

*Université Paris 12 Val-de-Marne  
UFR de Sciences et Technologie*

## **THESE**

Présentée  
pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 12 VAL-DE-MARNE  
Spécialité: Chimie de la Pollution Atmosphérique

par

Sandrine CAQUINEAU

### **LES SOURCES DES AEROSOLS SAHARIENS TRANSPORTES AU-DESSUS DE L'ATLANTIQUE TROPICAL NORD: LOCALISATION ET CARACTERISTIQUES MINERALOGIQUES**

soutenue le 8 janvier 1997 devant la commission d'examen composée de:

Mmes et MM.

P. de FELICE

G. CALAS

M. LEGRAND

R. ARIMOTO

J.C. SABROUX

G. BERGAMETTI

M.C. MAGONTHIER

A. GAUDICHET

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

## Remerciements

*Je suis très honorée que P. de Felice, Professeur Emérite de l'Université Paris 12, préside le jury de cette thèse. Je l'en remercie vivement. Je le remercie également pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en répondant patiemment à mes questions sur les problèmes météorologiques.*

*Je remercie G. Calas, Professeur à l'Université Paris 7, d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail et de m'avoir ainsi fait bénéficier de ses compétences en minéralogie.*

*M. Legrand, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, a lui aussi accepté la tâche de rapporteur. Je lui en suis particulièrement reconnaissante, ainsi que de l'intérêt qu'il a manifesté pour cette étude, en mettant à ma disposition les données satellites dont j'avais besoin et ses compétences en matière de télédétection.*

*R. Arimoto, Directeur de Recherche à l'Université de Rhodes Island, m'a fait l'honneur de venir participer à ce jury, malgré la distance et la courte durée de son séjour.*

*Je remercie vivement J.C. Sabroux, ingénieur à l'Institut de Protection et de Sureté Nucléaire (IPSN, CEN/Saclay) de s'être intéressé à cette thèse et d'en avoir réalisé l'examen.*

*Mes remerciements vont aussi à G. Bergametti pour sa participation à ce jury, et ses remarques avisées concernant le manuscrit.*

*Une grande partie de ce travail repose sur l'analyse minéralogique des aérosols en diffraction de rayons X. Je n'aurais pas pu la réaliser sans les nombreux supports analytiques qui ont été mis à mon entière disposition au CEA/Fontenay-aux-Roses pendant plus de deux années.*

*Je tiens particulièrement à exprimer toute ma gratitude à Marie-Claude Magonthier, qui m'a fait bénéficier de ses multiples compétences, de ses conseils avisés et m'a initiée aux techniques d'analyse du solide. Je n'oublie pas sa disponibilité inépuisable, sa confiance ainsi que son soutien dans les moments difficiles, qui ont très largement contribué à la réalisation de ce travail.*

*Les mots me manquent pour exprimer ma reconnaissance toute particulière à Annie Gaudichet qui a encadré cette thèse. Ses compétences, ses conseils avisés, son sens pédagogique, son dynamisme, sa confiance, son soutien actif, sa disponibilité incomparable, .... Bref, le travail à ses côtés a été extrêmement enrichissant et formateur, et contribue à faire de ces trois années de thèse un moment inoubliable.*

*Je n'oublie pas non plus Laurent Gomes, qui a également participé activement, tout au long de ces trois années, à l'encadrement et la réalisation de ce travail. J'ai bénéficié de ses compétences dans le domaine des aérosols désertiques au cours de nombreuses discussions,*

*quelques fois animées mais toujours efficaces et très enrichissantes, ainsi que de son appui, en particulier pour mettre en place une collaboration avec J.M. Prospero.*

*Ma reconnaissance va aussi à B. Chatenet, dont l'investissement dans la maintenance de la station de Sal m'a permis de disposer des échantillons nécessaires à cette étude.*

*Je remercie également J.M. Prospero, qui m'a fourni les échantillons de la Barbade, sans oublier I. Chiapello qui me les a fait parvenir dans les plus brefs délais.*

*P. Bousquet, au Centre des Faibles Radioactivités, m'a permis d'utiliser le modèle de calcul de retrotrajectoires de masses d'air, et de disposer ainsi d'un outil précieux pour l'interprétation des données minéralogiques. Je l'en remercie sincèrement.*

*Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à tous les membres du Laboratoire d'Etude des Particules Inhalées (LEPI), sur lesquels j'ai toujours pu compter. Ils ont fait part d'une grande disponibilité à mon égard qui m'a été très précieuse, en particulier lorsqu'il s'agissait d'achever la préparation des échantillons de la Barbade.*

*C'est aussi l'occasion pour moi de remercier la société Elexience de m'avoir prêté un four à plasma lorsque celui du LEPI ne fonctionnait plus.*

*Je ne peux oublier l'accueil chaleureux qui a été réservé à la "pièce rapportée" que j'étais par tous les membres du laboratoire du CEA. En particulier, S. Lours, C. Gatabin, P. Meier, toujours prêts à rendre service et dont le sens pratique a contribué à résoudre de multiples petits problèmes techniques. Les discussions avec H. Pitsch et J. Ly sur des thèmes divers et variés ont aussi été très enrichissantes. Je tiens également à remercier Christophe, Thierry, Claudine, Michel, qui ont toujours accepté de "s'occuper" de mes échantillons et du diffractomètre lorsque qu'il fallait que je sois à la fois au CEA et au LISA. Enfin, c'est avec beaucoup de plaisir que je me souviendrai de celles et ceux que j'ai rencontrés autour de la cafetière italienne du bâtiment 52.*

*Je tiens enfin à remercier G. Toupance et F. Raulin de m'avoir accueillie au LISA et adresse un grand merci à tous ceux qui ont contribué, à un moment ou un autre, à la réalisation de ce travail, Maéva S., Victoria L., Stéphane A., ainsi qu'à Isabelle B., pour sa présence active et son soutien amical aux cours de ces derniers mois.*

*Je remercie aussi Marie-Hélène P., qui m'a beaucoup aidée par son amitié.*

*Pour finir, je réserve mes derniers remerciements à mes parents, délaissés ces temps-ci, et à qui j'offre cette thèse.*

## TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>8</b>
------------------------------------	----------

### **I - CONTEXTE DE L'ETUDE**

I. LES SOURCES DES AEROSOLS SAHARIENS .....	15
1. Localisation géographique.....	15
2. Saisonnalité des régions source .....	17
II. DIRECTIONS DU TRANSPORT DES AEROSOLS SAHARIENS.....	21
III. TRANSPORT DES AEROSOLS SAHARIENS AU-DESSUS DE L'OCEAN ATLANTIQUE .....	24
1. Direction générale du transport trans-Atlantique .....	24
2 Altitudes de transport des aérosols sahariens .....	27
IV. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES AEROSOLS SAHARIENS .....	32
1. Distribution granulométrique.....	32
1.1. En région source .....	32
1.2. Evolution au cours du transport.....	39
2. Composition minéralogique des aérosols sahariens.....	39
2.1. Composition minéralogique globale .....	39
2.2 Evolution minéralogique de l'aérosol saharien au cours du transport.....	43
2.2.a Fractionnement minéralogique par sédimentation.....	43
2.2.b. Fractionnement minéralogique par réaction chimique .....	45
V. CONCLUSION.....	46

### **II. MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE**

I. STRATEGIE .....	49
II. ECHANTILLONNAGE DES AEROSOLS .....	52
1. Présentation des sites de prélèvement des aérosols sahariens .....	52
1.1. L'île de Sal.....	52
1.2. La Barbade .....	54
2. Conditions d'échantillonnage .....	54
III. ANALYSE DES ECHANTILLONS .....	55
1. Analyse chimique élémentaire des aérosols .....	55
2. Analyse minéralogique .....	56
IV. RETROTRAJECTOIRES DE MASSE D'AIR .....	56

IV. IMAGES SATELLITE DANS L'INFRAROUGE THERMIQUE .....	58
1. Principe de la télédétection des aérosols minéraux dans l'infrarouge thermique .....	58
2. Traitement des images satellite infrarouge .....	59

### III - CARACTERISATION MINERALOGIQUE D'AEROSOLS MINERAUX : Mise au point d'une méthode de préparation et d'analyse semi-quantitative

I. INTRODUCTION .....	61
II. PROTOCOLE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	66
1. Extraction de la matière .....	68
1.1. Extraction de la matière collectée sur les filtres Nucléopore .....	68
1.2. Extraction de la matière collectée sur les filtres Whatman 41 .....	68
1.3. Choix de la phase liquide pour la mise en suspension des particules extraites des substrats .....	72
2. Concentration de la suspension.....	73
3. Dépôt de la matière sur le porte-échantillon et orientation des minéraux argileux.....	74
III. CONDITIONS ANALYTIQUES ET VALIDATION DE LA STRATEGIE OPERATOIRE .....	82
1. Optimisation des conditions analytiques .....	82
2. Tests de validation méthodologique .....	84
2.1. Qualité générale des diffractogrammes de rayons X .....	84
2.1.1 Réponse d'un produit pur : exemple de la kaolinite .....	84
2.1.2 Réponse d'un mélange naturel complexe.....	86
2.2. Reproductibilité du mode de préparation.....	88
2.3. Linéarité de la relation : Intensité = f (Masse) .....	89
IV. ANALYSE SEMI-QUANTITATIVE.....	93
1. Rappel des différentes méthodes de quantification : avantages et inconvénients.....	93
1.1. L'analyse quantitative sans standards.....	93
1.1.1. Méthode des fractionnements successifs.....	93
1.1.2. Calcul normatif à partir de la composition chimique globale.....	93
1.1.3. Simulation de diffractogrammes de rayons-X.....	94
1.2. L'analyse quantitative avec standards .....	95
1.2.1. Méthodes utilisant un standard externe .....	95
1.2.2. Méthodes utilisant un standard interne .....	96
1.3. La méthode des Rapports d'Intensité de Référence.....	97
1.3.1. Principe général .....	97
1.3.2. La méthode de Chung.....	98
2. Application de la méthode de Chung à nos échantillons.....	99

2.1. Choix de nos références minéralogiques.....	100
2.1.1. Influence de la variabilité naturelle des minéraux sur la valeur des facteurs d'intensité $k_i$ .....	100
2.1.2. Les aérosols sahéliens: échantillons de référence .....	104
2.2. Caractérisation de nos échantillons de référence.....	105
2.2.1. Principe du calcul normatif à partir d'une analyse chimique globale.....	105
2.2.2. Acquisition des données spécifiques au calcul normatif de nos échantillons de référence.....	106
2.2.3. Détermination des proportions relatives des différents minéraux présents dans nos échantillons de référence.....	109
2.3. Calcul des facteurs d'intensité : $k_i$ .....	110
2.4. Application de la méthode de Chung aux échantillons collectés à Sal et à la Barbade.....	112

#### **IV- LOCALISATION ET CARACTERISATION DES SOURCES DES AEROSOLS SAHARIENS TRANSPORTES AU DESSUS DE L'OCEAN ATLANTIQUE TROPICAL NORD**

##### **I. CARACTERISATION MINERALOGIQUE DES AEROSOLS SAHARIENS COLLECTES A SAL ET A**

LA BARBADE.....	116
1. Choix des échantillons .....	116
2. Assemblages minéralogiques .....	119
3. Teneurs relatives des minéraux majeurs.....	123
4. Relation entre la composition minéralogique des aérosols et leur secteur d'origine.....	127
4.1. Teneurs relatives d'illite, de kaolinite et de quartz dans les aérosols selon le secteur d'origine des masses d'air.....	129
4.2. Occurrence de la calcite en fonction du secteur d'origine des masses d'air .....	129
4.3. Composition minéralogique moyenne des aérosols par secteur d'origine des masses d'air.....	131

##### **II. LOCALISATION ET CARACTERISTIQUES MINERALOGIQUES DES REGIONS SOURCE DES**

AEROSOLS SAHARIENS.....	133
1. Outils associés à la minéralogie.....	133
1.1. Visualisation des poussières sur les images satellite dans l'infrarouge thermique.....	133
1.2. Rétrotrajectoires de masse d'air .....	135
2. Etude détaillée de quelques cas correspondant à des échantillons collectés à Sal en hiver.....	137
2.1. Episodes de poussières caractérisés par un rapport I/K de l'ordre de 0.1 .....	138

2.2. Episode de poussières caractérisé par un rapport I/K moyen égal à 2.4.....	140
2.3. Episodes de poussières caractérisés par un rapport I/K moyen égal à 0.5.....	141
2.4. Episode de poussières caractérisé par un rapport I/K moyen égal à 1.6.....	144
2.4.1 Le pic du 7 au 10 février 1994.....	144
2.4.2. Le pic du 10 au 13 février 1994.....	145
2.5 Episode de poussières caractérisé par un rapport I/K proche de 1.....	146
2.6 Conclusion de l'étude des régions source des aérosols sahariens collectés en hiver à Sal .....	149
3. Etude de quelques cas correspondant à des échantillons collectés à la Barbade .....	150
3.1. Composition minéralogique des aérosols sahariens à la Barbade.....	150
3.2. Episode de poussières correspondant à une source déjà identifiée .....	153
3.3. Episodes de poussières caractérisés par un rapport I/K de l'ordre de 1 .....	155
3.3.1 Cas d'épisodes de poussières bien circonscrits dans le temps.....	155
a. Cas d'un épisode enregistré en octobre 1992 .....	155
b. Cas d'un épisode enregistré en avril 1993 .....	156
3.3.2. Cas d'un épisode de poussières associé à des apports continus .....	157
3.4 Conclusion de l'étude des sources des aérosols sahariens collectés à la Barbade .....	158
4. Cartographie et caractéristiques des sources des aérosols sahariens transportés au- dessus de l'océan Atlantique Tropical Nord .....	160

<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>164</b>
---------------------------------	------------

<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>169</b>
---	------------

<b>ANNEXE : LES MINERAUX ARGILEUX.....</b>	<b>183</b>
--	------------

**LISTE DES FIGURES**

**LISTE DES TABLEAUX**

## **INTRODUCTION GENERALE**

---



## INTRODUCTION GENERALE

Les oscillations climatiques du quaternaire récent entre période glaciaire et le dernier interglaciaire (holocène), période plus clémente que nous connaissons actuellement, sont marquées par des variations de nombreux facteurs environnementaux et en particulier par celles des composants gazeux (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>...) et particulaires de l'atmosphère.

La relation plus spécifique entre les poussières minérales et ces grandes fluctuations climatiques a pu être établie à partir de plusieurs types d'informations:

- les *archives glaciaires* en Antarctique et au Groenland montrant en particulier, pour ces hautes latitudes, une augmentation importante de leur contenu en poussières désertiques lors du dernier maximum glaciaire (-18 000 ans), augmentation d'un facteur 10 à 20 en Antarctique et 100 au Groenland (Petit *et al.*, 1981; Briat *et al.*, 1982; Gaudichet *et al.*, 1988; Thompson 1981). Des observations similaires ont d'ailleurs été faites à plus basse latitude dans quelques glaciers de zones tropicales (Thompson *et al.*, 1984).
- l'étude des *sédiments océaniques* ainsi que celle des *loess péri-désertiques* offrent une plus large couverture spatiale (par exemple Sarnthein et Koopman, 1980; Coude-Gaussen et Rognon, 1988). Cependant la relation directe des fluctuations climatiques avec celles des quantités déposées de poussières d'origine éolienne est plus difficile à établir, en particulier dans les sédiments. Cette relation se manifeste le plus souvent par une augmentation de dépôts enrichis en quartz et/ou dont la taille peut elle-même augmenter (par exemple Kolla *et al.*, 1979).

Les éléments qui auraient contribué à l'intensification de ces émissions de poussières minérales sont:

- l'aridité accrue en période glaciaire, conduisant à l'extension des régions arides préexistantes et par voie de conséquence à l'augmentation des surfaces de déflation (Sarnthein, 1978).
- la baisse du niveau des mers qui conduit à l'apparition de nouvelles zones potentielles de déflation en découvrant une partie des plateaux continentaux (de Angelis *et al.*, 1992; Grousset *et al.*, 1992a).
- le renforcement de la circulation atmosphérique conduisant à l'intensification des processus d'érosion éolienne (Petit *et al.*, 1981; Briat *et al.*, 1982).

Ces observations paléoclimatiques montrent que la production d'aérosols d'origine continentale est d'abord une conséquence des fluctuations à grande échelle des conditions climatiques, et pose généralement la question de l'action du climat sur les émissions d'aérosols.

Cette action se manifeste d'ailleurs aussi à petite échelle. Ainsi la productivité de ces sources est elle même le plus souvent contrôlée par les conditions climatiques imposées par le cycle des saisons, voire même par des variations climatiques de faible intensité mais agissant

sur des zones sensibles. Ainsi, par exemple, les concentrations en aérosols désertiques mesurées au-dessus de l'océan Atlantique ont été multipliées par un facteur 2 à 3 depuis les années 1970, années qui marquent le début de la sécheresse au Sahel (Prospero et Nees, 1986).

Corrélativement à l'influence du climat se pose la question de l'impact de ces aérosols sur le climat et en particulier celle de l'estimation de leurs effets sur le bilan radiatif terrestre.

D'une façon générale, les aérosols peuvent agir sur le bilan radiatif par deux voies:

- un effet direct par absorption ou diffusion des rayonnements solaires et telluriques. L'efficacité de cet effet dépend des propriétés optiques des aérosols, lesquelles sont imposées par leurs caractéristiques physico-chimiques et leurs quantités. Cet effet est très largement prédominant pour les sulfates et les aérosols minéraux naturels d'origine continentale.
- un effet indirect lié à la capacité pour ces aérosols à se comporter comme des noyaux de condensation nuageuse. Cet effet concerne essentiellement les particules de petites tailles et hydrophiles sur lesquelles les gouttelettes d'eau peuvent se condenser. Il est admis jusqu'à présent que la majorité de ces noyaux de condensation seraient constitués par des sulfates.

Des simulations récentes (Charlson *et al.*, 1992; Kiehl et Briegleb, 1993; Taylor et Penner, 1994) indiquent que le forçage radiatif induit par l'augmentation des émissions d'aérosols pourrait être du même ordre de grandeur, mais de sens opposé, que celui induit par les gaz à effet de serre. Ainsi en refroidissant l'atmosphère, les aérosols compenseraient en quelque sorte le réchauffement dû aux gaz à effet de serre.

Cependant de grandes incertitudes subsistent pour évaluer plus précisément le forçage radiatif lié aux aérosols. Ces estimations ne tiennent compte que des aérosols d'origine anthropique, principalement des sulfates, et, depuis peu, de celui des particules carbonées (Penner *et al.*, 1992; Liousse *et al.*, 1996). Or les aérosols anthropiques ne représentent que 10% de la masse totale des aérosols troposphériques émise chaque année dans la troposphère, masse totale qui est de l'ordre de 3000 millions de tonnes (Andreae, 1994). En fait 90% des émissions globales sont d'origine naturelle, parmi lesquelles 50 % sont principalement émises par les régions arides et semi-arides et en particulier par le Sahara (Andreae, 1994).

Ainsi, les modèles destinés à réaliser des prédictions climatiques par simulations numériques pourraient être améliorés par la prise en compte de cette composante très importante représentée par les aérosols désertiques. Cependant l'effet direct des poussières minérales naturelles est difficile à évaluer. En effet, il dépend de l'interaction des poussières désertiques avec le rayonnement solaire d'une part et du cycle des aérosols d'autre part, cycle qui est particulièrement complexe à reproduire:

- les modèles d'aérosols généralement utilisés sont très simplifiés et ne tiennent pas compte de la complexité des caractéristiques physico-chimiques des aérosols naturels dont dépendent leurs propriétés optiques. Par exemple, ces aérosols sont assimilés à des sphères dont la taille n'évolue pas au cours du transport; les mélanges externes de différents types d'aérosols sont pris en compte de façon additive; l'effet des mélanges internes est encore moins bien apprécié.

- contrairement aux gaz à effet de serre dont les temps de résidence dans l'atmosphère sont longs et la répartition homogène, les poussières désertiques ont des temps de résidence beaucoup plus courts et montrent une grande hétérogénéité dans leur distribution spatio-temporelle dans l'atmosphère. Celle-ci est fortement dépendante du cycle des aérosols et en particulier de la variabilité spatiale des zones sources. Ajoutons par ailleurs que la distribution spatiale des aérosols dans la troposphère est très hétérogène.

