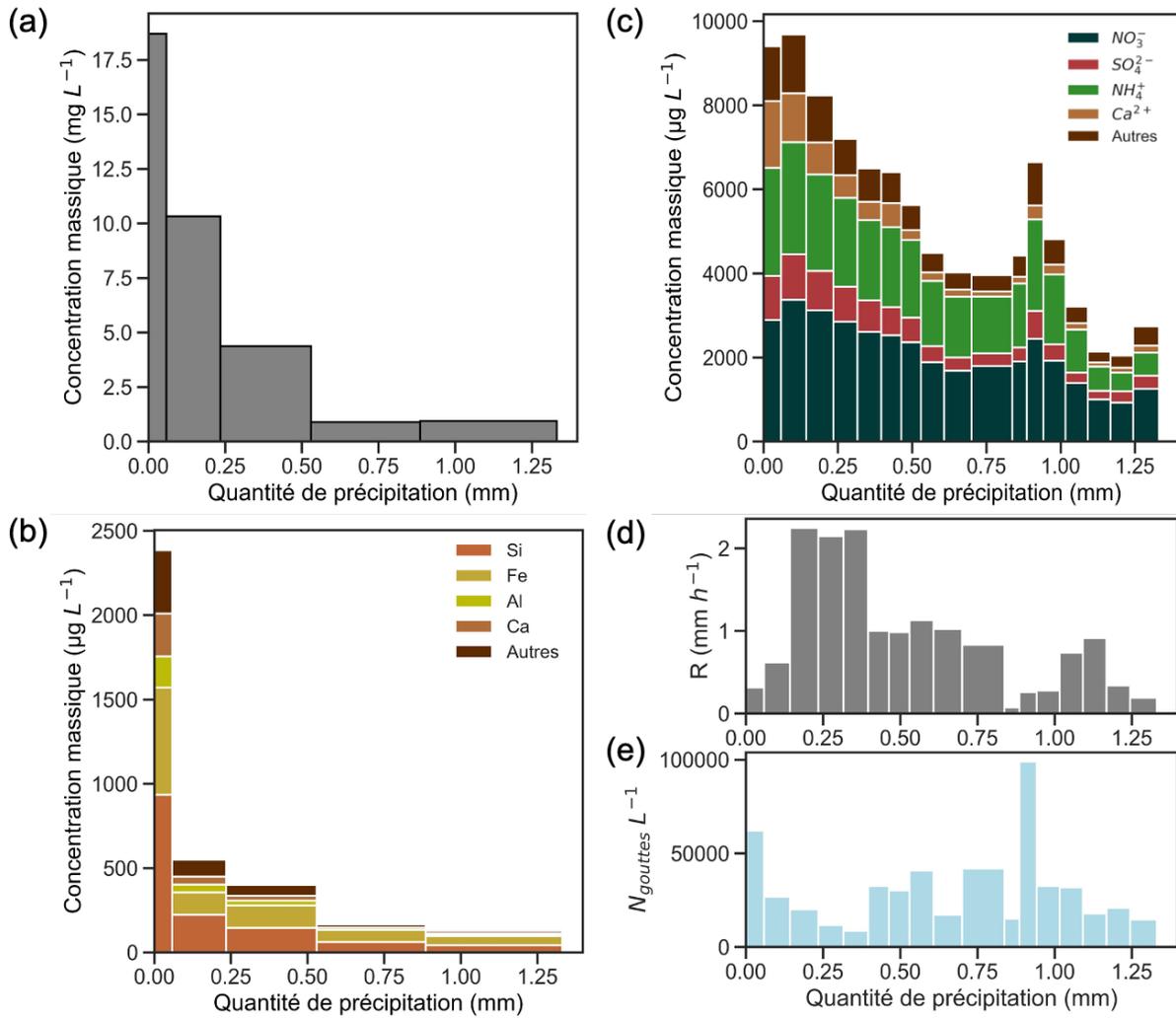


Figure F.2. Evolution des concentrations massiques, de l'intensité de précipitation et de la concentration de gouttes en fonction de la quantité de précipitation (mm) de R2. (a) Concentration massique de la phase particulaire (mg L^{-1}), (b) concentration massique des éléments mesurés par SFX de la phase particulaire ($\mu\text{g L}^{-1}$), (c) concentration massique et composition chimique de la phase dissoute ($\mu\text{g L}^{-1}$), (d) évolution de l'intensité de précipitation (R , mm h^{-1}) ainsi que (e) la concentration de gouttes (par unité de volume collecté, L^{-1}).