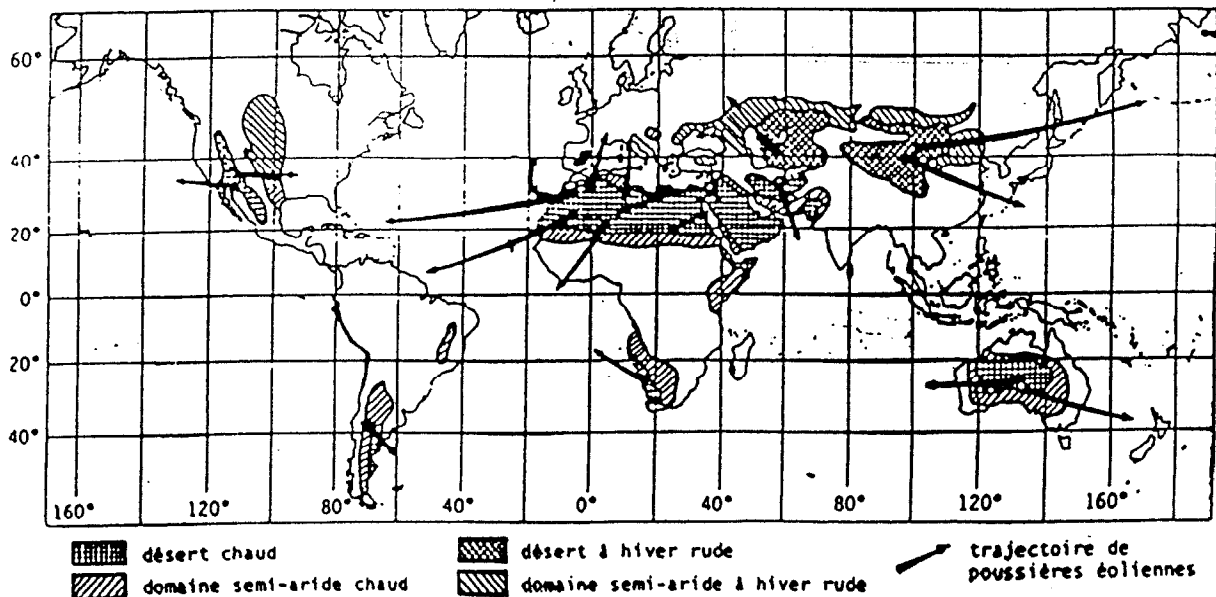
Les simulations du cycle des aérosols désertiques à l'échelle globale réalisées récemment (Joussaume, 1990, 1993; Genthon, 1992; Tegen et Fung, 1994) montrent des divergences fortes entre les simulations et les observations. Pour l'*actuel* par exemple, le déplacement saisonnier de l'axe de transport des nuages de poussières sahariennes n'est pas correctement reproduit. Les principales raisons avancées sont une mauvaise représentation de la répartition spatiale des sources (Joussaume, 1993) ou encore une sous estimation des flux d'émissions en région sahélienne induite par les activités humaines (Tegen et Fung, 1994). Pour le *dernier maximum glaciaire*, aucun de ces modèles ne permet de reproduire l'augmentation considérable, déjà mentionnée, des flux de dépôt de poussières enregistrées dans les archives glaciaires. Selon la plupart des auteurs (Joussaume, 1990, 1993; Genthon, 1992; Gaudichet *et al.*, 1992), ces disparités résulteraient essentiellement d'une mauvaise représentation spatiale des sources.

*Ainsi plus généralement, ces disparités entre simulations et observations proviendraient d'une représentation trop sommaire des émissions d'aérosols désertiques.*

Récemment le développement de modules physiques de production de poussières ont conduit à l'établissement d'une fonction source plus élaborée (Tegen et Fung, 1994; Marticorena et Bergametti, 1995) permettant de reproduire correctement les émissions annuelles de la partie occidentale du Sahara. De plus, ce module source développé par Marticorena et Bergametti prend en compte l'influence du climat sur l'intensité des émissions, augmentant ainsi le degré de sophistication de ces modules de production de poussières destinés à être, à terme, intégrés dans des modèles de transport à grande échelle.

Les principales sources des aérosols minéraux naturels d'origine crustale sont les régions désertiques subtropicales, depuis l'Afrique de l'ouest (Sahara) jusqu'à l'Asie centrale

(désert de Gobi), ainsi que les régions arides et semi-arides où les sols sont soumis à de forts vents à certaines périodes de l'année (figure 1).



**Figure 1:** Les régions sources majeures de poussières et leurs directions principales de transport (d'après Meigs, 1953; modifié par Coudé Gausson 1984)

Les taux de production annuels sont difficiles à estimer compte-tenu de la variabilité spatio-temporelle des émissions. Par exemple, les flux d'émissions globaux, estimés à partir des taux de sédimentation océanique ou encore des concentrations atmosphériques indiquent des valeurs comprises entre 500 et 5000 Mt/an (Junge, 1979; Schütz, 1980; Goudie, 1983; Pye, 1987). Les estimations déduites de simulations du cycle des aérosols minéraux à partir de modèles de circulation atmosphérique générale aboutissent aux mêmes ordres de grandeur (Genthon, 1992; Tegen et Fung, 1994).

Le Sahara est probablement la source la plus importante de poussières minérales dans l'atmosphère, (Schütz, 1980; Middleton, 1985). Bien que l'on dispose de peu de données, la production annuelle moyenne du Sahara est estimée à 700 Mt/an (d'Almeida, 1986; Marticorena et Bergametti, 1996). Il faut mentionner que ces estimations résultent de deux approches très différentes: d'Almeida (1986) s'appuie sur deux années d'observations de visibilité horizontale dans une dizaine de stations météorologiques situées au Sahara entre 10 et 20 °N; les estimations de Marticorena et Bergametti (1996) résultent de simulations à l'aide d'un modèle de production de poussières applicable à grande échelle (Marticorena et Bergametti, 1995).

Des variations des flux d'émissions de l'ordre de 12 % ont par ailleurs été relevées par d'Almeida (1986) pour les années 1981-82 ou encore par Marticorena et Bergametti (1996) à partir des simulations pour les années 1991-92. N'Doumé (1993) observe aussi une variabilité inter-annuelle des fréquences d'occurrence de poussières, sur la base de 8 années (1984-91) de données satellitaires dans l'infrarouge thermique. Il faut rappeler ici que l'imagerie satellitaire dans l'infrarouge permet de visualiser la présence des poussières au-dessus des continents, mais les taux de production ne peuvent en être déduits (Legrand, 1990; N'Doumé, 1993).

Ainsi, le Sahara étant considéré comme le plus grand pourvoyeur passé et actuel de poussières minérales de l'atmosphère, l'objectif principal de ce travail consistera à localiser les sources sahariennes produisant des aérosols dont le transport à grande distance s'effectue principalement sur l'océan Atlantique Tropical Nord.

Pour accéder à la localisation des sources sahariennes, des outils de reconstruction du transport des aérosols, associés à des traceurs de leurs sources sont nécessaires. Le degré de discrimination de ces traceurs est d'abord lié aux caractéristiques des sols dont les aérosols sont issus.

En région désertique, au Sahara en particulier, l'essentiel des zones de déflation correspond à des sols "nus" majoritairement constitués de silicates (argiles et quartz), parfois associés à des carbonates, des sulfates, voire même des sels.

La composition chimique élémentaire est le reflet de l'abondance des éléments présents dans les minéraux. Ainsi la fluctuation des rapports élémentaires comme par exemple, Si/Al, Fe/Al ou encore Fe/Ca, a été utilisée comme traceur d'origine des aérosols sahariens collectés en Méditerranée (Bergametti *et al.*, 1989; Tomadin et Lenaz, 1989) ou dans l'Atlantique (Coudé-Gaussen *et al.*, 1987).

Une autre possibilité pour différencier les régions sources des aérosols minéraux est l'utilisation de certains isotopes, comme ceux du strontium (Biscaye *et al.*, 1974), du néodyme (Frost *et al.*, 1986; Grousset *et al.*, 1988, 1989) ou encore du plomb (Maring *et al.*, 1987; Hamelin *et al.*, 1989). Par exemple, les rapports des isotopes du néodyme et du strontium ont permis de remonter aux différentes sources continentales de la composante éolienne des sédiments océaniques récents de l'Atlantique Nord (Biscaye *et al.*, 1974; Grousset *et al.*, 1988) ou encore à l'origine des dépôts éoliens des îles Canaries (Grousset *et al.*, 1992b).

Par ailleurs, la seule présence d'un minéral spécifique peut être reliée à une source. Ainsi au Sahara la présence de palygorskite est associée à des sources du Nord Sahara et utilisée comme traceur de ces sources, dans les sédiments et les aérosols (Coudé-Gaussen et Blanc, 1985; Coudé-Gaussen *et al.*, 1987) ou encore dans les archives glaciaires (De Angelis et Gaudichet, 1991)

La composition minéralogique globale des aérosols sahariens et en particulier leurs associations argileuses rendent compte de la diversité des provinces sédimentaires dont ils sont issus (Paquet *et al.*, 1984; Schütz et Sebert, 1987). Par ailleurs, de nombreuses études ont montré les similitudes de composition minéralogique entre les aérosols sahariens et les sédiments océaniques récents de l'Atlantique Nord (Chester *et al.*, 1972 ; Behairy *et al.*, 1975, Johnson, 1979, Chester, 1982; Chamley, 1988). En particulier, dans l'Atlantique Equatorial, Chester *et al.* (1972) ont montré que la composition minéralogique de la fraction argileuse des aérosols collectés entre 50 °N et 30 °S évoluait parallèlement à celle des sédiments océaniques sous-jacents. La composition de la fraction argileuse des aérosols reflète donc globalement les caractéristiques des régions continentales adjacentes : l'abondance de la kaolinite augmente vers les basses latitudes tandis que l'illite et la chlorite sont plus abondantes aux latitudes moyennes.

**Ainsi, nous avons considéré que la signature minéralogique et en particulier les paragenèses argileuses seraient un bon outil de traçage de sources des aérosols sahariens, au regard des autres traceurs précités, qui peuvent être assortis d'un certain nombre de facteurs limitants.**

Le *premier chapitre* décrit les connaissances actuelles sur les sources d'une part, et rappelle à partir des données de la littérature les principales caractéristiques physico-chimiques de ces aérosols d'autre part.

Le *deuxième chapitre* expose brièvement la stratégie et les outils mis en place pour répondre à notre objectif. Afin d'intégrer la climatologie du transport vers l'Atlantique Tropical Nord, nous avons choisi de coupler des outils météorologiques et de télédétection à une caractérisation minéralogique des aérosols. Ceci a conduit à un développement analytique important et original, qui fait l'objet du troisième chapitre.

Le *troisième chapitre* décrit successivement la préparation et l'analyse minéralogique par diffraction des rayons X des échantillons d'aérosols faiblement chargés et constitués en majorité d'argiles. Un traitement semi-quantitatif, appliqué aux diffractogrammes ainsi obtenus, conduit en particulier à établir la proportion relative des différentes phases argileuses préalablement identifiées.

Le *quatrième chapitre* présente les résultats des analyses minéralogiques obtenues sur des aérosols collectés à Sal (Iles du Cap Vert) et à la Barbade pendant 3 années consécutives (1992-93-94). L'exploitation de ces données est faite à la lumière des trajectoires de masse d'air et des images satellite infrarouge correspondant à ces événements afin d'en localiser leurs sources.

## **I - CONTEXTE DE L'ETUDE**

---

## I. LES SOURCES DES AEROSOLS SAHARIENS

### 1. Localisation géographique

Une compilation des connaissances relatives à la localisation des régions source des aérosols sahariens, réalisée par Legrand (1990) est présentée sur la figure 2.

En s'appuyant sur des données de visibilité horizontale, Bertrand *et al.* (1974) ont localisé deux sources majeures. La première, notée B1 sur la figure 2, couvre une large zone située au sud des massifs de l'Air et du Tibesti. La localisation de la seconde source mentionnée par ces auteurs est beaucoup moins précise : elle se situerait à l'ouest des massifs du Hoggar, depuis le sud de l'Algérie jusqu'au nord du Mali.

En utilisant des informations déduites d'une carte de dégradation des sols au Sahara, éditée par les Nations Unies, ou apportées par des observateurs permanents, d'Almeida (1986) a largement complété les travaux de Bertrand *et al.* (1974). D'Almeida définit ainsi quatre régions sources majeures, notées A1, A2, A3 et A4 sur la figure 2. La source A1 s'étend du Sahara Occidental (ex Sahara Espagnol) jusqu'à l'ouest de l'Algérie, en englobant le nord de la Mauritanie. La source A2 couvre une zone beaucoup plus petite située dans le triangle formé par les massifs de l'Adrar des Iforas, du Hoggar et de l'Air. La source A3 est localisée entre les massifs de l'Air et du Tibesti et couvre le nord du Niger et du Tchad ainsi que le sud de la Libye. Cette source A3 semble par ailleurs correspondre à la source B1 de Bertrand. Enfin, la quatrième source notée A4 se situe le long de la mer Rouge, du sud de l'Egypte jusqu'au nord du Soudan.

Le type d'approche utilisé pour la localisation de ces sources (notées B1, A1, A2, A3 et A4) comporte toujours l'inconvénient majeur d'être limité géographiquement, puisque les stations météorologiques ne couvrent pas l'intégralité du Sahara. D'Almeida précise d'ailleurs qu'il convient d'ajouter, à ces principales sources, un certain nombre de sources secondaires mais de productivité moins importante.

Ces sources, secondaires pour la plupart, se situent en particulier au nord du trentième parallèle. En étudiant les apports de poussières minérales en Méditerranée occidentale, Bergametti (1987) définit en effet deux sources supplémentaires, notées S1 et S2 sur la figure 2. La localisation de ces deux sources a été réalisée à partir de l'étude des situations météorologiques et des trajectoires de masses d'air, auxquelles Bergametti associe la composition élémentaire des poussières. La source S1 couvre l'est de l'Algérie, la Tunisie et l'ouest de la Libye. La source S2 se situe au Maroc et à l'ouest de l'Algérie. La contribution de



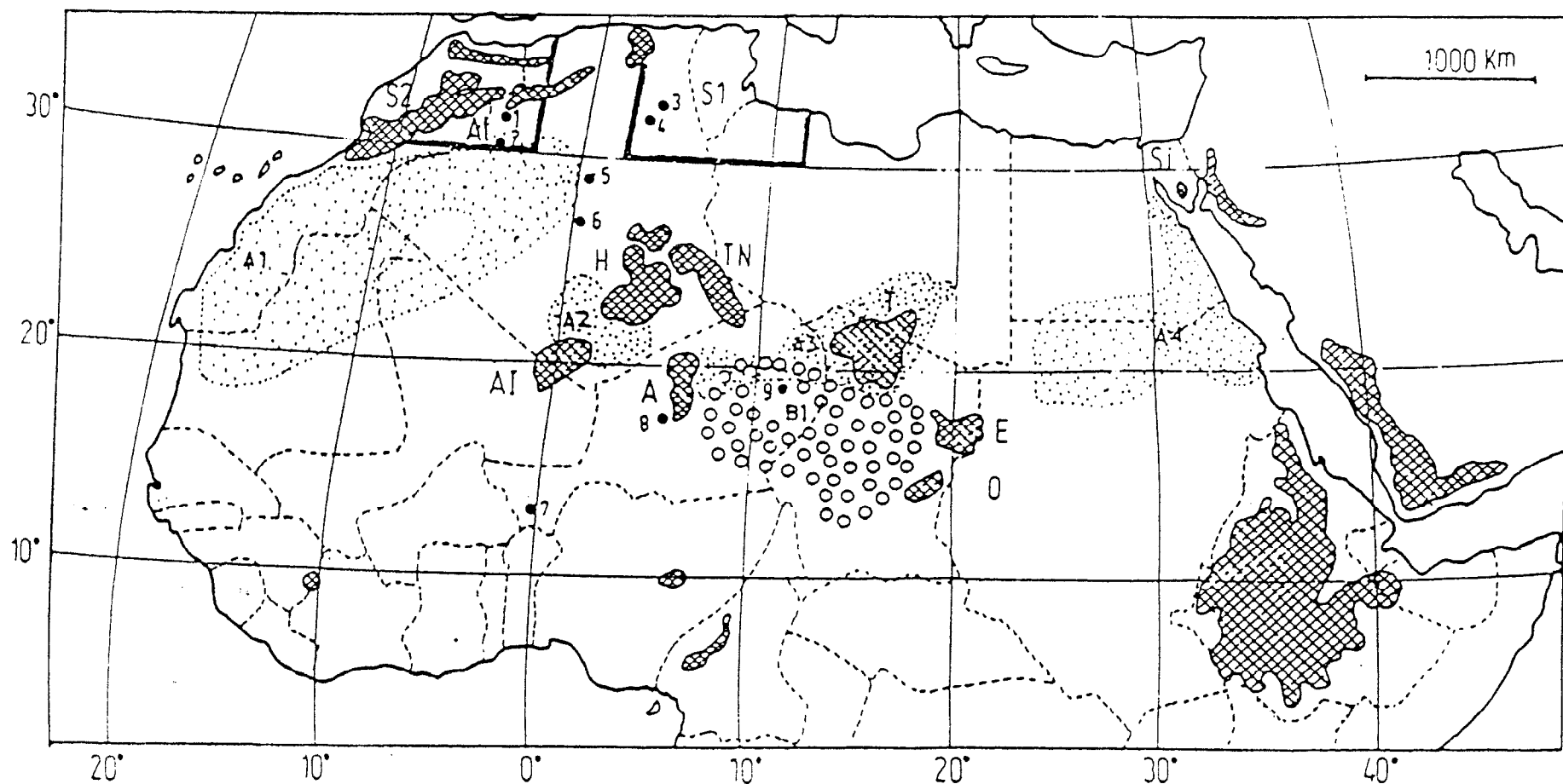


Figure 2 : Position des zones sources d'aérosols sahariens selon différents auteurs ; B1 (Bertrand et al., 1974) ; A1, A2, A3, A4 (d'Almeida, 1986) ; S1, S2 (Bergametti, 1987). Les principaux reliefs sont indiqués ; At : Atlas, H : Hoggar, TN : Tassili N'Ajjer, AI : Adrar des Iforas, A : Air, T : Tibesti, E : Ennedi, O : Ouadaï, Si : Sinaï (d'après Legrand, 1990).

cette source S2 aux poussières transportées vers l'Atlantique Nord a aussi été mise en évidence depuis les îles Canaries par Coudé-Gaussen *et al.* (1987).

La localisation géographique des principales sources (figure 2) a été récemment confirmée à l'échelle globale à l'aide de l'imagerie satellitaire dans l'infrarouge thermique (N'Doumé, 1993) : sur la période 1984-1991, ces régions ont en effet présenté les fréquences annuelles d'occurrence maximales de poussières.

Ces travaux montrent qu'il existe plusieurs régions sources au sein de l'aire saharienne, bien que, comme l'indique leur étendue spatiale (figure 2), leur localisation géographique reste imprécise. Il faut mentionner par ailleurs que l'activité de ces différentes sources présente des variations au cours de l'année. Mais il reste à savoir à quel moment ces sources sont actives, dans quelles directions les poussières sont transportées et à y associer des caractéristiques physico-chimiques.

## 2. Saisonnalité des régions source

La difficulté ici est de comparer les fréquences d'émissions déduites d'observations au sol, et celles déduites d'observations satellitaires qui intègrent toute la colonne d'air.

Citons les travaux de Dubief (1953), basés sur des mesures mensuelles du nombre de jours de vents de sable, mesurés dans différentes stations météorologiques entre 1925 et 1950. Ces travaux montrent que les fréquences mensuelles les plus élevées ont lieu entre les mois de février et septembre, avec des maximums en mars et juillet. Il faut toutefois préciser que ces données n'intègrent aucune donnée pour les latitudes inférieures à 20 °N.

Des informations pour les latitudes inférieures à 20 °N nous sont données par Middleton (1985) : sur la base de 29 années d'observations (1949-77) à Nouakchott (18°07' N, 15°56' O, Mauritanie), cet auteur rapporte que les tempêtes de poussières sont plus fréquentes entre les mois de janvier et mai. Par ailleurs, à partir de données de visibilité au sol relevées dans différentes stations météorologiques entre 10 et 20 °N, d'Almeida (1986) observe un cycle saisonnier avec des maxima au printemps (mars), bien que les émissions restent relativement intenses en été.

La télédétection est un outil bien adapté pour estimer la variabilité des phénomènes naturels à l'échelle globale. La figure 3, extraite de N'Doumé (1993), présente les

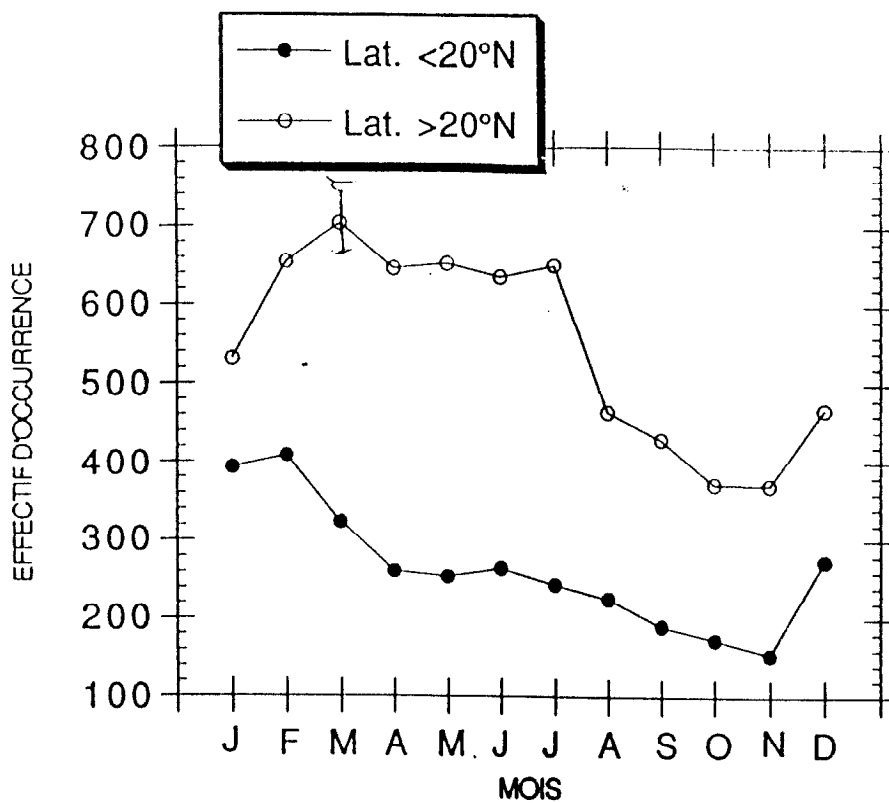


Figure 3 : Fréquences mensuelles d'occurrence de la poussière au Sahara, sur les régions situées au sud et au nord de 20 °N (d'après N'Doumé, 1993).

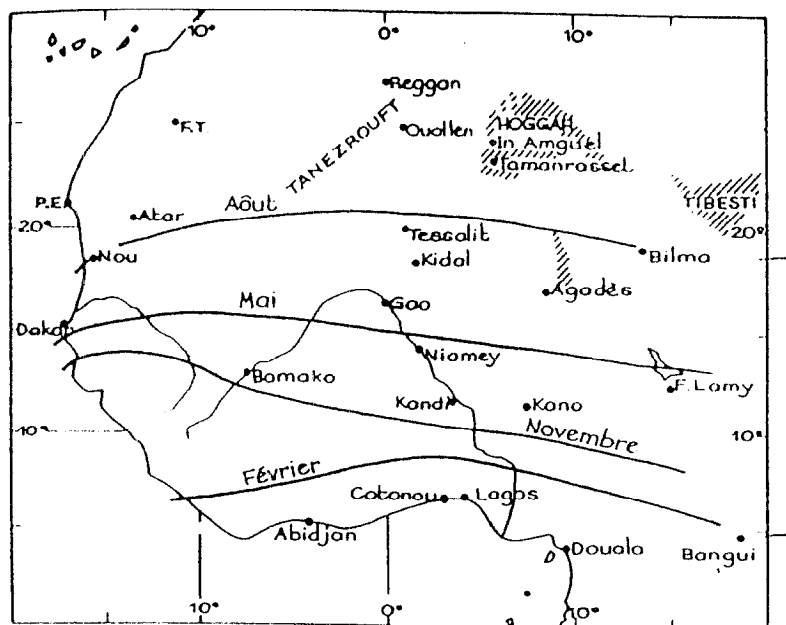


Figure 4 : Position moyenne du Front InterTropical (F.I.T.) en février, août et novembre (d'après Detwiller, 1965).

moyennes mensuelles d'occurrence de poussières déduites du traitement des données satellitaires dans l'infrarouge pour la période 1984-91. Les zones situées au nord de 20 °N présentent des maxima pour les mois de février à juillet. Par contre, pour les zones situées à une latitude inférieure à 20 °N, les fréquences de poussières ne sont maximales qu'en hiver (décembre à février) ; en été, cette région, englobant le Sahel, est quasiment à l'abri des poussières.

En résumé, il apparaît que la plupart des zones émettrices montrent des fréquences maximales au printemps et en été, en dehors du Sahel où les fréquences sont maximales en hiver.

Cette variabilité est liée à la position du front intertropical (FIT), associé à la zone intertropicale de convergence (ITCZ en anglais). D'une façon générale, le FIT représente la limite entre l'air continental saharien (harmattan), très sec et chaud, et l'air équatorial d'origine océanique, très humide (mousson). Il marque ainsi la limite méridionale d'extension des poussières sahariennes, les zones situées au sud du FIT étant le siège d'une intense convection nuageuse et de pluies abondantes.

En relation avec le déplacement saisonnier du mouvement apparent du soleil, le FIT subit un déplacement latitudinal périodique. La figure 4, extraite de Detwiller (1965), présente sa position moyenne pour différents mois de l'année. En hiver (février), le FIT occupe sa position la plus au sud (5-8 °N) et longe le Golfe de Guinée. La production de poussières concerne donc toute l'Afrique de l'ouest. Au cours du printemps, le FIT effectue un déplacement vers le nord, jusqu'à atteindre sa position la plus septentrionale (19-20 °N) au mois d'août. La production de poussières est alors limitée aux sources situées à des latitudes supérieures à 20 °N, et ne concerne donc plus les zones sahéliennes.

Finalement, à faible échelle de temps, les variabilités spatiales et temporelles des zones source au Sahara sont deux paramètres étroitement liés aux conditions météorologiques, en particulier à la position du FIT. Or la migration saisonnière du FIT dépend principalement de la position de la zone de basses pressions tropicales (ITCZ), qui contrôle alors principalement la direction générale du transport des aérosols.

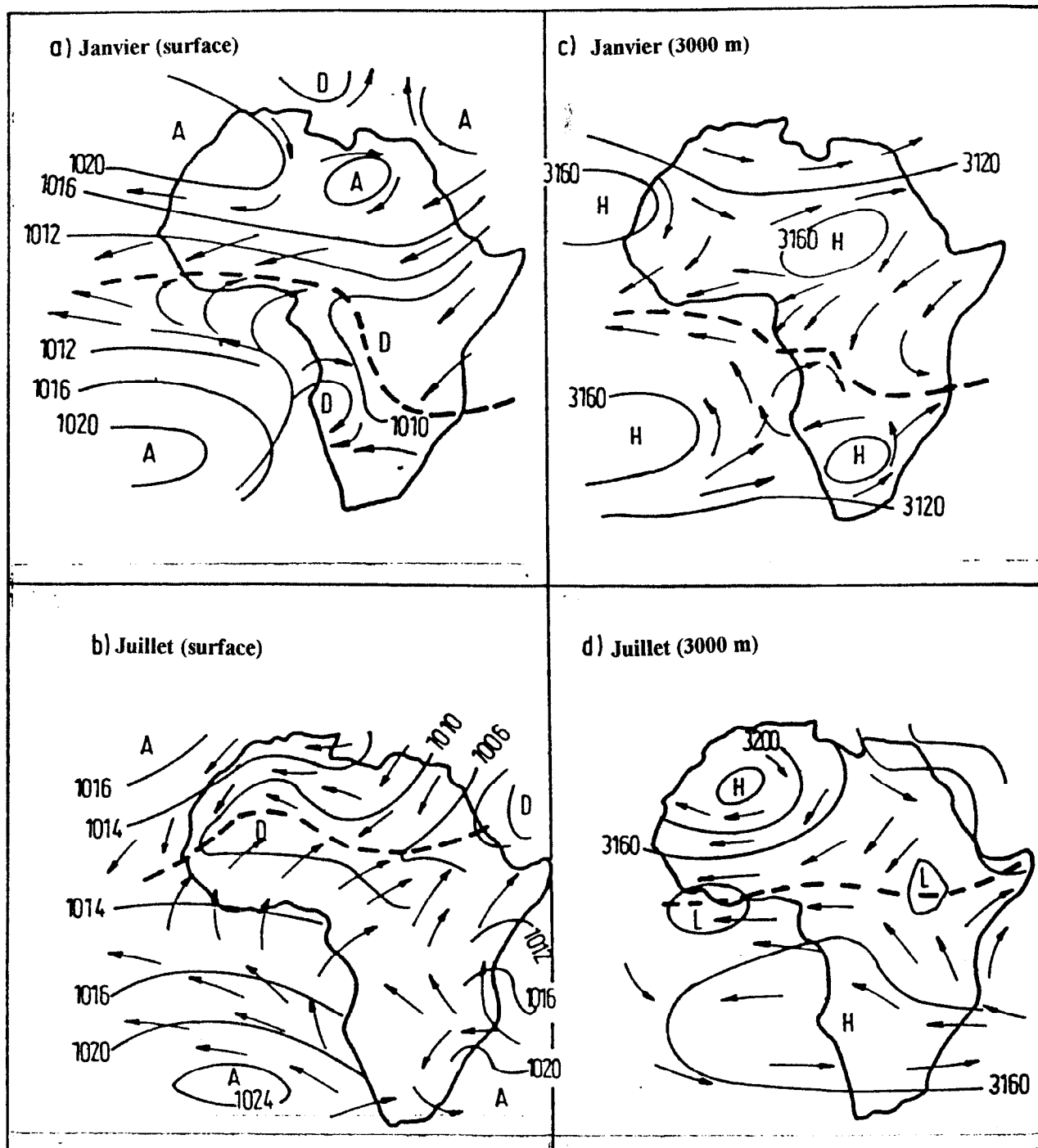


Figure 5 : Champs des pressions (en mb) et régimes des vents sur l'Afrique ; en surface (a Janvier ; b Juillet) ; à environ 3000 m d'altitude (niveau 700 mb) (c Janvier, d Juillet) ; la position de FIT est indiquée en trait pointillé (d'après Dhonneur, 1974).

## II. DIRECTIONS DU TRANSPORT DES AEROSOLS SAHARIENS

Le transport des aérosols sahariens est essentiellement contrôlé par les conditions météorologiques régnant sur le Sahara et ses régions limitrophes. Deux systèmes ont une importance particulière: la zone de basses pressions intertropicale, qui est une zone de convergence et à laquelle est associé le front intertropical (FIT), et le système de hautes pressions tropicales, dont l'élément le plus important est l'anticyclone des Açores.

La figure 5, extraite de Dhonneur (1974), d'après l'Atlas de Thompson (1965), présente les champs de pression et les régimes de vent au-dessus de l'Afrique pour les mois de janvier (a et c) et juillet (b et d). La partie gauche de la figure est relative aux paramètres de la surface, tandis que la partie droite est relative à ceux régnant à 700 mb, ce qui équivaut à une altitude de l'ordre de 3000 mètres. La position du FIT, dont nous avons déjà mentionné qu'elle indiquait la limite entre les masses d'air continentales et chaudes (harmattan) et les masses d'air océaniques et humides (mousson), est représentée en traits pointillés sur la figure 5.

*En janvier* (figure 5a, 5c), alors que le FIT occupe sa position la plus méridionale, les vents de secteur Nord-Est (harmattan) occupent la totalité de l'Afrique du Nord en surface. En altitude, ces vents de secteur Nord-Est sont remplacés par un vent de secteur Ouest sur l'Afrique du Nord. Or, à cette période de l'année, le transport des poussières est gouverné par la structure des vents dans les basses couches de l'atmosphère (Bertrand *et al*, 1974) :

Le transport vers le sud, entre 1 et 3 km d'altitude, concerne donc toutes les régions source, bien que la contribution de la source A3 (figure 2) soit prédominante (par exemple, Dubief, 1979; Kalu, 1979; d'Almeida, 1986). Lorsqu'elle rencontre le FIT, la couche d'harmattan, plus chaude, est soulevée au-dessus de la couche de mousson, peu épaisse dans sa partie septentrionale. L'extension des poussières vers le Golfe de Guinée est rapidement limitée par les fortes précipitations associées à l'ITCZ.

A cette saison, le transport a aussi lieu depuis des sources plus occidentales dans une direction sud-sud-ouest vers la Mauritanie et le Sénégal. Les poussières atteignent la côte Africaine à la latitude de la Guinée, où la couche d'harmattan est soulevée au-dessus des alizés. Les nuages de poussières sont alors transportés, en altitude, au-dessus de l'Atlantique et peuvent atteindre le continent sud américain.

*En juillet* (figure 5b, 5d), le FIT effectue un important déplacement vers le nord, jusqu'à atteindre une position proche de 20 °N au mois d'août, tandis que les hautes pressions se décalent vers l'Europe, tout en s'affaiblissant :

Les transports vers le sud, même s'ils subsistent encore, sont extrêmement limités, compte-tenu de la position septentrionale de l'ITCZ. Bien que les sources de basses latitudes

n'en soient pas pour autant totalement désactivées, l'Afrique subsaharienne est alors exempte de poussières.

Les transports vers l'ouest depuis les sources occidentales ont toujours lieu, mais plus au nord, les poussières atteignant le littoral entre 15 °N et 25 °N, à la latitude de la Mauritanie. Aussi, par le même mécanisme qu'en hiver, les flux d'harmattan surmontent les alizés marins, et les nuages de poussières atteignent alors les Antilles (par exemple, Prospero *et al.*, 1970).

De plus, *au printemps*, le transport des poussières peut avoir lieu épisodiquement vers le nord et le nord-est (Schütz, 1980; d'Almeida, 1986). Ce transport, régulé par les champs de pression et les vents régnant sur le nord du continent africain et la Méditerranée, est le plus souvent associé à des descentes de masses d'air polaire, soit le long des côtes Atlantique, soit sur l'intérieur du continent européen (Prodi et Frea, 1979; Ganor et Mamame, 1982; Bergametti, 1987). Les sources les plus septentrionales, Maroc, nord Algérie, ainsi que la Libye et l'Egypte sont le plus souvent concernées par cette direction de transport. Un exemple récent de ce transport est donné par Franzen *et al.* (1994) qui ont observé des neiges "orangées" dans les Alpes en mars 1991, à la suite d'une tempête de sable en Afrique du Nord. Les trajectoires de masses d'air indiquent l'Algérie et la Tunisie comme source potentielle. Des sources plus occidentales peuvent néanmoins contribuer à la production d'aérosols transportés en direction de l'est et du nord est (Bergametti, 1987; Schwikowski *et al.*, 1995).

Nous venons de voir que les vents de surface et d'altitude permettent de rendre compte des directions de transport des poussières sahariennes à l'intérieur comme à l'extérieur de l'aire saharienne. Il ressort de ces études que les transports vers le sud et vers l'ouest prédominent tout au long de l'année, et sont, de plus, associés à des transports à longue distance.

En effet, d'après les estimations de d'Almeida (1986), environ 150 Mt/an d'aérosols sahariens sont transportés vers l'ouest. Cette valeur est proche des 220 Mt/an estimés par Duce et Tindale (1991) à partir des concentrations atmosphériques en aérosols minéraux. De même, en s'appuyant sur des données d'épaisseur optique au-dessus de l'océan Atlantique Nord, Swap *et al.* (1996) estiment que les quantités d'aérosols transportés vers l'ouest sont de l'ordre de 140 Mt/an pour les années 1989-90. Par contre, les émissions sahariennes vers le sud ne représenteraient qu'environ 5 Mt/an (d'Almeida, 1986). Cette faible contribution est confirmée par Duce et Tindale (1991), qui l'estiment à 24 Mt/an.

*Ces données montrent finalement que le transport au-dessus de l'Atlantique Nord Tropical est prédominant, en raison à la fois des quantités d'aérosol minéral transportées et de sa continuité tout au long de l'année.*

### III. TRANSPORT DES AEROSOLS SAHARIENS AU-DESSUS DE L'OCEAN ATLANTIQUE

Tout comme les sources et les transports continentaux dont nous venons de parler, le transport trans-Atlantique des aérosols sahariens est soumis à une variabilité saisonnière fortement marquée. Cette saisonnalité dépend essentiellement de la circulation atmosphérique générale, en relation avec les conditions météorologiques précédemment présentées (évolution latitudinale de la position de l'ITCZ en particulier). Cependant, cette variabilité saisonnière concerne aussi bien la latitude que l'altitude du transport.

#### 1. Direction générale du transport trans-Atlantique

La variation latitudinale de la direction générale du transport, illustrée sur la figure 6 (extraite de Schütz, 1980), est directement liée au déplacement saisonnier de la zone de convergence inter-tropicale (ITCZ). En hiver, alors que l'ITCZ occupe sa position la plus méridionale, les nuages de poussières s'étendent entre 5 et 15 °N et atteignent alors les côtes du continent sud-américain. Par contre, en été, on observe un déplacement d'environ 8° vers le nord, en relation avec la migration saisonnière de l'ITCZ qui occupe sa position la plus septentrionale en juillet-août. Le transport des aérosols a alors lieu entre 15 et 25 °N, et les poussières sont observées aux Antilles.

Cette variation latitudinale de la direction générale du transport a été confirmée par des mesures de concentrations en aérosols minéraux, réalisées en continu et pendant plusieurs années. Citons en particulier les stations installées par Prospero et ses collaborateurs (Prospero et Nees, 1977; Prospero *et al.*, 1981) respectivement à Cayenne (Guyane française, 4°50' N, 52°22' W) et à la Barbade (Antilles, 13°10' N, 59°30' W). Les maximums de concentration (15-18 µg/m<sup>3</sup>) sont ainsi observés en été (entre les mois de juin et août) à la Barbade (figure 7a). En hiver, les concentrations y sont 10 à 100 fois plus faibles (Prospero et Nees, 1977). A l'inverse, c'est en mars-avril que les concentrations en aérosols minéraux sont maximales à Cayenne (figure 7b) (Prospero *et al.*, 1981). De plus, les concentrations les plus fortes (23-29 µg/m<sup>3</sup>) y sont sensiblement plus élevées qu'à la Barbade.