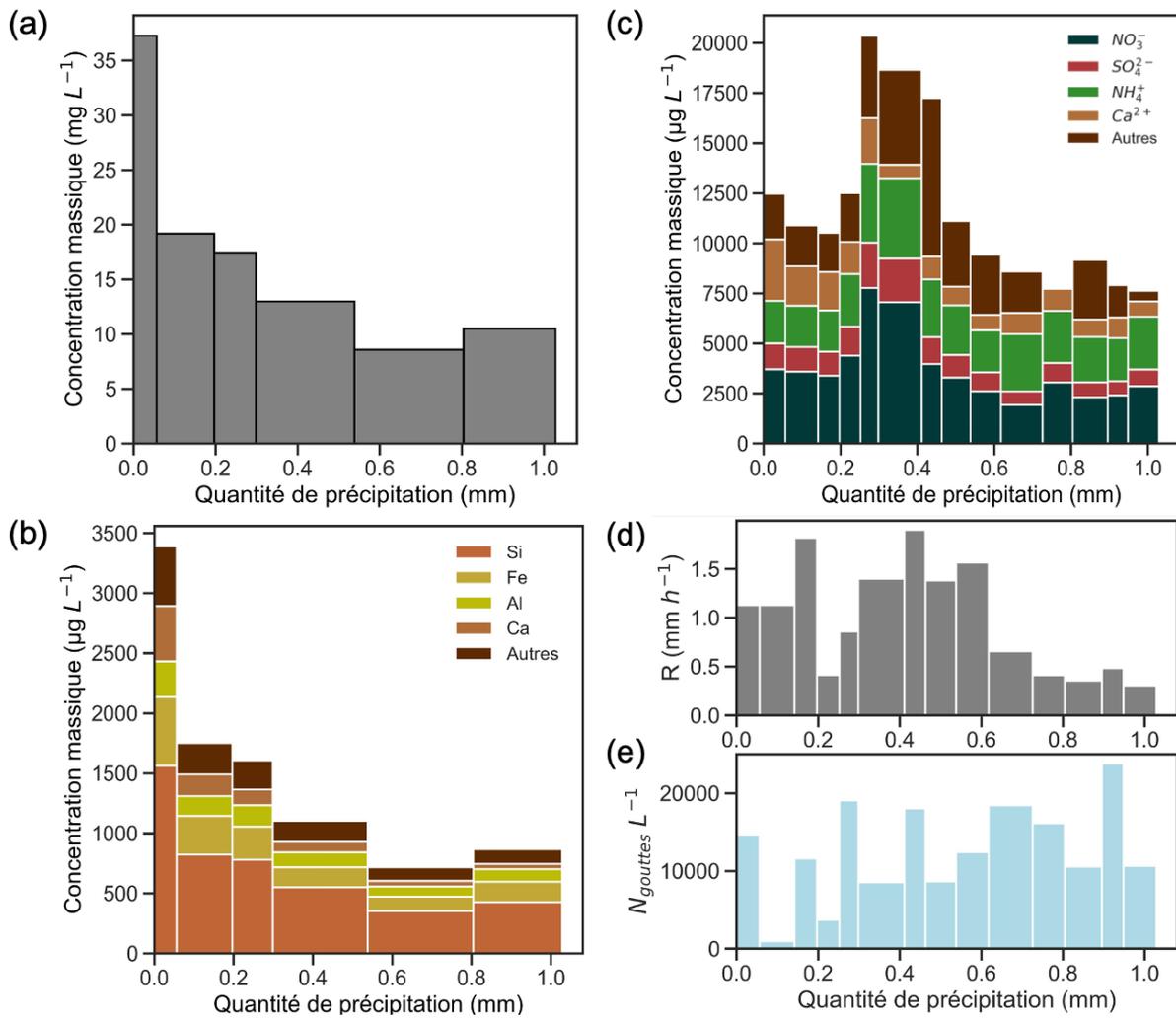


Figure F.3. Idem F.2 pour R3.

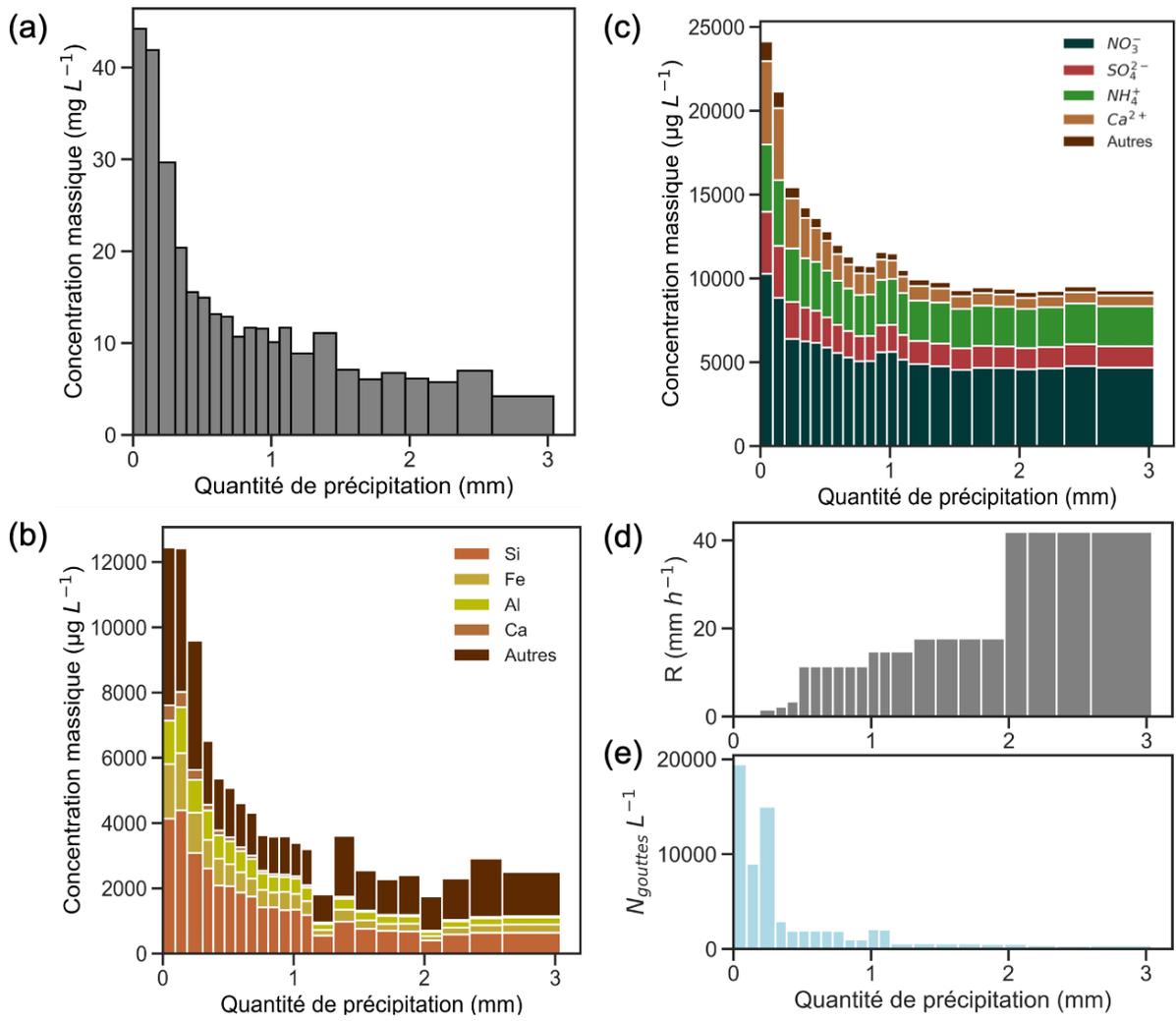


Figure F.4. Idem F.2 pour R7.