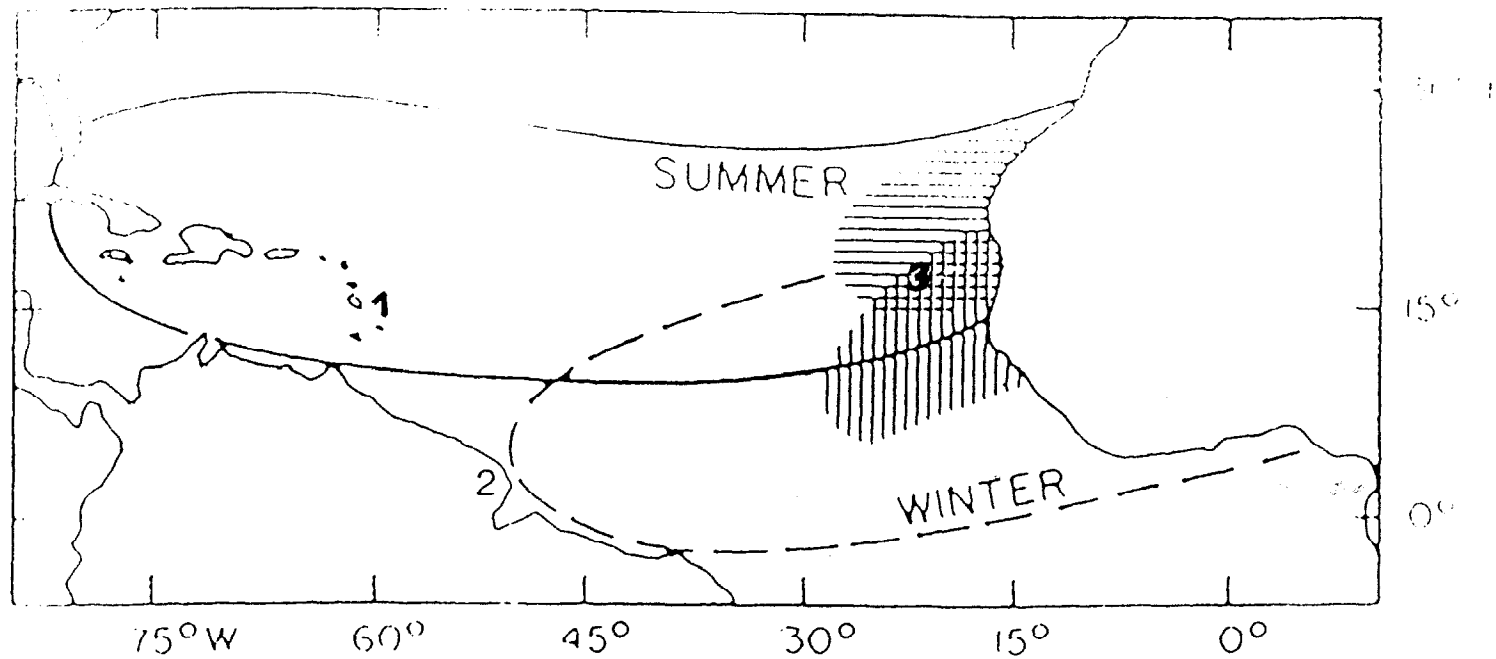


Figure 6 : Extension spatiale des poussières sahariennes et régions de retombées au dessus de l'océan Atlantique Tropical Nord en hiver et en été (d'après, Schütz, 1980). Les stations de suivis des concentrations sont indiquées; 1: Ile de la Barbade, 2: Cayenne, 3: Ile de Sal (Cap-Vert)

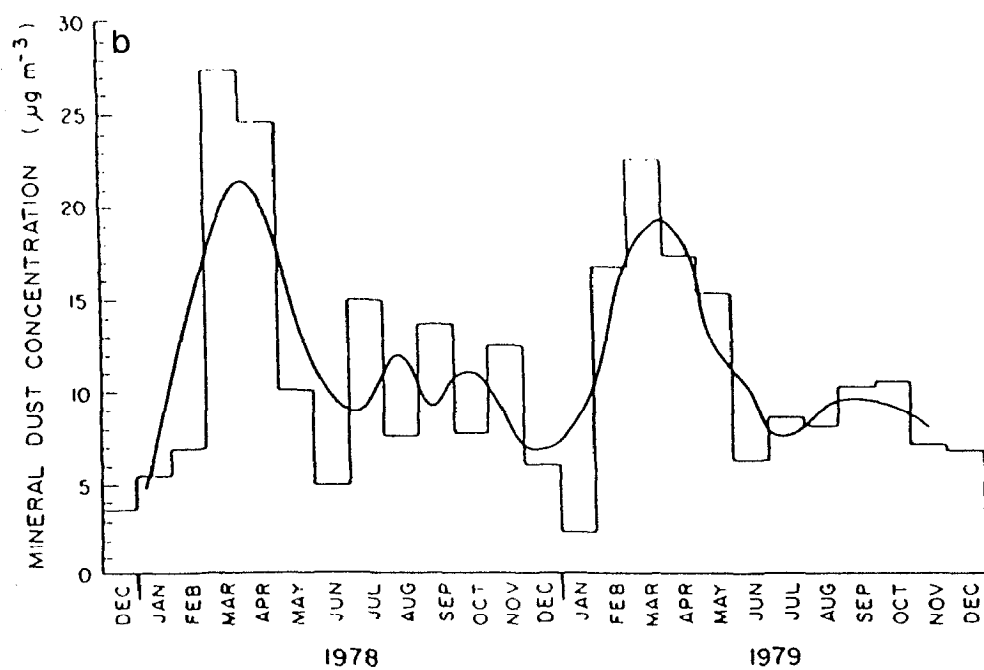
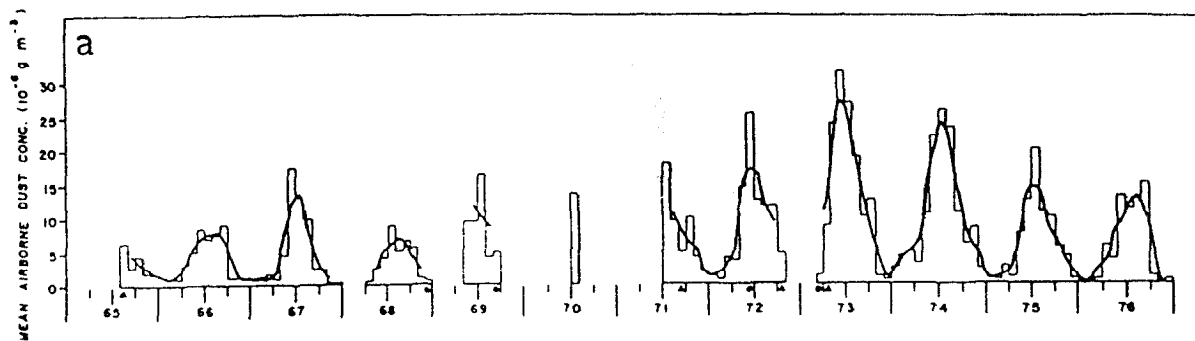


Figure 7 : Moyennes (arithmétiques) mensuelles de la concentration en poussières minérales à (a) la Barbade, Antilles (selon Prospero et Nees, 1977): les maxima correspondent aux périodes estivales ; (b) à Cayenne, Guyane Française (selon Prospero et al., 1981) ; la courbe indique la moyenne glissante sur trois mois.

Le transport des poussières sahariennes au-dessus de l'océan Atlantique s'effectue donc avec un cycle saisonnier présentant des maxima en été à la Barbade, ce qui est en bon accord avec les données concernant l'océan Atlantique oriental. Par exemple, les mesures photométriques de turbidité à Sal (îles du Cap-Vert, 16°45' N, 22°57' W) effectuées par Jaenicke et Schütz (1978) entre les mois d'août 1973 et mai 1975, indiquent effectivement un cycle annuel présentant des maxima en été, de juin à septembre (figure 8a). Pourtant, les mesures de concentration en aérosols minéraux, effectuées au sol par Chiapello *et al.* (1995) sur ce même site de Sal montrent, pour la période 1992-94, que le cycle annuel des apports sahariens a présenté des maxima en hiver, et plus précisément entre les mois de décembre et mars (figure 8b).

Pour expliquer ces observations contradictoires, il faut tenir compte des différents types de mesures utilisées dans ces deux études. En effet, les mesures de turbidité réalisées par Jaenicke et Schütz (1978) intègrent le contenu atmosphérique de la totalité de la colonne d'air. Elles dépendent donc non seulement de la concentration en poussières mais aussi de l'épaisseur de la couche de poussières. A l'inverse, les mesures de concentration en aérosols minéraux effectuées au sol par Chiapello *et al.* (1995) ne sont représentatives que des basses couches de l'atmosphère.

*En résumé, le transport au-dessus de l'océan Atlantique est soumis non seulement à une variation latitudinale mais aussi à une variabilité de la hauteur et/ou de l'épaisseur de la couche d'aérosols. Ces deux paramètres contrôlant a priori l'importance du transport à longue distance.*

## **2 Altitudes de transport des aérosols sahariens**

Rappelons qu'au nord de l'Afrique, la structure verticale de l'atmosphère varie suivant la saison (Dubief, 1979) : en hiver, de forts vents de secteur Ouest prédominent à partir de 1000 mètres au-dessus du sol ; en été, la situation est inversée, et ce sont des vents de secteur Est qui prédominent à toutes les altitudes, jusqu'à une latitude de 25-30 °N. Entre 700 et 500 mb, ces vents forts représentent ce que l'on appelle communément l'"African Easterly Jet".

Cette structure verticale de l'atmosphère est aussi observée au-dessus de l'océan Atlantique Tropical Nord, dans sa partie orientale. Les profils verticaux de direction de vent, déduits de radiosondages aux îles du Cap-Vert (par exemple, Chiapello *et al.*, 1995), indiquent effectivement que les vents de secteur Est sont présents jusqu'à environ 10 km d'altitude en été. Par contre, ils sont limités à des altitudes comprises entre 2 et 3 km en

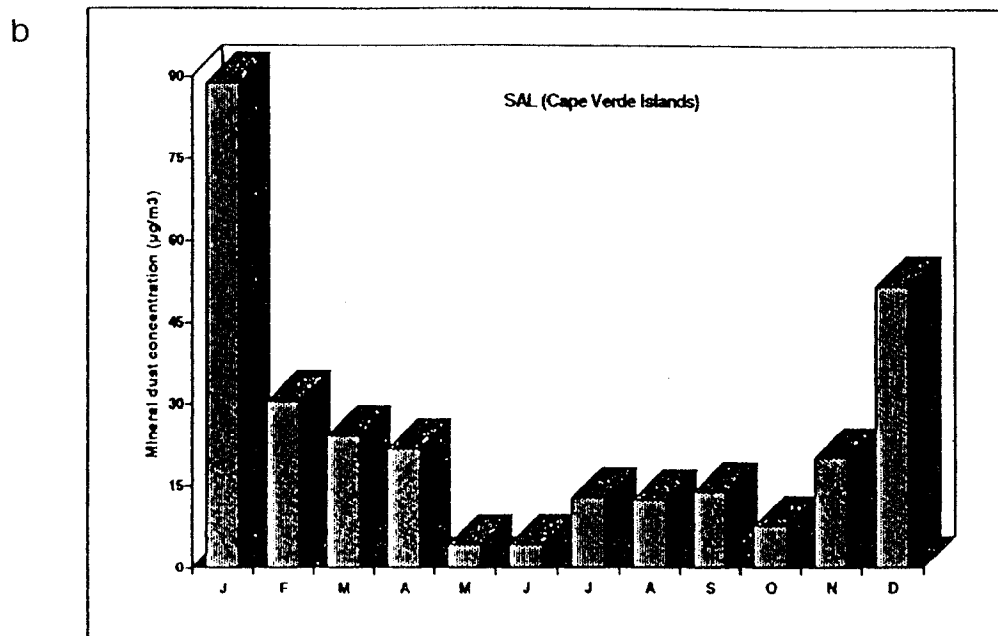
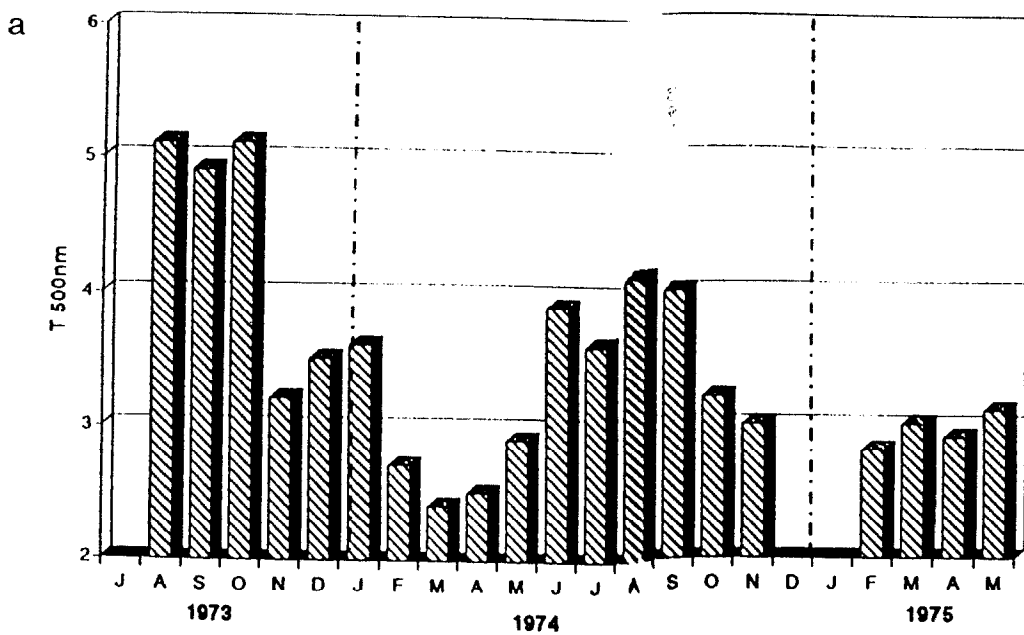


Figure 8 : (a) Moyennes mensuelles de la turbidité mesurée à 500 nm, pour les années 1973-1975, aux îles du Cap-Vert (Sal) (d'après Jaenicke et Schütz, 1978) et (b) moyennes mensuelles (arithmétiques) de la concentration en poussières minérales aux îles du Cap-Vert (Sal), pour les années 1992-1994 (d'après, Chiapello et al., 1995).

hiver; au delà, ce sont les vents d'ouest qui prédominent. Pour les altitudes inférieures à 1000 mètres, les vents sont de secteur Est en hiver mais Nord-Est en été : ils correspondent à la couche des alizés (vents d'origine océanique), dont le sommet est marqué par une couche d'inversion à une altitude maximale d'environ 1 km.

Cette variabilité des vents en altitude, dominée par des vents d'Est en été et d'Ouest en hiver est responsable du transport à longue distance :

- *en été*, les masses d'air continental et chargées en poussières sahariennes qui émergent du continent africain sont chaudes et sèches. Elles surmontent alors les masses d'air de secteur Nord et donc océanique, qui sont humides et relativement plus froides. Les vents d'est régnant alors en altitude, et persistant sur la totalité de l'océan Atlantique Nord, permettent le transport des poussières sahariennes jusqu'aux côtes américaines.

Du fait de la présence des alizés marins d'Est sur tout l'Atlantique, les poussières sahariennes restent en altitude, confinées dans une couche d'air appelée "Saharan Air Layer" (Prospero et Carlson, 1972). La base de cette couche d'air saharien correspond à la couche d'inversion des alizés, située vers 1 à 1.5 km. Sa limite supérieure est plus variable, dépendant notamment de l'épaisseur initiale du nuage de poussières. Elle peut néanmoins atteindre des altitudes de l'ordre de 6 km au niveau de la côte africaine. Au cours du transport au-dessus de l'océan Atlantique, la couche d'aérosols sahariens diminue en épaisseur, en même temps qu'elle s'élargit.

Ce transport à haute altitude en été, au-dessus de la couche des alizés, a été confirmé lors de prélèvements aéroportés dans la région de la Barbade, au cours de la campagne Bomex (Barbados Oceanographic and Meteorological Experiment) (Prospero et Carlson, 1972). Les profils verticaux alors obtenus (figure 9) montrent que les concentrations en aérosols minéraux sont maximales entre 2 et 3 km d'altitude, donc au-dessus de la couche des alizés.

- *en hiver*, l'existence d'un jet d'ouest au-dessus de 3000 mètres (700 mb) interdit le transport au-dessus de l'océan Atlantique des aérosols sahariens à haute altitude. Nous avons vu cependant que les concentrations en poussières mesurées aux îles du Cap-Vert (voir figure 8b) sont maximales entre les mois de décembre et février (Chiapello *et al.*, 1995). De même, les visibilités horizontales mesurées à l'aéroport de Sal (îles du Cap-Vert), et qui sont représentatives du contenu en poussières dans les basses couches de l'atmosphère, présentent une évolution saisonnière similaire: par exemple, pour la période 1951-1960 (Jaenicke et Schütz, 1978), 45 % des visibilités horizontales inférieures à 8 km (traduisant des concentrations importantes en poussières) ont été observées entre les mois de décembre et mars. Entre les mois de juin et août, la fréquence des visibilités inférieures à 8 km est de moins de 10 %.

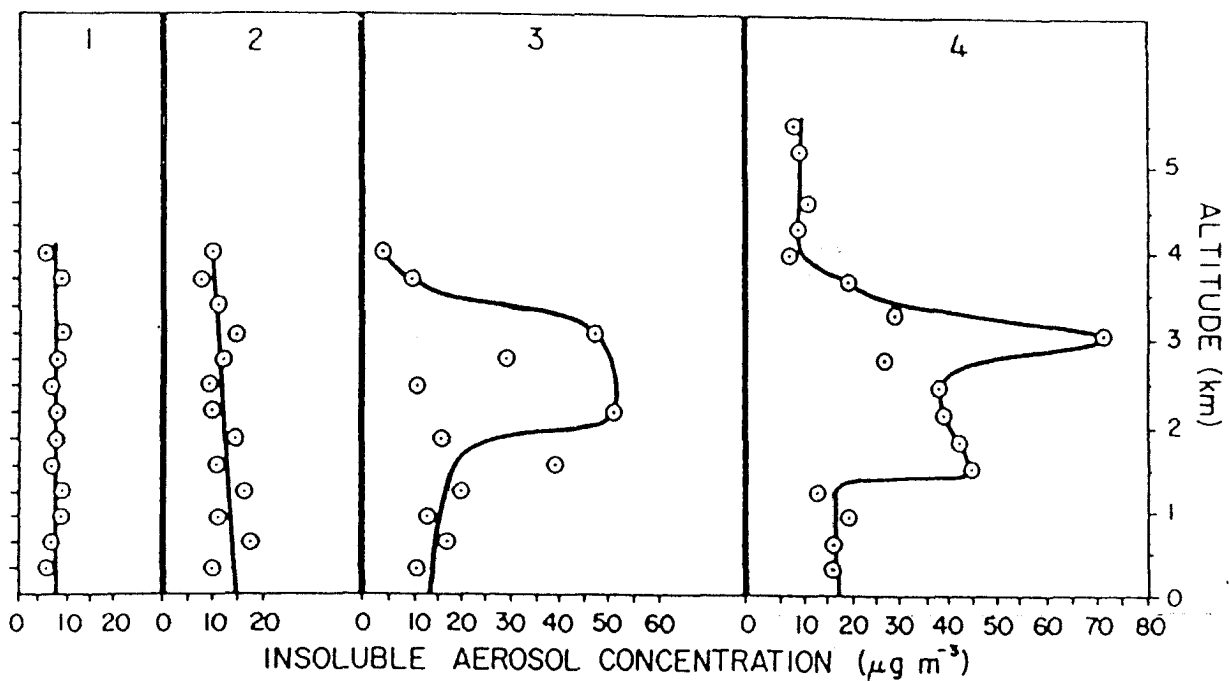


Figure 9 : Distribution verticale de la teneur en aérosols dans l'atmosphère entre 0 et environ 6 km, déduite de mesures réalisées à la Barbade en été lors de la campagne B.O.M.E.X.. Les périodes 1 et 2 correspondent à des périodes claires tandis que les périodes 3 et 4 sont caractérisées par des niveaux de poussières très élevés. D'après, Prospero et Carlson (1972).

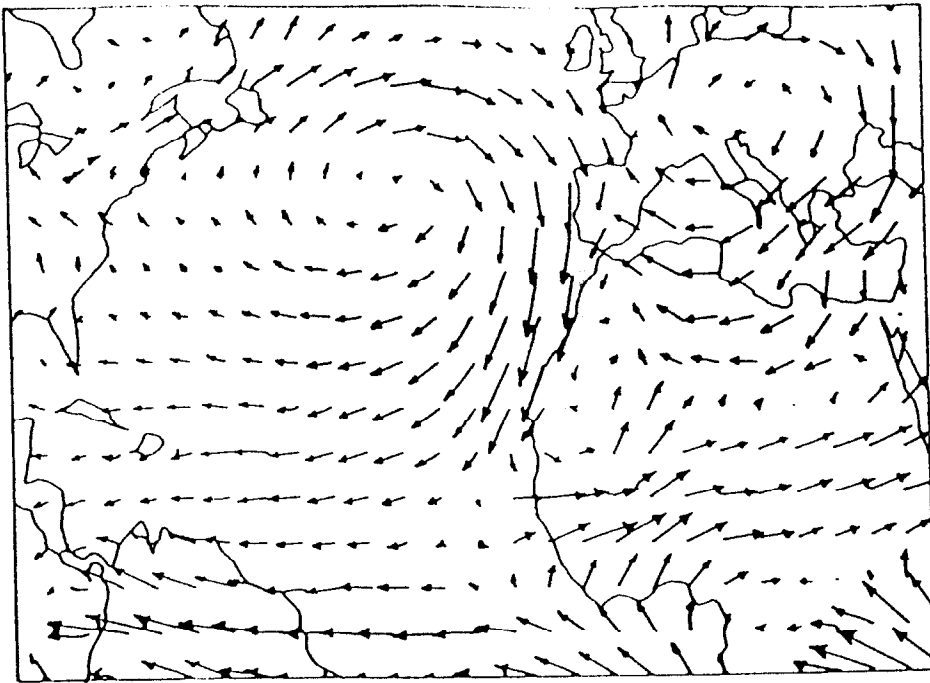
Aussi, le cycle annuel observé au Cap-Vert, avec des maxima en hiver, ne peut résulter que d'un transport dans les basses couches de l'atmosphère. Il s'effectue à l'intérieur de la couche des alizés (Chiapello *et al.*, 1995). On observe en effet un déplacement saisonnier des champs de vents horizontaux dans la couche 0-400 mètres (figure 10), en relation avec le mouvement saisonnier de l'anticyclone des Açores : en été, les alizés sont de secteur Nord Nord-Est et ne peuvent donc pas jouer le rôle d'agent de transport des poussières sahariennes ; en hiver, leur origine continentale autorise au contraire de tels transports.