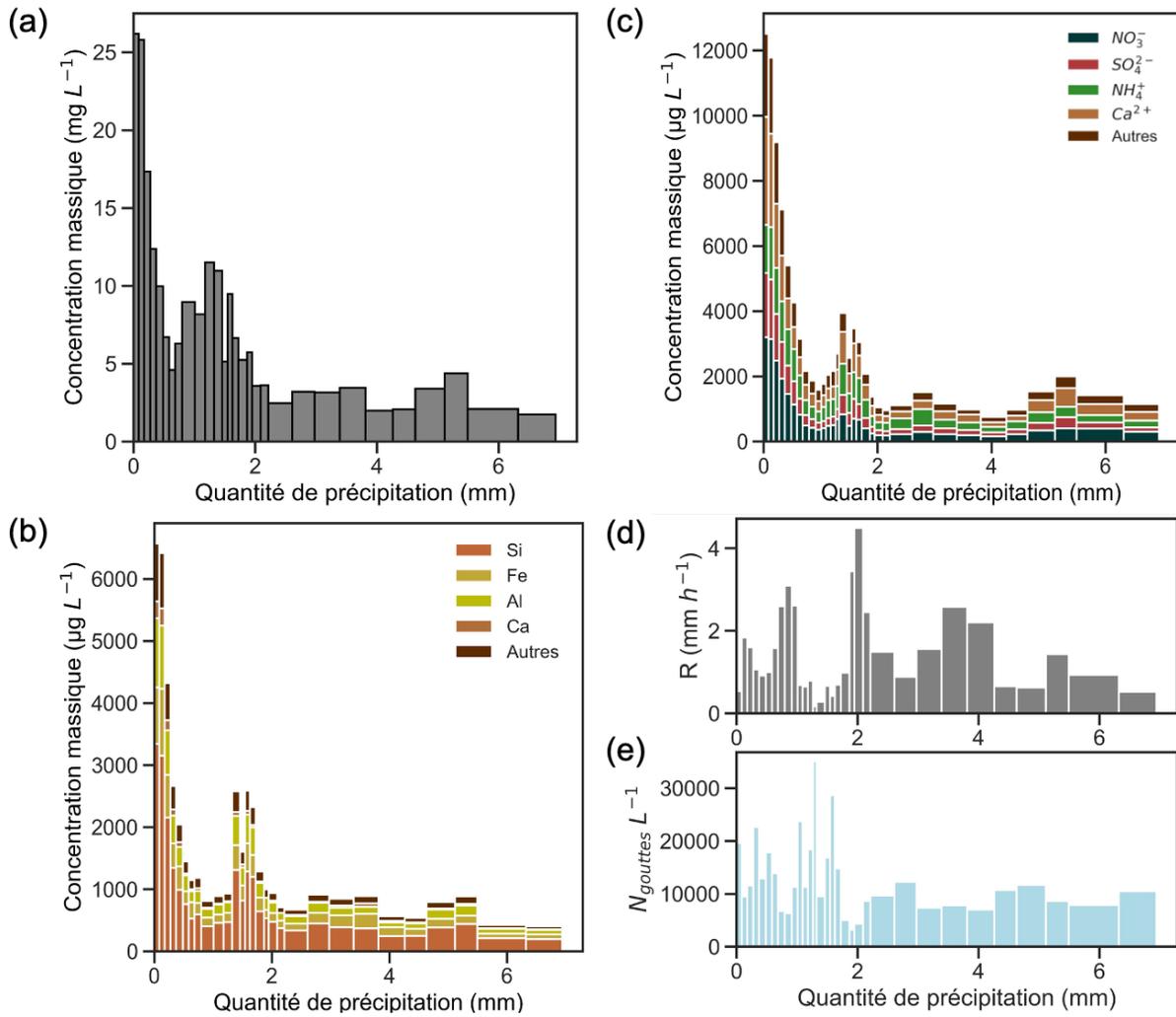


Figure F.5. Idem F.2 pour R8

G. Evolution des concentrations des phases dissoute et particulaire au cours de la pluie

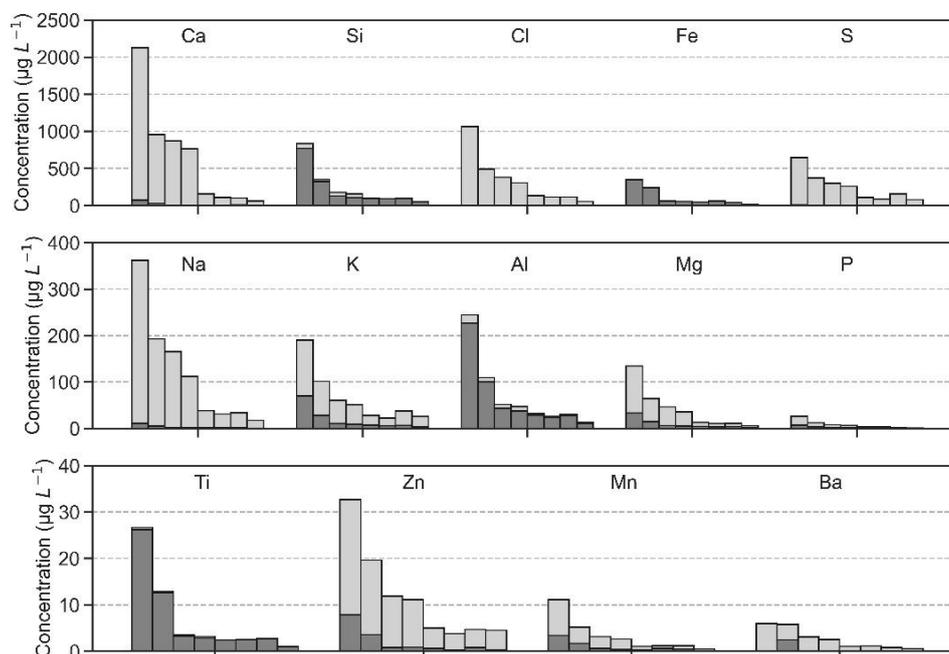


Figure G.1. Evolution des concentrations totales ($\mu\text{g L}^{-1}$) des éléments présents dans la pluie R1 ainsi que la répartition dans les phases dissoute et particulaire. Chaque barre correspond aux fractions de collecte 0,00 – 0,06 mm, 0,06 – 0,23 mm, 0,23 – 0,40 mm, 0,40 – 0,67 mm, 0,67 – 1,29 mm, 1,29 – 1,48 mm, 1,48 – 1,75 mm et 1,75 – 2,65 mm, respectivement.

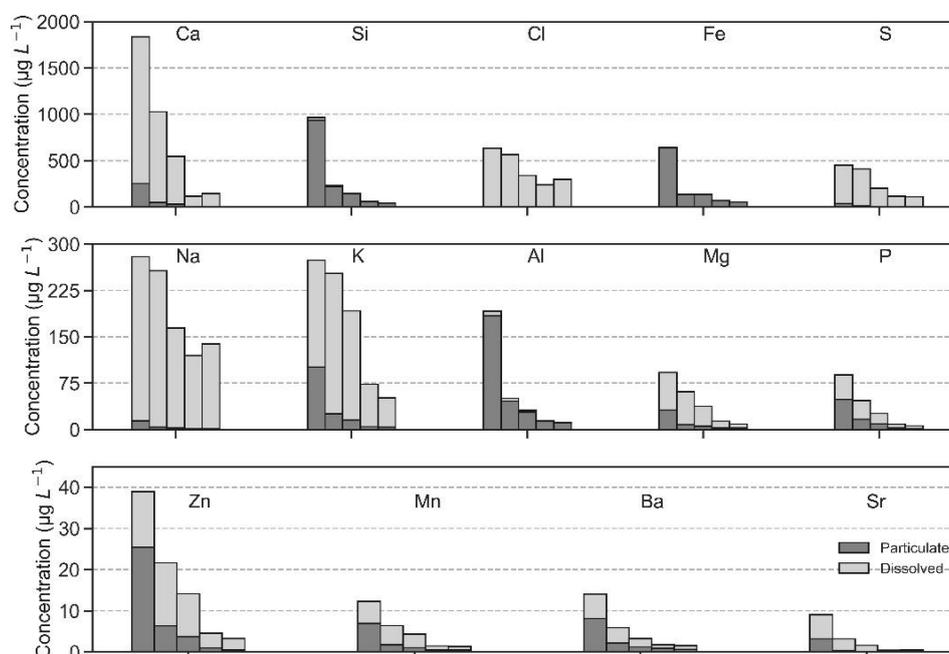


Figure G.2. Evolution des concentrations totales ($\mu\text{g L}^{-1}$) des éléments des présents dans la pluie R2 ainsi que la répartition dans les phases dissoute et particulaire. Chaque barre correspond aux fractions de collecte 0,00 – 0,06 mm, 0,06 – 0,23 mm, 0,23 – 0,57 mm, 0,57 – 0,89 mm et 0,89 – 1,33 mm, respectivement.

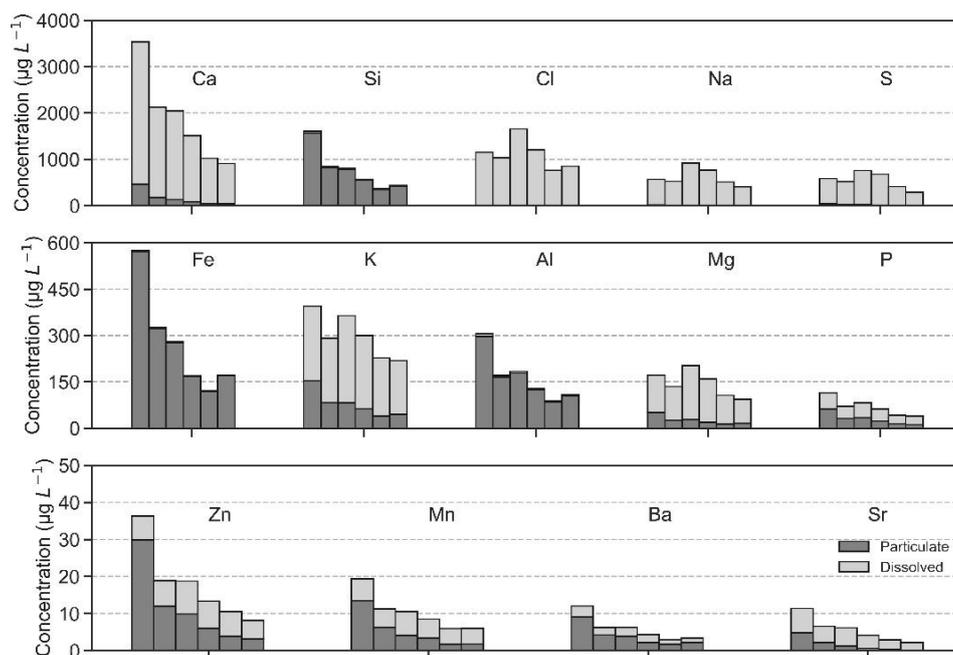


Figure G.3. Evolution des concentrations totales ($\mu\text{g L}^{-1}$) des éléments présents dans la pluie R3 ainsi que la répartition dans les phases dissoute et particulaire. Chaque barre correspond aux fractions de collecte 0,00 – 0,06 mm, 0,06 – 0,20 mm, 0,20 – 0,30 mm, 0,30 – 0,54 mm, 0,54 – 0,80 mm et 0,80 – 1,03 mm, respectivement.