Par conséquent, le transport transatlantique ne se restreint pas à un transport à longue distance et à haute altitude : pour rendre compte des fortes concentrations en aérosols minéraux mesurées dans l'Atlantique Nord Oriental (îles du Cap-Vert), il faut faire intervenir un transport dans les basses couches de l'atmosphère, qui n'a lieu qu'en hiver.

Pour résumer, le cycle annuel du transport à longue distance des aérosols sahariens au-dessus de l'Atlantique est contrôlé par le déplacement latitudinal de la Zone Inter-Tropicale de Convergence (ITCZ). *En été*, le transport depuis le continent africain a généralement lieu à *haute altitude* (2-3 à 5-7 km) et à des latitudes comprises entre 15 et 25 °N. Les poussières, transportées dans une couche appelée "Saharan Air Layer", atteignent alors *les Antilles*, où les concentrations en aérosols, à la Barbade par exemple, sont maximales entre les mois de mai et juillet. *En hiver*, ce transport se fait à des latitudes plus méridionales, *entre 5 et 15 °N*, et est limité à des *altitudes inférieures à 3 km*. Cela se traduit par des apports maximum en mars à Cayenne (Guyane française). *Il existe un transport additionnel en hiver, qui a lieu dans la couche des alizés*, et conduit à des *apports maximums à Sal (îles du Cap-Vert) entre les mois de décembre et mars*. Ce transport dans les basses couches de l'atmosphère ne concerne probablement que l'océan Atlantique Nord Oriental, compte tenu des phénomènes de sédimentation qui limitent alors le transport à longue distance.

Nous avons vu, au travers des deux premières parties de ce chapitre, d'une part, qu'il existait plusieurs zones de production des aérosols et, d'autre part, que les aérosols sahariens pouvaient être transportés dans différentes directions, le transport vers l'océan Atlantique Nord étant majoritaire. Regardons maintenant que sont ces aérosols sahariens (taille, composition minéralogique), et comment leurs caractéristiques physico-chimiques évoluent au cours du transport à longue distance.

a



b

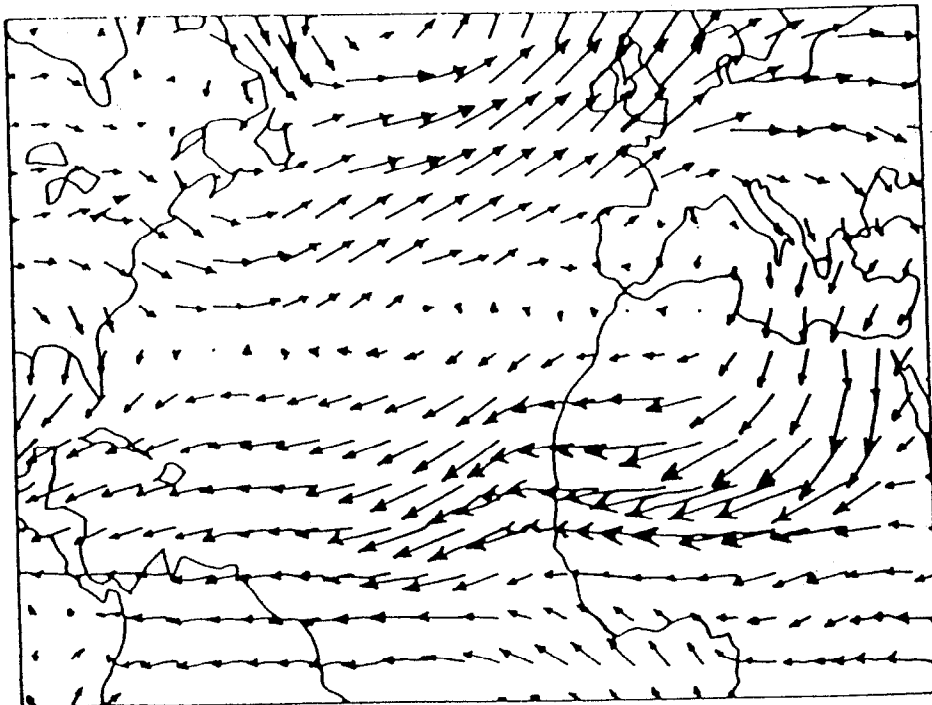


Figure 10 : Champs de vents horizontaux climatologiques dans la couche 0-400 m au dessus de l'Atlantique Tropical Nord pour les mois de juillet (a) et janvier (b). D'après M.S. Foreman-Fowler. *GISS GMC diagnostics, monthly averages of winds for the 9 layers and geopotential heights at 700, 500 and 200 mb. Internal Report. Harvard University. April 1992.* (Extrait de Chiapello *et al.*, 1995).



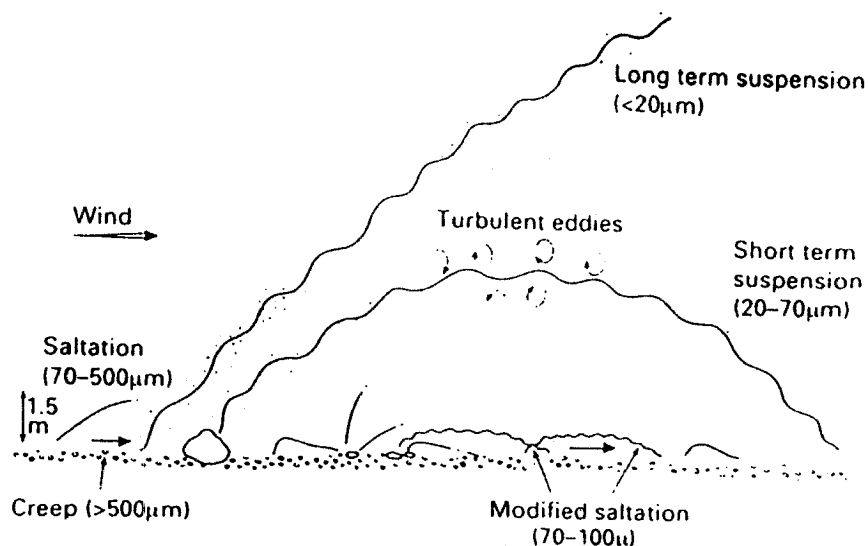
#### IV. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES AEROSOLS SAHARIENS

Les caractéristiques physiques et chimiques des aérosols sahariens (distribution granulométrique, composition chimique et minéralogique) sont imposées d'une part par la nature des sols-parents et, d'autre part, par les mécanismes de production (mise en suspension sous l'action du vent) et de transport.

### 1. Distribution granulométrique

#### 1.1. En région source

La distribution granulométrique des aérosols minéraux est contrôlée par les mécanismes physiques caractéristiques des phénomènes d'érosion éolienne. Ces différents mécanismes, ont été résumés par Nickling (1994), et sont présentés sur la figure 11 ci-dessous.

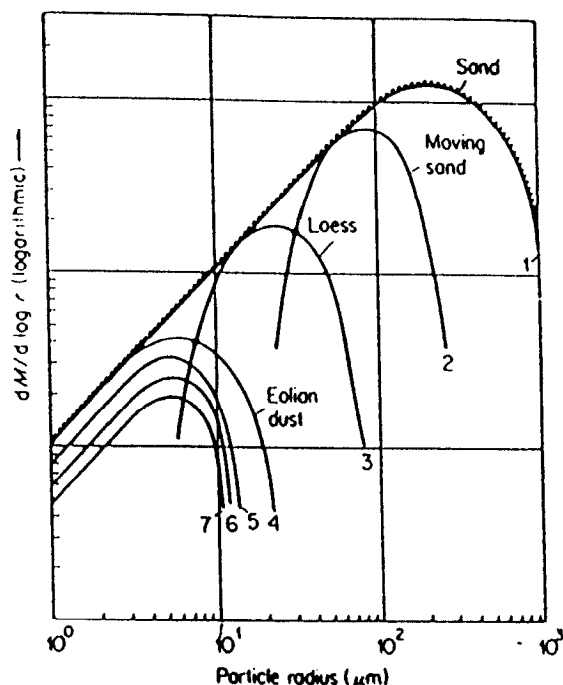


**Figure 11** : Les modes de transport des particules au sol sous l'action du vent; la taille des particules concernées par chacun des processus est indiquée (d'après Pye, 1987, modifié par Nickling, 1994)

Alors que les plus grosses particules du sol ( $> 500 \mu\text{m}$ ) se déplacent par roulement à la surface ("creep"), les particules comprises entre 70 et 500  $\mu\text{m}$ , constituées de grains ou d'agrégats, sont soulevées et se déplacent par rebonds successifs. C'est ce que l'on appelle la saltation. En frappant le sol, ou en s'entrechoquant, le mouvement de ces particules en saltation conduit à la libération de plus fines particules, qui pourront être mises en suspension. On parle alors de jets de sable ("sandblasting"). Parmi ces particules mises en suspension, les moins fines

(20-70  $\mu\text{m}$ ) retombent rapidement tandis que celles de taille inférieure à 20  $\mu\text{m}$  pourront être transportées à longue distance. Cette description est schématique mais traduit les différentes étapes de l'érosion éolienne. Cependant, la taille des particules effectivement injectées dans l'atmosphère est variable, en fonction notamment de la force du vent. En effet, de très grosses particules (de rayon supérieur à 100  $\mu\text{m}$ ) ont été retrouvées dans des aérosols transportés à longue distance (Coudé-Gaussen *et al.*, 1987; Betzer *et al.*, 1988).

Ces processus de mise en suspension conduisent à un fractionnement granulométrique entre le sol initial et l'aérosol résultant. On observe ainsi une diminution régulière de la taille des particules entre les sols initiaux (sables grossiers), les loess (dépôts éoliens) et les aérosols transportés à distance (figure 12) (Junge, 1979).



**Figure 12** : Fractionnement schématique des "sables" au cours de leur transport (d'après Junge, 1979). La distribution granulométrique en masse originelle d'un sable est centrée autour de 200  $\mu\text{m}$  à la source ; au cours du transport, cette distribution se déplace vers des tailles plus petites, de l'ordre du micron.

En zone source, lorsque ce tri granulométrique n'a pas encore eu lieu, la distribution granulométrique en masse des aérosols sahariens est bimodale, avec de grosses particules dont la taille est comprise entre 20 et 200  $\mu\text{m}$  et un mode plus fin, entre 2 et 20  $\mu\text{m}$  (Patterson et Gillette, 1977; d'Almeida et Schütz, 1983; Gomes et Gillette, 1993).

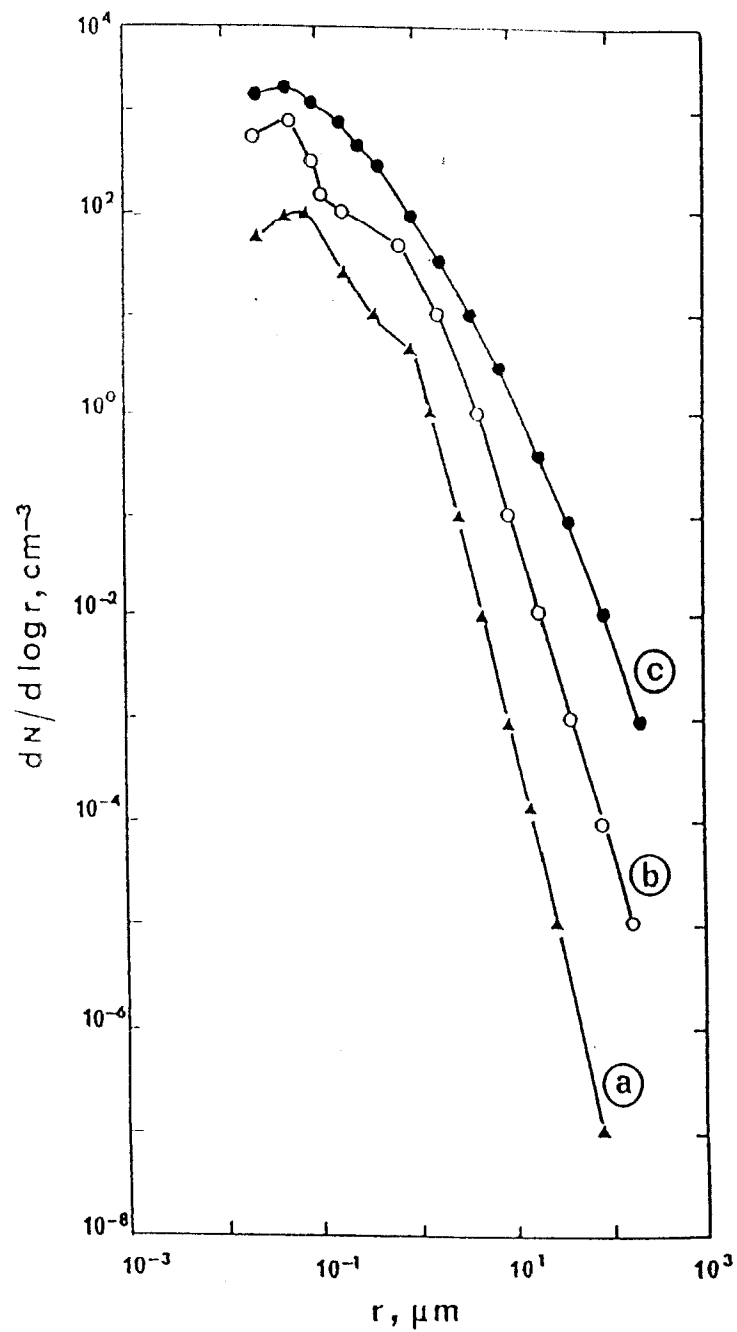


Figure 13 : Spectres de concentration en nombre de l'aérosol saharien pour différentes situations observées sur le terrain ; (a) atmosphère claire ; (b) brume sèche transportée par les vents et (c) tempête de poussières avec soulèvement local (d'après d'Almeida, 1987).

Néanmoins, différents auteurs (d'Almeida et Schütz, 1983; Gomes *et al.*, 1989) ont mis en évidence la présence de particules submicroniques d'origine désertique. Si ces particules submicroniques, de rayons compris entre 0.2 et 1  $\mu\text{m}$ , contribuent de façon négligeable à la masse totale de l'aérosol, leur contribution en nombre est majoritaire, comme le montre la figure 13 (extraite de d'Almeida, 1987). Gomes *et al.* (1990) ont montré que ce mode submicronique, qui apparaît en particulier lors des soulèvements intenses, résultait principalement d'un processus de sandblasting dont l'efficacité à produire des particules submicroniques dépend essentiellement de la force du vent.

La diminution de la taille des particules entre le sol et l'aérosol d'une part, et au sein de l'aérosol en fonction de la force du vent d'autre part, reflète un enrichissement relatif en minéraux argileux (qui sont de petite taille). Par exemple, la figure 14 (extraite de Gomes, 1990) illustre l'évolution de la composition minéralogique des aérosols en fonction de l'intensité du soulèvement (représentée par la concentration en silicium, élément majeur des sols). On constate que :

- la fraction argileuse (minéraux alumino-silicatés), représente au minimum 50 % de la masse totale de l'aérosol et est prépondérante lors des soulèvements intenses (80 % en masse).
- le quartz, autre minéral prépondérant dans les aérosols sahariens, ne montre pas d'évolution particulière, ses teneurs relatives restant de l'ordre de 15 %.
- la calcite, subissant le contrecoup de l'augmentation de la fraction argileuse, voit ses proportions relatives diminuer de 40 % à 10 % pour des soulèvements intenses.

Cet enrichissement relatif en minéraux argileux, au détriment de la calcite dans ce cas précis, se retrouve dans l'évolution des rapports élémentaires. La figure 15 (extraite de Gomes, 1990) présente l'évolution des rapports Ca/Al et Si/Al en fonction de la vitesse du vent (représentée par la concentration en silicium). On observe effectivement une nette diminution du rapport Ca/Al (qui varie d'un ordre de grandeur) traduisant la diminution de la contribution de la calcite et l'augmentation de la fraction argileuse. Par contre, le rapport Si/Al est quasiment constant. Cela indique que la composition de la fraction argileuse n'évolue pas en fonction de la force du vent, bien que sa contribution globale augmente.

Les données précédentes montrent finalement que les mécanismes de production de poussières éoliennes conduisent à un aérosol de petite taille. La fraction fine de cet aérosol, dont la contribution augmente avec la force du vent, est majoritairement composée de minéraux argileux. Par ailleurs, *quelle que soit l'intensité du soulèvement, la composition de la fraction argileuse ne semble pas être modifiée.*

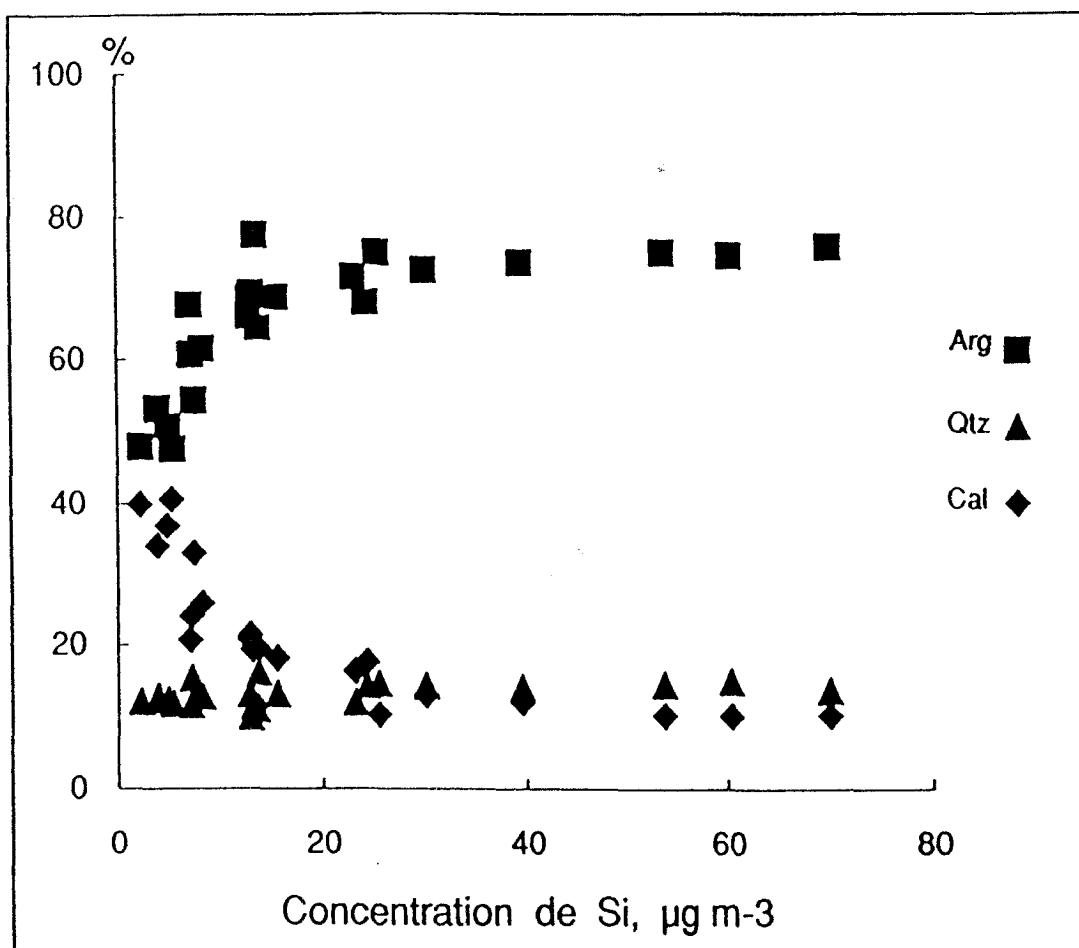
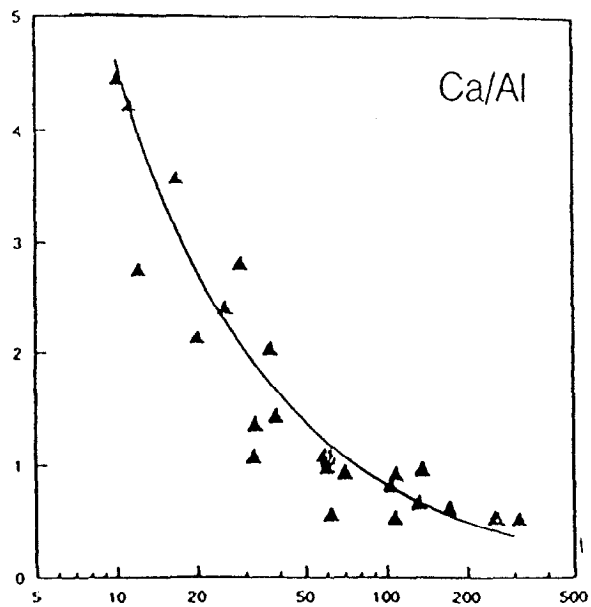
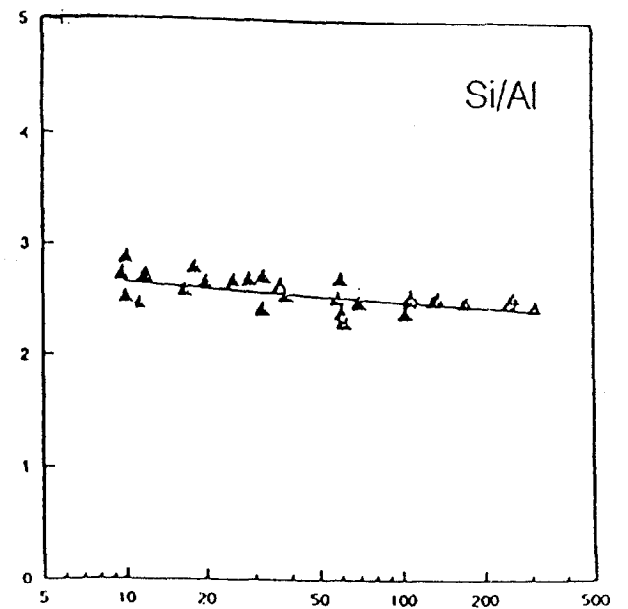


Figure 14 : Variations estimées des proportions relatives en masses de quartz, d'argiles et de calcite dans des aérosols prélevés à El Abiod (Algérie), en fonction des teneurs en silicium (représentatives de l'intensité du soulèvement) (d'après Gomes, 1990).