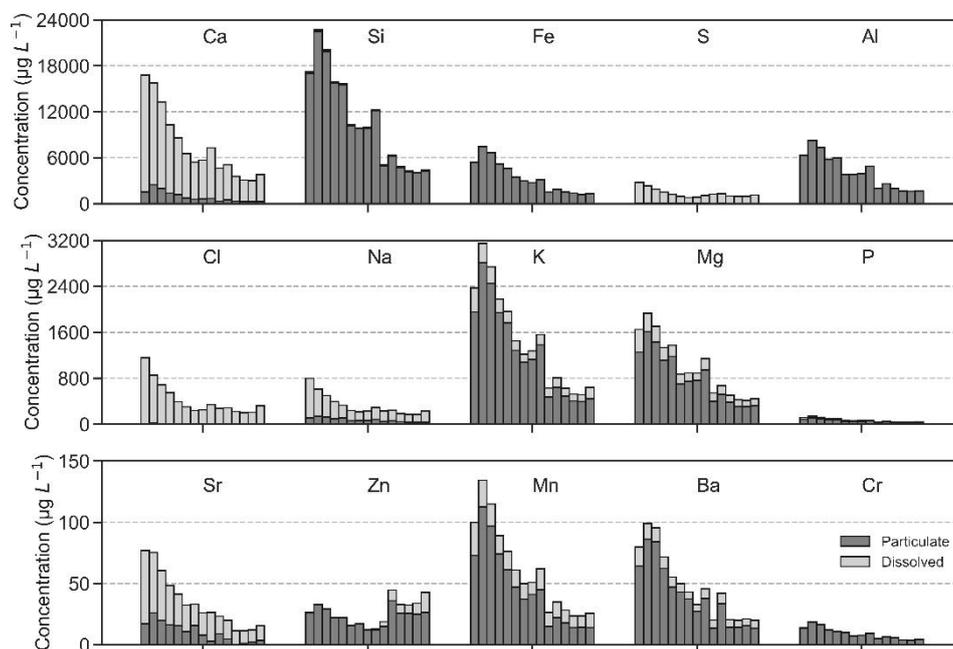


Figure G.4. Evolution des concentrations des éléments présents dans la pluie R6 ainsi que la répartition dans les phases dissoute et particulaire. Chaque barre correspond aux fractions de collecte 0,00 – 0,10 mm, 0,10 – 0,18 mm, 0,18 – 0,25 mm, 0,25 – 0,34 mm, 0,34 – 0,41 mm, 0,41 – 0,47 mm, 0,47 – 0,56 mm, 0,56 – 0,71 mm, 0,71 – 0,76 mm, 0,76 – 0,84 mm, 0,84 – 0,91 mm, 0,91 – 1,01 mm, 1,01 – 1,14 mm et 1,14 – 1,20 mm, respectivement.

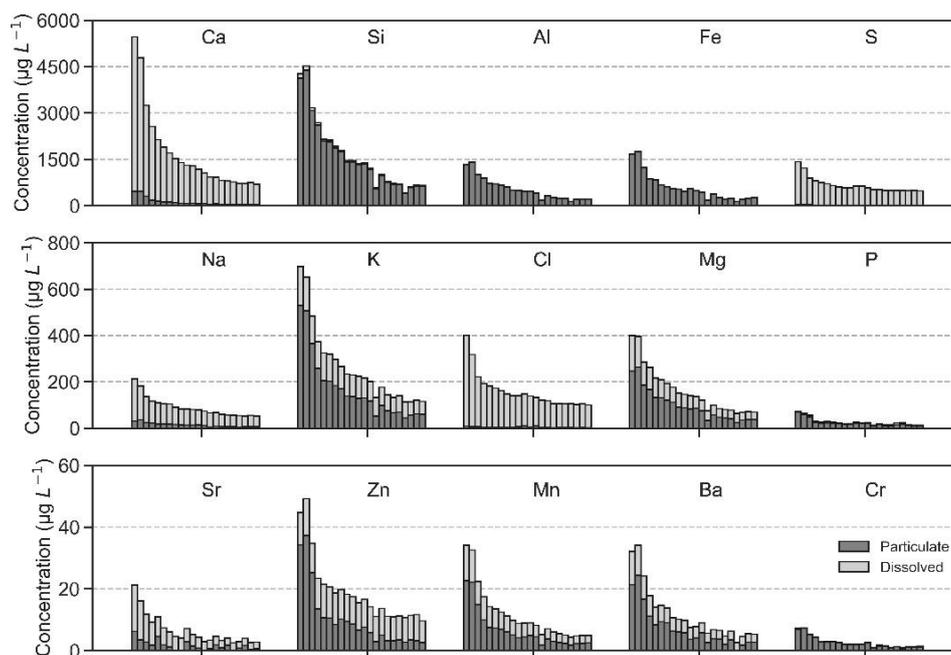


Figure G.5. Evolution des concentrations des éléments présents dans la pluie R7 ainsi que la répartition dans les phases dissoute et particulaire. Chaque barre correspond aux fractions de collecte 0,00 – 0,10 mm, 0,10 – 0,19 mm, 0,19 – 0,31 mm, 0,31 – 0,39 mm, 0,39 – 0,47 mm, 0,47 – 0,55 mm, 0,55 – 0,64 mm, 0,64 – 0,72 mm, 0,72 – 0,81 mm, 0,81 – 0,89 mm, 0,89 – 0,98 mm, 0,98 – 1,06 mm, 1,06 – 1,14 mm, 1,14 – 1,31 mm, 1,31 – 1,47 mm, 1,47 – 1,63 mm, 1,63 – 1,80 mm, 1,80 – 1,97 mm, 1,97 – 2,14 mm, 2,14 – 2,35 mm, 2,35 – 2,60 mm et 2,60 – 3,04 mm, respectivement.

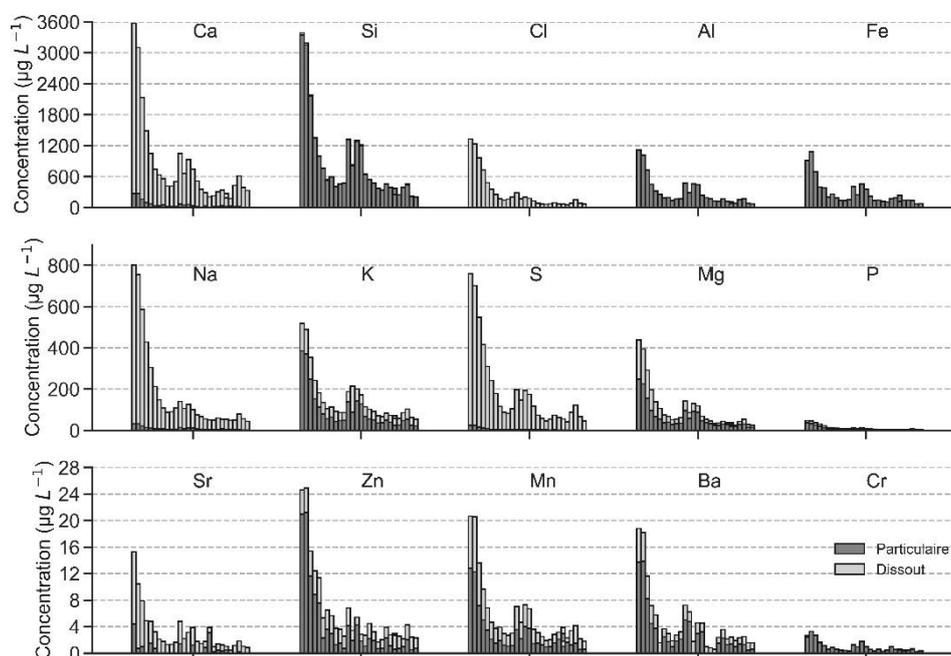


Figure G.6. Evolution des concentrations des éléments présents dans la pluie R8 ainsi que la répartition dans les phases dissoute et particulaire. Chaque barre correspond aux fractions de collecte 0,00 – 0,09 mm, 0,09 – 0,18 mm, 0,18 – 0,28 mm, 0,28 – 0,37 mm, 0,37 – 0,49 mm, 0,49 – 0,59 mm, 0,59 – 0,68 mm, 0,68 – 0,80 mm, 0,80 – 0,92 mm, 0,92 – 1,01 mm, 1,01 – 1,09 mm, 1,09 – 1,18 mm, 1,18 – 1,27 mm, 1,27 – 1,32 mm, 1,32 – 1,46 mm, 1,46 – 1,55 mm, 1,55 – 1,63 mm, 1,63 – 1,72 mm, 1,72 – 1,87 mm, 1,87 – 1,95 mm, 1,95 – 2,09 mm, 2,09 – 2,21 mm, 2,21 – 2,61 mm, 2,61 – 2,98 mm, 2,98 – 3,39 mm, 3,39 – 3,81 mm, 3,81 – 4,26 mm, 4,26 – 4,63 mm, 4,63 – 5,11 mm, 5,11 – 5,49 mm, 5,49 – 6,32 mm et 6,32 – 6,94 mm, respectivement.