Dust concentration,  $\mu\text{g m}^{-3}$



Dust concentration,  $\mu\text{g m}^{-3}$

Figure 15 : Evolution des rapports Ca/Al et Si/Al dans des aérosols collectés à El Abiod (Algérie), en fonction de la concentration en poussières minérales (représentative de l'intensité du soulèvement) (d'après Gomes, 1990).

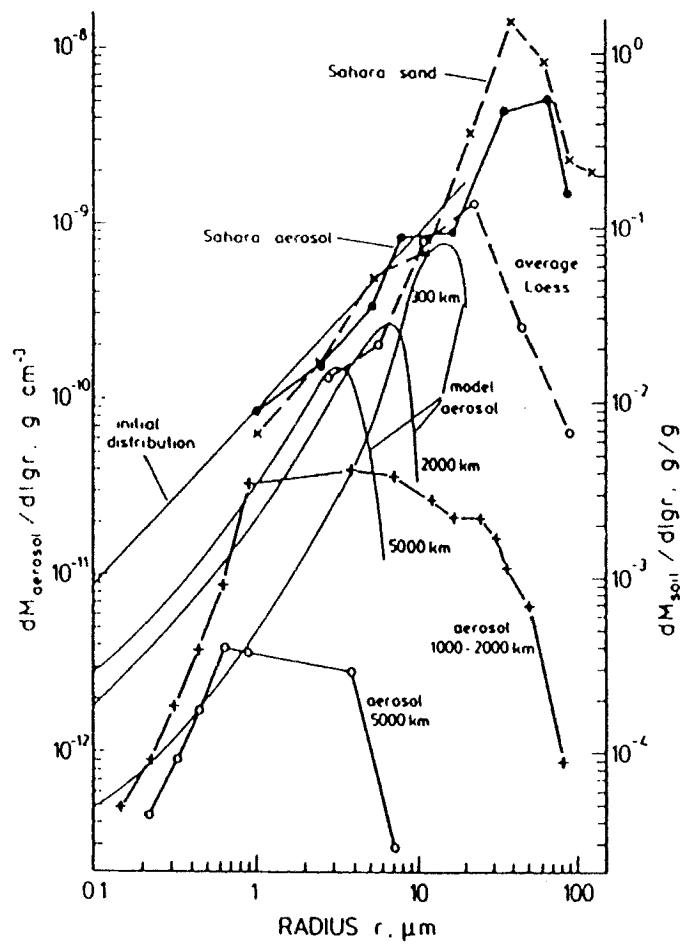


Figure 16 : Distribution granulométrique en masse des sols et des aérosols collectés en régions océaniques à différentes distances de la source (d'après, Schütz, 1980).

## 1.2. Evolution au cours du transport

Au cours du transport, la distribution granulométrique des aérosols est amenée à évoluer, en raison, en particulier, de la sédimentation par gravité des plus grosses particules. Cette évolution est illustrée sur la figure 16 (extraite de Schütz, 1980), qui présente la distribution granulométrique en masse des aérosols sahariens en fonction de la distance à la source : on observe un déplacement vers les modes de plus en plus fins au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la source. Après 1000 ou 2000 km de transport, la majorité des particules encore en suspension dans l'atmosphère ont un rayon inférieur à 10  $\mu\text{m}$ . Par exemple, le diamètre moyen des particules est de l'ordre de 6  $\mu\text{m}$  aux îles du Cap-Vert (500 km des côtes africaines), tandis qu'il n'est plus que d'environ 2  $\mu\text{m}$  à la Barbade et à Miami (5000 km des côtes africaines) (Glaccum et Prospero, 1980).

Par ailleurs, tandis que l'on observe un fort fractionnement géochimique à l'émission, c'est à dire entre le sol et l'aérosol, l'évolution de la distribution granulométrique de l'aérosol au cours du transport à longue distance n'induit pas de modification notable de sa composition chimique globale (Rahn *et al.*, 1979). En fait, après environ 1000 km de transport, l'aérosol saharien, majoritairement composé de particules inférieures à 10  $\mu\text{m}$ , présente une composition chimique globale constante (Schütz et Rahn, 1982).

## 2. Composition minéralogique des aérosols sahariens

### 2.1. Composition minéralogique globale

Les mécanismes physiques qui interviennent à l'émission et ensuite au cours du transport conduisent donc à un aérosol essentiellement composé de fines particules, comprises entre 0.2 et 20  $\mu\text{m}$ . D'un point de vue minéralogique, cette propriété traduit la prédominance des minéraux argileux, qui sont intrinsèquement des minéraux de petite taille. Le tableau 1 présente une compilation bibliographique de la composition minéralogique d'aérosols sahariens collectés au-dessus de l'océan Atlantique et en Méditerranée. Avant de commenter ce tableau, il faut mentionner que ces données quantitatives ne sont pas toujours directement comparables en raison des différentes techniques de prélèvements, dont dépendent par ailleurs en partie les méthodes d'analyse minéralogique appliquées à ces échantillons:

- la plupart des données relatives à la composition minéralogique des aérosols sahariens ont été obtenues à partir d'échantillons collectés par impaction sur des voiles de nylon de 1  $\text{m}^2$  de surface (mesh en anglais). L'efficacité de collecte de ces voiles dépend fortement de la taille des particules, et diminue considérablement pour les particules de taille inférieure à quelques



microns (par exemple, Delany *et al.*, 1967). Les minéraux de petites tailles, et en particulier les minéraux argileux, peuvent donc être sous-estimés (Glaccum et Prospero, 1980; Leinen *et al.*, 1994). Cependant, ce type de prélèvement permet de collecter d'importante quantité de matière (plusieurs centaines de milligrammes, voire quelques grammes), et d'appliquer ainsi les techniques d'analyse classique des minéraux argileux : séparation de la fraction  $< 2 \mu\text{m}$ , puis étalement d'une pâte d'argile sur une lame de verre. Aussi, les analyses quantitatives obtenues à partir de ces échantillons sont généralement exprimées en % en masse de la fraction granulométrique  $< 2 \mu\text{m}$  (indiqué par une étoile (\*) dans le tableau 1), et les minéraux non-argileux sont alors rarement quantifiés.

- ces voiles de nylon tendent néanmoins à être de plus en plus souvent remplacées par des filtres en papier (de type Whatman 41), supportant des débits de filtration élevés afin de collecter suffisamment de matière. Mais si les quantités recueillies sont encore importantes (plusieurs dizaines de milligrammes), elles ne sont que rarement suffisantes pour effectuer une séparation granulométrique des particules. Les analyses quantitatives obtenues à partir d'échantillons collectés par filtration totale sont alors exprimées en % en masse de la fraction granulométrique totale des échantillons, et concernent tous les minéraux détectés.

Ces deux méthodes d'analyses quantitative peuvent conduire à des résultats sensiblement différents, en particulier en ce qui concerne les teneurs relatives des minéraux argileux, puisqu'ils sont majoritaires dans la fraction granulométrique la plus fine (fraction  $< 2 \mu\text{m}$ ). La méthode d'analyse quantitative appliquée influence aussi les teneurs relatives déterminées. Par conséquent, les valeurs absolues des teneurs relatives des différents minéraux ne sont réellement comparables que pour des données acquises par une même équipe.

Aussi, nous nous intéresserons, dans un premier temps, uniquement à la tendance générale. Ensuite nous regarderons, pour certains exemples particuliers, l'évolution de la composition minéralogique au cours du transport.

*L'illite* constitue le minéral dominant des aérosols sahariens en représentant systématiquement plus de 50 % de la fraction argileuse totale, ce qui s'explique par son abondance dans les sols. En effet, l'illite est le produit d'altération commun de nombreux silicates (Millot, 1964). Cette prédominance de l'illite est observée dans les aérosols collectés au-dessus de l'Atlantique comme en Méditerranée.

*La kaolinite* représente le second minéral argileux majeur des aérosols sahariens. Principalement issue des sols récents et anciens qui se sont développés sous des conditions de

**Tableau 1** : Composition minéralogique (%en masse) d'aérosols sahariens collectés au cours de campagnes océanographiques dans l'océan Atlantique et la Méditerranée

	M/Il	Ka	Sm	Ch	Pa	$\Sigma$ arg	Qz	Ca	Fd	Pl	Réf.
<b>Océan Atlantique</b>											
large du Maroc (*)	44	24	14	14		100					(1)
large de Dakar	57	7	-	7		71	15	6	2	6	(2)
Cap-Vert	54	7	-	4		65	20	8	2	5	(3)
Golfe de Guinée (*)	22	54	21	11		100					(4)
Barbade	60	6	-	4		70	12	6	4	8	(2)
	64	8	-	4		76	14	4	2	4	(3)
Miami	62	7	-	4		73	14	7	1	5	(3)
Cayenne	59	8	-	5		72	13	5	4	6	(2)
<b>Méditerranée</b>											
Sicile (nord) (*)	56	35	~2	7		100					(5)
large de la Libye (*)	64	18	7	11	X	100					(6)
large de l'Egypte (delta du Nil)	35	39	21	5	X	100					(6)

(\*) minéraux argileux exprimés en % de la fraction < 2  $\mu$ m

X : abondant

M/Il : mica-illite ; Ka : kaolinite ; Sm : smectite ; Ch : chlorite ; Pa : palygorskite ;  
Qz : quartz ; Ca : calcite ; Fd : feldspath alcalin ; Pl : plagioclase.

Références :

- (1) Chester et Johnson, 1971
- (2) Prospero *et al.*, 1981
- (3) Glaccum et Prospero, 1980
- (4) Chester *et al.*, 1972
- (5) Chester *et al.*, 1984
- (6) Tomadin et Lenaz, 1989

forte hydrolyse, son abondance relative augmente donc vers les basses latitudes (Pedro, 1984). Ce comportement est aussi observé dans les aérosols sahariens puisque ce sont les échantillons collectés dans le Golfe de Guinée (Chester *et al.*, 1972) qui présentent les plus fortes teneurs en kaolinite (de l'ordre de 40 %). Les échantillons collectés en Méditerranée présentent des teneurs en kaolinite sensiblement plus élevées que dans l'Atlantique.

*Les smectites*, quand elles sont détectées, présentent des teneurs relatives assez variables (entre 2 et 20 %). Il est fort probable, comme nous l'avons déjà mentionné, que cette variabilité soit liée aux différentes techniques de prélèvement (Glaccum et Prospero, 1980).

*Les chlorites*, ne sont présentes qu'en faible quantité (généralement inférieure à 10 %), bien qu'elles soient systématiquement détectées.

D'autres minéraux argileux sont quelques fois aussi présents, en particulier la *palygorskite*. On constate que ce minéral n'a été détecté que dans les échantillons collectés en Méditerranée. Il faut mentionner toutefois que sa présence a aussi été mise en évidence par des observations en microscopie électronique dans des échantillons d'aérosols sahariens collectés aux îles Canaries (Coudé-Gaussen *et al.*, 1987). Ce minéral, généralement associé à la calcite, est abondant dans les sols des régions du nord Sahara (Paquet *et al.*, 1984; Coudé-Gaussen et Blanc, 1985; Schütz et Sebert, 1987) et est donc généralement considéré comme un indicateur des sources situées au nord du Sahara (Bücher et Lucas, 1984; Schütz et Sebert, 1987; Molinarelli *et al.*, 1993).

*Le quartz* est le principal minéral non-argileux des aérosols sahariens. Ses proportions relatives sont peu variables et comprises entre 10 et 20 % de la masse totale des aérosols. Cependant, on notera que les plus fortes teneurs en quartz (mesurées au Cap-Vert en particulier) coïncident avec les plus faibles contributions totales en argiles. Ceci est lié à l'évolution minéralogique de l'aérosol saharien au cours du transport, dont nous discuterons plus loin. La *calcite*, ainsi que les *feldspaths* sont aussi omniprésents, mais ces minéraux ont une importance mineure puisque leurs teneurs relatives n'excèdent jamais 10 % en masse.

D'une façon générale, les données reportées dans le tableau 1 indiquent que la composition minéralogique de l'aérosol saharien transporté est relativement homogène. Des distinctions notables apparaissent entre les échantillons collectés en Méditerranée et au-dessus de l'océan Atlantique. En particulier, la *palygorskite* n'est abondante que dans les retombées sahariennes en Méditerranée. On peut y voir l'influence prédominante des sources les plus nord-orientales du Sahara, comme le nord-est de l'Algérie, la Tunisie ou encore la Libye (voir figure 2). Par ailleurs, les teneurs relatives en kaolinite en Méditerranée sont sensiblement plus élevées que dans l'océan Atlantique Nord. Globalement, tous les échantillons collectés au-

dessus de l'océan Atlantique Nord sont majoritairement constitués des mêmes espèces minérales, en particulier argileuses, mais dont les proportions relatives peuvent varier.

Il faut cependant mentionner que toutes les données concernant les aérosols collectés dans l'océan Atlantique Nord, ont été obtenues au cours de campagnes de courtes durées réalisées en été. En effet, il a pendant longtemps été considéré que l'essentiel du transport des poussières minérales dans l'Atlantique avait lieu en été, d'où le choix de cette période pour ce type de campagnes. Or, si cela est vrai du transport à haute altitude, nous avons vu qu'un transport additionnel à basse altitude avait lieu en hiver. *On peut donc se demander si l'apparente homogénéité observée ne résulte pas d'une saisonnalité des émissions et/ou du transport.*

## 2.2 Evolution minéralogique de l'aérosol saharien au cours du transport

Nous avons vu plus haut que les phénomènes de sédimentation par gravité conduisaient à une diminution de la taille des particules en fonction de la distance à la source (voir figure 16). Nous allons donc regarder si cet enrichissement en particules fines se traduit par une modification de la composition minéralogique de l'aérosol au cours du transport. Ensuite, nous verrons quels sont les autres phénomènes susceptibles de modifier les caractéristiques minéralogiques de ces aérosols.

### 2.2.a Fractionnement minéralogique par sédimentation

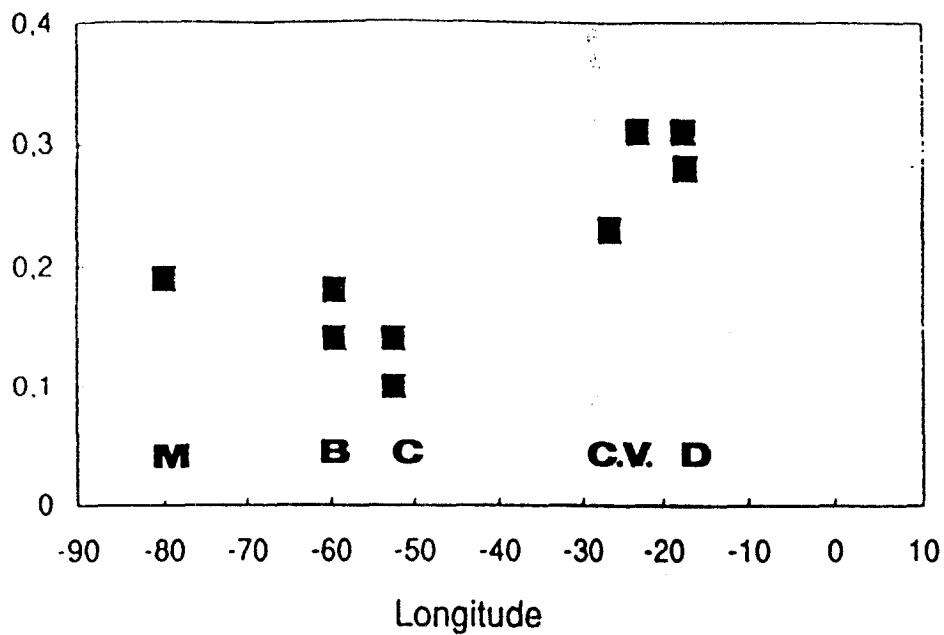
Glaccum et Prospero (1980) ont comparé les évolutions des teneurs en argiles et en quartz dans des échantillons correspondant à un même épisode saharien et collectés au Cap-Vert, à la Barbade et à Miami. Ces données sont reportées dans le tableau 2, où les proportions relatives des minéraux argileux ont été ramenées à 100 % de la fraction argileuse.

**Tableau 2** : Teneurs en quartz et en minéraux argileux dans des aérosols sahariens recueillis aux îles du Cap-Vert, à la Barbade et à Miami. (d'après les données de Glaccum et Prospero, 1980).

	Quartz	$\Sigma$ argiles	Mica/Illite <sup>†</sup>	Kaolinite <sup>†</sup>	Chlorite <sup>†</sup>
Cap-Vert	20	65	83	11	6
Barbade	14	76	84	11	5
Miami	14	73	82	11	7

<sup>†</sup> Les proportions relatives des minéraux argileux sont exprimées en % de la fraction argileuse

Rapport Quartz/Argiles



Rapport Feldspath/Argiles

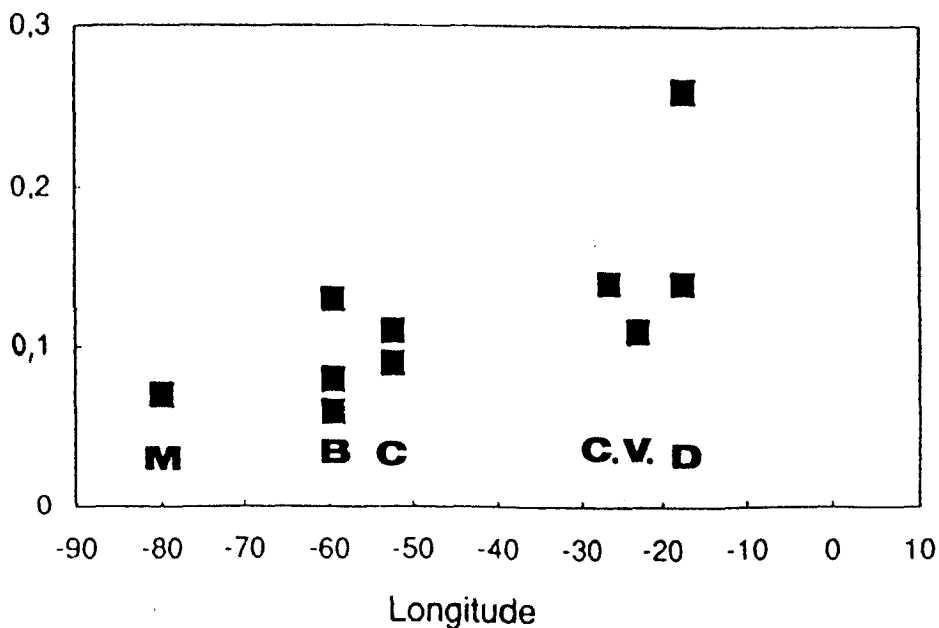


Figure 17 : Rapports quartz/argiles et feldspath/argiles (en % en masse) pour des prélèvements effectués à différentes longitudes ; les positions des stations sont indiquées ; M: Miami, B: Barbade, C: Cayenne, C.V.: Cap-Vert (île de Sal), D: Dakar (d'après Gomes, 1990).