H. Evolution de la solubilité avec le pH

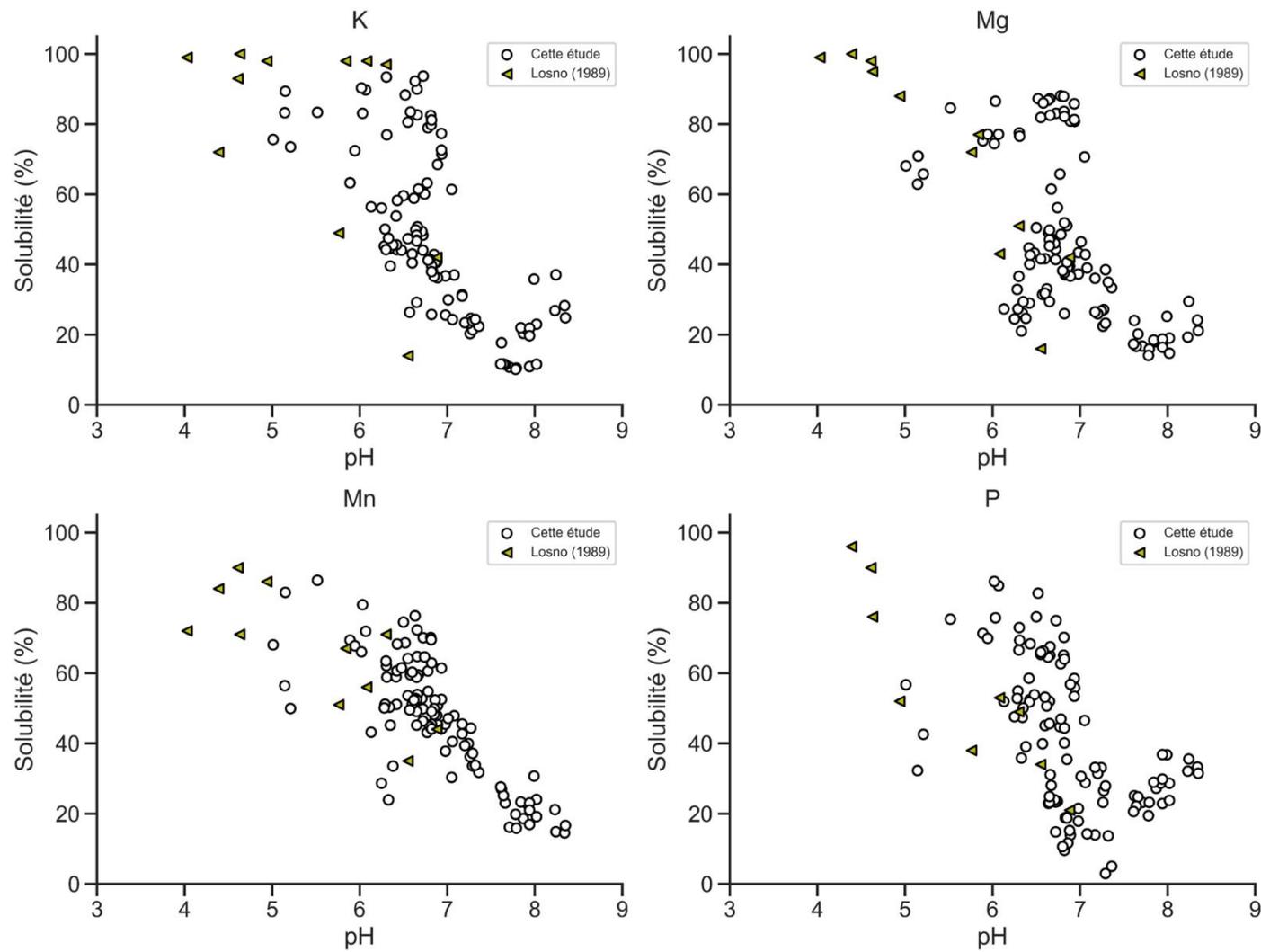


Figure H.1 Evolution de la solubilité (%) du potassium (K), du magnésium (Mg), du manganèse (Mn) et du phosphore (P) en fonction du pH de la pluie. Comparaison avec les valeurs de solubilité obtenu par Losno (1989) dans des pluies prélevée en méditerranée (Corse).