On constate qu'il y a effectivement une faible diminution des proportions relatives de quartz. Par exemple, entre le Cap-Vert et la Barbade, les teneurs en quartz passent de 20 à 14 % respectivement, tandis que celles d'argiles augmentent de 65 à un peu plus de 70 %. Ces auteurs concluent à un fractionnement minéralogique lié à la sédimentation plus rapide du quartz au cours du transport au-dessus de l'océan Atlantique.

Plus généralement, Gomes (1990), a compilé à partir de données de la littérature, l'évolution des rapports quartz/argiles et feldspath/argiles en fonction de la longitude des prélèvements (figure 17). On observe là encore une petite diminution de ces deux rapports au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la source.

Ces observations montrent qu'en réalité, les écarts observés ne correspondent qu'à de légères variations des teneurs relatives de ces minéraux (- 6 % pour le quartz par exemple). Or nous avons mentionné précédemment les problèmes rencontrés lorsque l'on compare des données obtenues à partir de différentes analyses. De plus, une variation de 5 % des teneurs relatives de quartz ou d'argiles est du même ordre de grandeur que la précision de l'analyse quantitative en diffraction de rayons X (Brindley et Brown, 1980). Aussi, il est difficile de conclure à un réel fractionnement minéralogique par sédimentation au cours du transport à longue distance, sans l'exclure totalement.

Les proportions relatives des minéraux argileux sont les mêmes, que l'on se place aux îles du Cap-Vert ou à la Barbade et à Miami (tableau 2). *Pour un épisode donné, la composition minéralogique de la fraction argileuse des aérosols sahariens n'évolue pas au cours du transport à longue distance.*

### 2.2.b. Fractionnement minéralogique par réaction chimique

L'évolution de la composition minéralogique globale de l'aérosol saharien au cours du transport peut résulter de transformations chimiques, intervenant en particulier lors de l'incorporation des particules dans une gouttelette nuageuse. En particulier, la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) peut réagir avec les espèces soufrées de l'atmosphère ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  notamment) par une réaction acide-base et conduire à la formation de gypse ( $\text{CaSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ ). Cette réaction, lorsqu'elle se produit dans un nuage, conduit à la neutralisation des précipitations par les poussières sahariennes (Loÿe-Pilot *et al.*, 1986, Losno *et al.*, 1992).

De fait, Glaccum et Prospero (1980) ont observé une corrélation négative entre les teneurs relatives de calcite et de gypse dans des échantillons d'aérosols sahariens. Schütz et

Sebert (1987) mentionnent aussi que le gypse, qui n'est pas observé dans les aérosols collectés en zone source, est par contre systématiquement détecté dans les échantillons collectés en région océanique. L'observation, en Microscopie Electronique à Balayage, de cristaux de gypse "bien formés" à proximité de particules de calcite a conduit ces auteurs à considérer que la conversion de la calcite avait lieu sur le filtre de prélèvement. Cependant, une étude récente, s'appuyant sur la distribution granulométrique du calcium et du soufre en excès (soufre restant après élimination des contributions marine et crustale) tend à montrer que la réaction a lieu dans l'atmosphère (Chiapello, 1996).

L'évolution, par réactivité chimique, de la composition minéralogique des aérosols sahariens ne concerne que la calcite (et plus généralement les minéraux solubles). En effet, les minéraux argileux étant relativement inertes chimiquement, ils ne subissent pas de transformation chimique au cours du transport.

Pour résumer, les différentes études concernant la composition minéralogique de l'aérosol saharien montrent qu'elle est *qualitativement homogène*. Les aérosols sahariens collectés en *Méditerranée* se distinguent cependant de ceux collectés dans l'océan *Atlantique* par la présence de palygorskite. D'un point de vue quantitatif, l'association minérale *illite-kaolinite* est *systématiquement prédominante*. On observe cependant une *variabilité des proportions relatives de ces deux minéraux*. En particulier, celles de la kaolinite sont sensiblement plus élevées en Méditerranée et beaucoup plus abondantes dans le Golfe de Guinée que dans les prélèvements effectués au-dessus de l'océan Atlantique Tropical Nord. Finalement, des modifications de la composition minéralogique globale de cet aérosol sont susceptibles d'intervenir au cours du transport, en particulier par *transformation chimique de la calcite*. Par contre, la *composition minéralogique de la fraction argileuse n'est pas modifiée au cours du transport*.

## V. CONCLUSION

Nous venons de voir, au cours de ce chapitre, que les zones de production ainsi que les directions de transport des aérosols sahariens sont multiples et fortement variables : les zones source sont réparties sur la quasi-totalité du Sahara, y compris les régions sahéliennes tandis que le transport se fait dans toutes les directions (Nord, Ouest, Sud), excepté vers l'Est. Le transport en direction de l'Atlantique Tropical Nord revêt néanmoins une importance particulière, en ayant lieu tout au long de l'année et en concernant d'importantes quantités de

---

matière. Il est, lui aussi, soumis à une forte variabilité saisonnière liée à la circulation atmosphérique générale.

Les processus de fractionnement intervenant à l'émission et ensuite au cours du transport conduisent à un aérosol majoritairement composé de minéraux argileux, qui sont de petite taille et peu réactifs chimiquement. La composition minéralogique de l'aérosol saharien traduit effectivement la prédominance de la fraction argileuse, essentiellement composée d'illite et de kaolinite. Les données de la littérature indiquent que la composition minéralogique de la fraction argileuse des aérosols transportés à longue distance, en direction de l'océan Atlantique ou de la Méditerranée, présente un certain degré de variabilité, traduisant probablement la contribution des différentes sources. Cependant, pour un épisode donné, la composition minéralogique de la fraction argileuse n'est pas modifiée au cours du transport à longue distance, tandis que la calcite par exemple peut subir des transformations chimiques.

Finalement, ces observations montrent que pour caractériser l'aérosol saharien transporté au-dessus de l'océan Atlantique Tropical Nord et remonter ainsi aux régions source, il est nécessaire de prendre simultanément en compte les variations d'espace et de temps des émissions et du transport.



## **II - MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE**

---

## I. STRATEGIE

La variabilité spatio-temporelle des sources d'aérosols sahariens constitue une difficulté majeure pour réaliser une climatologie des émissions. L'approche qui consiste à se placer en zones source et à documenter tous les soulèvements de poussières n'est pas envisageable, compte tenu, d'une part de la distribution spatiale des sources qui couvrent la quasi-totalité du nord de l'Afrique, depuis le Maroc, l'Algérie jusqu'aux régions sahéliennes (Niger) et d'autre part, de la nature sporadique des soulèvements de poussières, qui peuvent de plus avoir lieu à plusieurs endroits simultanément.

Une seconde approche, mieux adaptée à l'intégration des différentes échelles de temps et d'espace des émissions sahariennes, consiste à se placer à distance des sources, c'est à dire en zone de retombées océaniques. Une telle approche nécessite alors de choisir de façon pertinente la localisation des sites pour effectuer le suivi en continu des retombées sahariennes. Ces sites doivent en effet permettre d'intégrer la variabilité saisonnière des émissions sahariennes mais aussi celle du transport des aérosols.

Le transport des aérosols sahariens vers l'ouest étant prédominant, tant par la masse de poussières transportées que par sa durée, il est tout naturel de se placer dans l'océan Atlantique Tropical. Deux sites ont une position géographique privilégiée:

- L'île de Sal (archipel des îles du Cap-Vert, 16°45' N, 22°57' W), qui est sous l'influence directe du transport qui s'effectue dans les basses couches de l'atmosphère en hiver.

- L'île de la Barbade (13°10' N, 59°30' W), où les apports d'aérosols sahariens, qui sont maximums en été, sont principalement dus à un transport à haute altitude.

Ces deux sites sont équipés pour assurer la collecte en continu des aérosols minéraux. On dispose ainsi des concentrations journalières en aérosols sur plusieurs années, à partir desquelles nous pourrions déterminer les dates et l'importance des soulèvements survenus en zones source. Cela nous permettra ainsi de choisir un certain nombre d'échantillons correspondant à ces événements d'expulsion de poussières.

Nous avons vu au chapitre précédent que la composition chimique et minéralogique des aérosols était contrôlée, non seulement par la nature des sols sous-jacents, mais aussi par les différents processus de fractionnement intervenant à l'émission et au cours du transport. Ces processus de fractionnement successifs conduisent finalement à un aérosol majoritairement

composé de minéraux argileux, peu affectés par la sédimentation et peu réactifs. Rappelons, par ailleurs, que les différents types d'argiles reflètent les conditions de formation des sols, qui, très grossièrement, dépendent des conditions climatiques (Pedro, 1984; Chamley, 1989). En tenant compte de ces deux remarques, nous avons considéré que la composition minéralogique de la fraction argileuse serait un bon traceur des sources d'aérosols sahariens.

Néanmoins, si dans un premier temps la composition minéralogique des aérosols peut nous permettre de différencier les sources les unes des autres, elle n'est pas suffisante pour en effectuer la localisation géographique précise. Celle-ci sera déterminée à l'aide de deux outils supplémentaires, les trajectoires de masses d'air et les images satellite traitées dans l'infrarouge thermique.

Les trajectoires de masses d'air nous permettront alors de déterminer l'origine des masses d'air arrivant au site de prélèvement, en reconstruisant le trajet parcouru pendant les jours précédents. Mais si les trajectoires indiquent effectivement le trajet des masses d'air, elles n'apportent par contre aucune information sur la localisation du soulèvement le long de ce trajet.

L'imagerie satellitaire traitée dans l'infrarouge thermique est alors un outil particulièrement adapté à la localisation des zones source responsables des épisodes enregistrés à Sal et à la Barbade. Cette technique, qui offre une couverture spatiale de plusieurs milliers de kilomètres carrés, permet en effet de visualiser la présence des poussières minérales au-dessus des continents. L'imagerie satellitaire dans l'infrarouge offre ainsi une vue instantanée du contenu atmosphérique en poussières minérales et permet, sous certaines conditions, de localiser les régions source. Cependant, seule, elle ne permettrait pas de déterminer les sources qui contribuent effectivement aux épisodes observés, en particulier lorsque plusieurs zones source sont visibles simultanément sur l'image.

La stratégie adoptée consiste donc, à partir du suivi en continu des apports sahariens en zone de retombées océaniques (îles de Sal et de la Barbade), à associer, deux à deux, les différents outils mentionnés ci-dessus:

- le couplage des caractéristiques minéralogiques des aérosols et des trajectoires de masse d'air nous permet de classer les échantillons par grands secteurs d'origine,
- l'association de ces trajectoires de masses d'air avec les images satellite infrarouge permet de localiser les zones de soulèvement de poussières et de déterminer la direction de transport des aérosols,

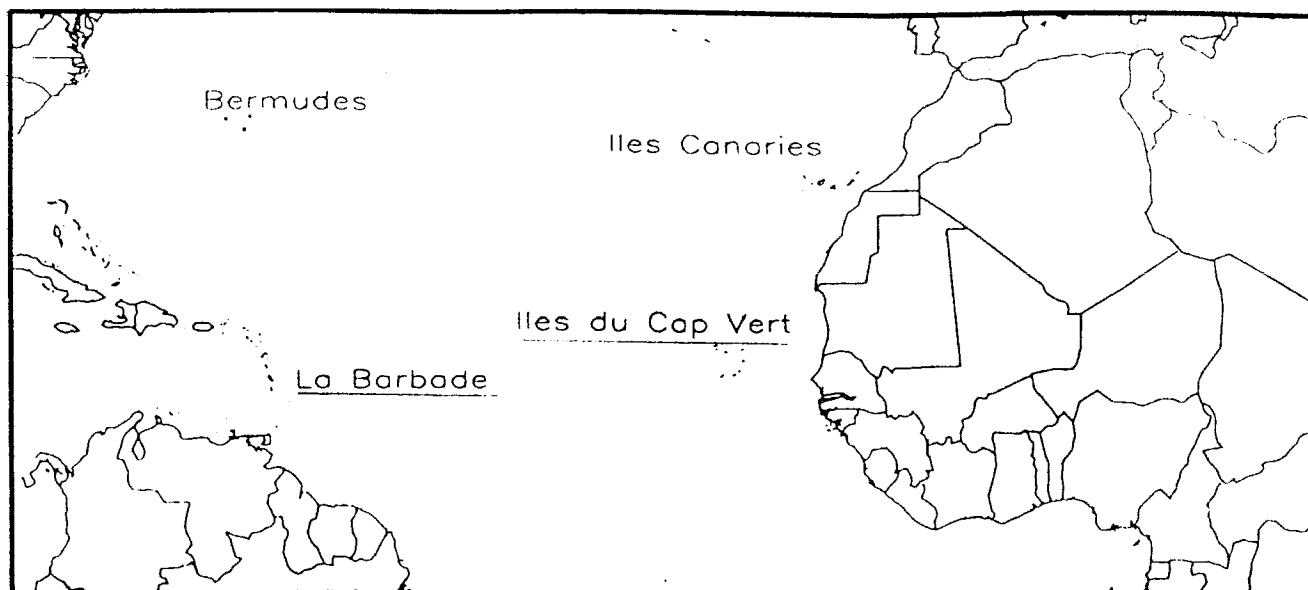


Figure 18 : Localisation des principales stations de suivi en continu des concentrations en aérosols minéraux dans l'océan Atlantique Tropical Nord. Les deux sites retenus pour la collecte de nos échantillons sont soulignés.

- l'association des images satellite montrant la localisation des sources avec la composition minéralogique des aérosols, si elle reste constante pour un épisode donné, devrait nous permettre de remonter aux caractéristiques minéralogiques de la source des aérosols.

## II. ECHANTILLONNAGE DES AEROSOLS

### 1. Présentation des sites de prélèvement des aérosols sahariens

Les deux sites retenus pour la collecte des échantillons d'aérosols sahariens (figure 18) se situent à 500 km au large de Dakar pour l'île de Sal ( $16^{\circ}45' N$  ;  $22^{\circ}57' W$ ) et à presque 5000 km des côtes africaines pour la Barbade ( $13^{\circ}10' N$ ,  $59^{\circ}30' W$ ).

#### 1.1. L'île de Sal

L'île de Sal (archipel des îles du Cap-Vert) est sous l'influence directe du transport des aérosols sahariens à basse altitude qui a lieu en hiver. La station de suivi en continu des concentrations en aérosols y a été installée et instrumentée en décembre 1991 par le LISA, dans le cadre du projet Erosion Eolienne en Régions Arides et Semi-arides du programme environnement soutenu par le CNRS.

La population de l'île est environ de 7000 habitants, les activités industrielles sont très limitées en dehors de l'aéroport international. L'île est bien adaptée aux prélèvements de poussières minérales puisque les vents dominants sont les alizés de secteur nord-est à 90 % du temps.

Le suivi journalier des concentrations en aérosols a débuté en décembre 1991 et se poursuit encore actuellement. Deux sites ont été successivement utilisés pour la collecte des échantillons:

- le premier (de décembre 91 à décembre 93) se trouvait sur une butte d'une centaine de mètres de hauteur et les porte-filtres étaient placés au sommet d'un mât d'environ 25 mètres de haut;
- le second (à partir de janvier 1994) se situe à la station de radiosondage. Les prélèvements sont effectués sur la terrasse d'un bâtiment de la station, à 9 mètres de hauteur, ce qui équivaut à une altitude de prélèvement d'une soixantaine de mètres au-dessus du niveau de la mer.

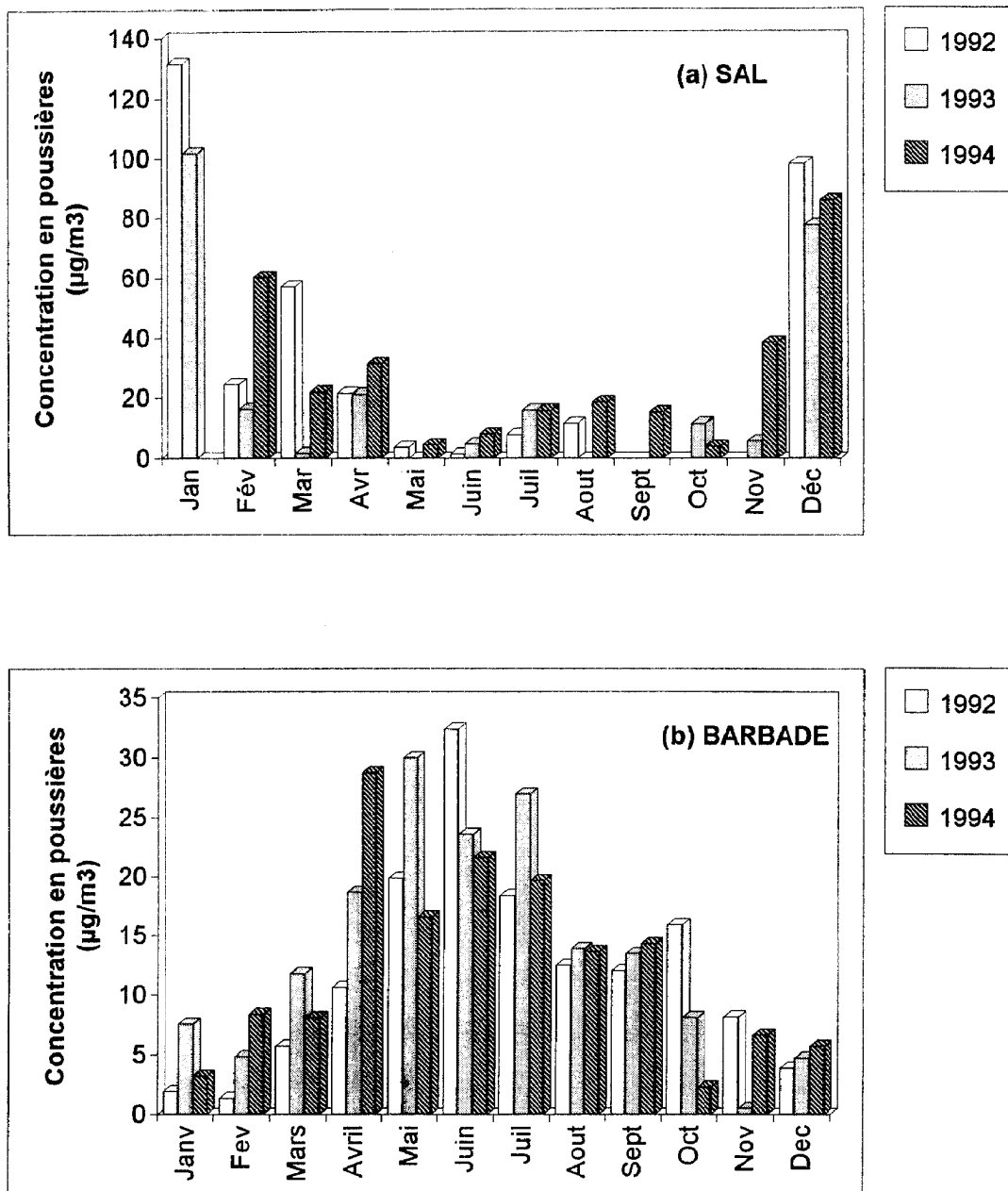


Figure 19 : Moyennes (arithmétiques) mensuelles de la concentration en poussières minérales entre janvier 1992 et décembre 1994 à Sal (a) (Chiapello, 1996) et à la Barbade (b) (Prospero, communication personnelle).

Les concentrations moyennes mensuelles en poussières minérales mesurées à Sal pour les années 1992 à 1994 sont comprises entre 10 et 130  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , avec les maximums de concentration entre les mois de décembre et avril (figure 19a).

## 1.2. La Barbade

La Barbade est un des sites du programme AEROCE (Atmosphere/Ocean Chemistry Experiment), géré par des équipes américaines. Ce site permet d'acquérir des données sur les aérosols sahariens transportés à longue distance en été. Le site de Sal est considéré comme une nouvelle station AEROCE depuis février 1996.

La population de l'île est d'environ 250 000 habitants. De même que l'île de Sal, elle abrite un aéroport (situé à 10 km au Sud Ouest du site de prélèvement), et aucune activité industrielle lourde n'y est développée. Les vents dominants sont de secteur Est (alizés) à 90 % du temps.

Les prélèvements atmosphériques sont effectués au sommet d'une tour de 17 mètres de hauteur, ce qui correspond à une altitude de prélèvement d'une trentaine de mètres au-dessus du niveau de la mer. Les prélèvements journaliers ont débuté en août 1988 et sont encore en cours à l'heure actuelle.

Dans ce travail, seules les années communes aux deux sites de prélèvement ont été retenues, c'est à dire 1992-93-94. Les concentrations moyennes mensuelles en aérosols minéraux mesurées à la Barbade pour cette période 1992-94 sont comprises entre 5 et 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (figure 19b). Les concentrations maximales sont observées entre les mois d'avril et juillet (Prospero, Université de Miami, communication personnelle).

## 2. Conditions d'échantillonnage

Le suivi journalier en continu des concentrations en aérosols est réalisé à partir d'échantillons prélevés par filtration totale de l'air, ce qui permet une collecte globale de la matière particulaire en suspension (particules de diamètre inférieur à 10  $\mu\text{m}$ ). Cependant les conditions d'échantillonnage diffèrent entre les deux sites.

A Sal, les aérosols sont prélevés sur des filtres en polycarbonate de type Nuclepore de porosité 0.4  $\mu\text{m}$  et de diamètre de collection 27 mm. Le pompage est effectué avec des pompes de type Reciprotor, et les volumes d'air échantillonné sont mesurés avec un compteur

de type Gallus. Le débit de pompage est compris entre 8 et 15 l/mn (0.5 à 0.9 m<sup>3</sup>/h), ce qui équivaut à des volumes journaliers compris entre 10 et 20 m<sup>3</sup>. La collecte des échantillons est effectuée avec un pas de temps de 24 heures. Le changement de filtre est assuré quotidiennement par le personnel du Serviço Nacional de Meteorologia e Geofísica do Cap-Vert (S.N.M.G.).

A la Barbade, les aérosols sont collectés sur des membranes filtrantes en cellulose de type Whatman 41, d'une surface de 20x25 cm<sup>2</sup>. Le pompage est effectué avec un débit compris entre 45 et 50 m<sup>3</sup>/h, ce qui conduit à des volumes d'air prélevé de l'ordre de 1000 m<sup>3</sup>. Comme à Sal, la collecte des échantillons est effectuée avec un pas de temps de 24 heures.

Ces deux procédures d'échantillonnage, à faible débit à Sal et à fort débit à la Barbade, conduisent à des quantités totales de matière échantillonnée très différentes. Bien que les concentrations en aérosols à Sal soient plus élevées qu'à la Barbade (respectivement comprises entre 10 et 130 µg/m<sup>3</sup> et 5 et 30 µg/m<sup>3</sup>), la quantité totale de matière quotidiennement recueillie sur les filtres y est 10 fois plus petite qu'à la Barbade: elle est comprise entre 0.5 et 5 mg/filtre à Sal et entre 5 et 50 mg/filtre à la Barbade.

### III. ANALYSE DES ECHANTILLONS

#### 1. Analyse chimique élémentaire des aérosols

L'analyse chimique élémentaire de tous les échantillons collectés à Sal a été réalisée au L.I.S.A. par I. Chiapello et B. Chatenet. Cette analyse a été effectuée par spectrométrie de fluorescence X en suivant la procédure décrite par Quisefit *et al.* (1994). Parmi les 9 éléments dosés, les principaux sont le silicium, l'aluminium, le calcium, le sodium et le potassium (Chiapello, 1996).

Sans entrer dans le détail des conditions d'analyse, il faut mentionner que cette technique d'analyse présente de nombreux avantages: elle ne nécessite pas de traitement préalable des échantillons, n'est pas destructive et est particulièrement bien adaptée à l'analyse d'échantillons de faible masse totale.

La concentration en silicium déduite de cette analyse a été utilisée pour estimer la concentration en poussières minérales en considérant, selon le modèle de sol de Bowen (1966), que cet élément représente 33 % de la masse totale des poussières.



Les suivis journaliers des concentrations en aérosols minéraux à Sal et à la Barbade nous ont ainsi permis de ne retenir pour l'analyse minéralogique que les échantillons correspondant aux épisodes les plus intenses.

## 2. Analyse minéralogique

La diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse incontournable pour réaliser l'analyse minéralogique globale d'un échantillon, et à plus forte raison lorsque les minéraux argileux sont prédominants.

Cependant, l'application de cette technique d'analyse requiert classiquement des quantités de matière de plusieurs centaines de milligrammes, voire quelques grammes. Or, les prélèvements atmosphériques par filtration totale de l'air conduisent à la collecte de seulement quelques milligrammes de matière à Sal et quelques dizaines de milligrammes à la Barbade. De plus, l'analyse des minéraux argileux en diffraction de rayons X nécessite l'application de traitements spécifiques, en rapport avec leur structure en feuillets (annexe 1). Ces traitements sont incompatibles avec les supports de prélèvement de nos échantillons.

Aussi, pour réaliser l'analyse minéralogique globale des aérosols collectés par filtration totale, nous avons dû développer une méthode originale de préparation et d'analyse spécialement adaptée à l'étude des aérosols minéraux et plus généralement à celle des minéraux argileux présents dans des échantillons faiblement chargés (< 5 mg) (Caquineau *et al.*, 1996). La technique de préparation des échantillons ainsi que le traitement semi-quantitatif des données de diffraction mis au point dans ce travail sont détaillés au chapitre III.

## IV. RETROTRAJECTOIRES DE MASSE D'AIR

Les trajectoires de masse d'air sont un outil très important pour l'étude des composés transportés par voie atmosphérique, et donc en particulier pour les aérosols minéraux. Elles permettent de reconstruire le trajet d'une masse d'air pour les jours précédant son arrivée au site de prélèvement. On pourra ainsi associer la variabilité de composition minéralogique des aérosols à leur secteur d'origine.

Les trajectoires de masses d'air utilisées dans ce travail ont été calculées avec un modèle (TM2Z) développé au Laboratoire de Modélisation du Climat et de l'Environnement (Bousquet, 1993). Ce modèle utilise un modèle de transport atmosphérique tridimensionnel, TM1, initialement développé au Max Plank Institut de Hambourg et modifié par Ramonet *et al.* (1994).

Le modèle TM2Z permet d'obtenir des rétrotrajectoires de masse d'air, finissant en un point donné, pour les cinq jours précédant l'arrivée de la masse d'air en ce point. En affectant une masse fictive à un traceur, le modèle calcule la dispersion d'un panache sous l'action des champs de vent inversés dans le temps, issus du Centre Européen pour les Prévisions Météorologiques à Moyen Terme (C.E.P.M.M.T., Reading, U.K.). Le calcul peut être réalisé pour 9 niveaux verticaux, répartis entre 0 et 22.6 km, ce qui correspond à des niveaux de pression compris entre 1000 et 10 hPa ; la grille horizontale est découpée en mailles carrées de 2.5° de côté. Les sorties sous forme de trajectoires ponctuelles sont obtenues en représentant le centre de gravité du panache. En combinant les tracés longitude/latitude et altitude/latitude, on obtient une visualisation en trois dimensions du trajet de la masse d'air.

Pour cette étude, seules les trajectoires associées aux épisodes de poussières enregistrés à Sal en hiver seront confrontées aux images satellite infrarouge. En effet, compte-tenu de la distance séparant la Barbade du continent africain, le temps de transport des aérosols est au minimum de 5 jours (Prospero et Carlson, 1972; Prospero, 1981). Une telle durée de transport ne permet pas de remonter à l'origine des masses d'air à l'aide du modèle TM2Z. Au mieux, seule une indication relative à l'origine saharienne ou non pourrait être obtenue. Aussi, en été, l'origine des masses d'air des épisodes de poussières sahariennes étudiés à la Barbade ne sera pas fournie par les trajectoires de masses d'air.

Par contre, les trajectoires finissant à Sal à 800 mètres d'altitude (correspondant à des niveaux de pression compris entre 934 et 854 hPa) seront systématiquement utilisées, car cette altitude est représentative de l'altitude de transport des aérosols sahariens en hiver. En effet, rappelons que pour les altitudes plus élevées (à partir de 2000 mètres) les vents dominants sont de secteur Ouest en hiver et ne peuvent donc pas avoir une origine continentale. A l'inverse, en été, le transport des aérosols se fait à plus haute altitude (entre 3 et 6 km) et les retombées au Cap-Vert sont négligeables. De plus, les trajectoires calculées à l'altitude 800 mètres à partir du modèle TM2Z ont fait l'objet d'une comparaison avec celles calculées à partir du modèle de Météo-France. Pour les 4 jours précédant la date d'arrivée, l'écart moyen entre les deux modèles est de l'ordre de 500 km, ce qui correspond à un accord très correct entre les deux types de trajectoires (Chiapello, 1996). On vérifiera néanmoins que les trajectoires

correspondant à un niveau plus bas (400 mètres) ne divergent pas de celles à 800 mètres d'altitude.

#### IV. IMAGES SATELLITE DANS L'INFRAROUGE THERMIQUE

##### 1. Principe de la télédétection des aérosols minéraux dans l'infrarouge thermique

La télédétection des aérosols minéraux d'origine crustale est reliée à l'estimation des modifications du bilan énergétique du système terre-atmosphère induites par leur présence dans l'atmosphère. En effet, en raison de leur propriétés optiques (absorption-diffusion du rayonnement solaire), la présence d'aérosols minéraux augmente (de nuit) ou diminue (de jour) le flux émergent de l'atmosphère.

Au-dessus des océans (surface peu réfléchissante) les aérosols minéraux se détectent aisément dans le visible (domaine des courtes longueurs d'ondes), car la surface peut être considérée comme noire alors que les nuages de poussières apparaissent plus clairs (Rao *et al.*, 1988; Jankowiack et Tanré, 1992).

Au-dessus des continents, et en particulier en régions désertiques (surface très réfléchissante), les poussières minérales deviennent quasiment indétectables dans le visible en raison de l'importante contribution de la surface.

Par contre, une technique de visualisation des aérosols minéraux dans le domaine infrarouge thermique (grande longueur d'onde) a été développée à partir des données Météosat par Legrand (1990) et affinée par N'Doumé (1993):

De jour et au-dessus des continents, la présence d'aérosols minéraux dans l'atmosphère a deux effets additifs: d'abord, par effet d'écran, le flux solaire arrivant au sol est diminué, ce qui modifie le bilan énergétique et induit une diminution de la température de surface. Le rayonnement de grande longueur d'onde (infrarouge thermique) émis par la surface est donc diminué. Dans un second temps, ce rayonnement est encore atténué lors de son transfert vers l'espace au travers de la couche de poussières, plus froide que la surface.

La visualisation des poussières minérales dans l'infrarouge thermique est donc basée sur la mesure de cette diminution du rayonnement de grande longueur d'onde émis vers l'espace (le canal Météosat utilisé s'étend entre 10.5 et 12.5  $\mu\text{m}$ ) (Legrand *et al.*, 1989). Cependant, cette mesure intègre à la fois le signal de la surface et celui des aérosols. Aussi, les nuages de poussières ne sont pas directement identifiables sur les images satellite infrarouge. Les images

satellite sont donc préalablement traitées et finalement étudiées sous la forme d'images dites "Différence".

## 2. Traitement des images satellite infrarouge

Le traitement des images satellite consiste à séparer les éléments permanents de la surface des éléments variables de l'atmosphère, afin de retrouver le signal relatif aux poussières minérales. Une image composite, dite "Image Référence", est établie à partir d'une série temporelle d'images originales. La durée de la période sur laquelle cette image référence est établie doit être assez longue pour obtenir un nombre suffisant d'images sans nuage et sans poussière et déterminer, pixel par pixel, les éléments constants de la surface. Cependant, une durée trop longue risquerait d'introduire un biais saisonnier, lié à la variation de la position du soleil ou à de possibles variations de l'état de surface et de l'humidité de l'atmosphère. Une durée de 15 jours semble être un compromis raisonnable entre ces deux critères (Legrand, 1990; N'Doumé, 1993).

Des images dites "Images Différence" sont ensuite obtenues par soustraction des images originales à l'image "Référence", permettant la visualisation des poussières et des nuages. Après identification des nuages (suivant un algorithme s'apparentant à la méthode de Coakley et Bretherton (1982)), le compte radiométrique différentiel mesuré sur les pixels non nuageux représente l'Index Différence Infrarouge de Poussière (IDDI en anglais).

Cet indice d'empoussièrement a été validé par comparaison, en zones côtières, avec l'épaisseur optique calculée dans le visible au-dessus des océans (N'Doumé, 1993): les images composites continent-océan ainsi réalisées ont montré un bon accord sur leur limite commune, et ont permis de suivre le déplacement des poussières minérales sur la totalité de leur trajet. Cette relation entre indice d'empoussièrement et épaisseur optique visible avait déjà été mise en évidence par l'intermédiaire de mesures photométriques au sol (Legrand *et al.*, 1989; Tanré et Legrand, 1991).

Par ailleurs, une corrélation a été établie entre l'index d'empoussièrement (exprimé en comptes numériques) et la visibilité horizontale au sol (Legrand *et al.*, 1994): la visibilité au sol étant directement représentative de la présence de poussières dans les basses couches de l'atmosphère, des niveaux radiométriques ont ainsi pu être associés à différentes situations d'empoussièrement. L'Index Différence Infrarouge de Poussière est donc représentatif de la quantité de poussières présente dans l'atmosphère à un instant donné.

Dans ce travail, les images satellite infrarouge nous ont été fournies, après traitement, par M. Legrand du Laboratoire d'Optique Atmosphérique de l'Université de Lille.

**III - CARACTERISATION MINERALOGIQUE D'AEROSOLS MINERAUX :**  
Mise au point d'une méthode de préparation et d'analyse semi-quantitative

---

## I. INTRODUCTION

La diffraction de rayons X (DRX) est de loin la méthode la plus utilisée pour l'identification et la caractérisation cristallographique des minéraux cristallins. Couramment utilisée pour l'étude minéralogique des sols ou des sédiments, son application aux échantillons atmosphériques est plus difficile. Afin de bien comprendre les raisons de ces difficultés, il est nécessaire au préalable de faire quelques rappels concernant le principe de cette technique d'analyse. Nous verrons ensuite quels ont été ses développements successifs. Les conditions de son application à nos échantillons seront finalement présentées.

### ♦ *Rappels sur le principe de la diffractométrie de rayons X*

Les structures cristallines sont caractérisées par un arrangement régulier et périodique des atomes dans un réseau à trois dimensions. Ces atomes sont répartis dans des plans, et *les distances (d) qui séparent ces plans sont caractéristiques de chaque espèce cristalline*. L'utilisation du rayonnement X est avant tout basée sur le *phénomène de diffraction* des rayons X (diffusion cohérente sans changement de longueur d'onde) et la *loi de Bragg* en définit les conditions ( $2d\sin\theta = n\lambda$ ).

Parmi les différentes méthodes cristallographiques, la plus courante est appelée "méthode des poudres" : en faisant arriver un rayonnement X monochromatique sur une multitude de grains où toutes les orientations se trouvent statistiquement représentées, il se trouve toujours une famille de plans réticulaires (plans parallèles) qui satisfait à la loi de Bragg et qui peut conduire à des réflexions décelables.

*Un diffractogramme de rayons X est donc un véritable reflet de la structure cristalline*. Si on applique la méthode des poudres à un mélange, on peut facilement identifier les minéraux simples présents dans l'échantillon : deux minéraux différents n'ont en effet jamais strictement les mêmes distances interatomiques et n'ont donc jamais le même diffractogramme.

Cependant, puisqu'un diffractogramme est un véritable reflet de la structure cristalline, *tout ce qui affecte une structure cristalline affecte aussi son diffractogramme*. Ainsi, le degré de cristallinité, les défauts de structures, la composition chimique sont des paramètres qui dépendent des conditions de formation et d'altération des minéraux qui vont introduire des modifications dans le diffractogramme de rayons X. Ces modifications concernent la forme, la position angulaire et l'intensité des réflexions.

L'analyse des minéraux argileux en diffraction de rayons X présente quelques particularités car, à l'échelle atomique, ces minéraux sont constitués d'une superposition de plans parallèles et équidistants, ce qui leur confère une structure en feuillets. Ils ont donc naturellement tendance à s'orienter suivant un plan parallèle à la surface de ces feuillets. Aussi, en toute rigueur, l'application de la méthode des poudres n'est possible que si l'on peut *s'assurer que l'orientation des particules argileuses est aléatoire*, ce qui est difficile à obtenir et a, par ailleurs pour effet de diminuer globalement la réponse de ces minéraux. En pratique, des techniques de préparations spécifiques sont appliquées pour l'étude de ces minéraux, dont l'objectif est de renforcer l'intensité de la réponse liée à ces plans qui leurs sont caractéristiques, en forçant l'orientation suivant le plan parallèle à la surface des feuillets.

De plus, les minéraux argileux présentent des propriétés cristallographiques (degré de cristallinité, substitutions élémentaires, défauts de structure) très variables, ce qui affecte considérablement leur diffractogramme de rayons X et complique encore leur analyse en diffraction de rayons X.

#### ♦ *Application de la diffraction de rayons X aux prélèvements atmosphériques*

Lors des premières campagnes de prélèvements atmosphériques d'aérosols minéraux d'origine crustale en région océanique, océan Pacifique (Prospero et Bonatti, 1969) ou Atlantique (Chester et Johnson, 1970; Chester *et al.*, 1972), la phase particulaire atmosphérique était collectée par impaction sur des "mesh", voiles de nylon d'une surface d'environ 1 mètre carré. Après extraction par lavage, la quantité de matière recueillie est de plusieurs centaines de milligrammes, voire quelques grammes. Ce type de prélèvement, peu efficace pour la collecte des plus fines particules (Delany *et al.*, 1967; Glaccum et Prospero, 1980) est maintenant remplacé par des systèmes de filtration à fort débit (45 m<sup>3</sup>/h) permettant également la collecte de plusieurs dizaines de milligrammes. Dans ces deux cas, les particules (essentiellement des minéraux argileux) sont extraites des supports de prélèvement, et les techniques d'analyse classiques des minéraux argileux peuvent être appliquées. Les échantillons sont alors généralement préparés par étalement d'une pâte d'argiles (Prospero et Bonatti, 1969; Chester *et al.*, 1972; Glaccum et Prospero, 1980), technique identique à celle utilisée pour la préparation des échantillons de sols ou encore de sédiments océaniques (Biscaye, 1965).

Plus récemment, des échantillons d'aérosols désertiques, initialement collectés sur des "mesh" ont été préparés par filtration sous vide, après que les particules aient été préalablement mises en suspension dans l'eau (Blank *et al.*, 1985; Leinen *et al.*, 1994). En effet, cette technique permet ainsi d'orienter les minéraux argileux (Drever, 1973).

Cependant, ces différentes procédures d'analyses en diffraction des rayons X sont appliquées à d'importantes quantités de matière (plusieurs dizaines de milligrammes et plus). Or nos échantillons, en particulier ceux collectés à Sal, sont faiblement chargés, la quantité de matière recueillie excédant rarement 5 mg.

L'analyse en diffraction de rayons X des prélèvements atmosphériques faiblement chargés nécessite de travailler directement sur le filtre de prélèvement. Mais l'utilisation des membranes filtrantes comme support d'analyse requiert généralement l'application de nombreuses corrections dans le traitement des données (Davis et Cho, 1977; Davis, 1978). En effet, ces membranes induisent des effets de matrices (par absorption) non négligeables et présentent des bruits de fond élevés (Davis et Johnson, 1982).

Les analyses minéralogiques d'aérosols directement sur le filtre de prélèvement se sont considérablement développées pour la surveillance de la qualité de l'air. Les normes de qualité de l'air pour les particules minérales (en particulier la surveillance des teneurs en silice libre, quartz et cristobalite, responsable des fibroses pulmonaires) conduisent à effectuer des prélèvements de courtes durées, et par conséquent, faiblement chargés. Cependant, ces études ne concernent que des minéraux bien cristallisés tels que le quartz (Altree-Willimans, 1977). De même, les analyses minéralogiques réalisées dans le domaine de la pollution atmosphérique urbaine sont essentiellement appliquées à des minéraux tels que des sulfates ou des nitrates associés à différents oxydes dérivant de composés polluants (O'Connor et Jacklevic, 1980, 1981; Fukasawa *et al.*, 1983; Tani *et al.*, 1983; Sturges *et al.*, 1989). La nature de ces particules, généralement bien cristallisées, permet d'en effectuer directement l'analyse sur les membranes filtrantes, même dans le cas d'échantillons faiblement chargés.

Ces observations montrent que *la nature des minéraux présents dans les échantillons, la quantité de matière disponible ainsi que le support de prélèvement ont un rôle déterminant dans l'analyse en diffraction de rayons X*. Des différentes applications dont nous venons de faire état, deux points importants se dégagent néanmoins:

- l'analyse d'échantillons majoritairement composés de minéraux argileux nécessite l'application de techniques de préparation spécifiques.
- l'analyse de faibles quantités de matière directement sur les filtres de prélèvement ne semble possible que dans le cas de minéraux bien cristallisés, tels que le quartz.

Ces points sont autant de facteurs limitants pour l'application de cette technique d'analyse à l'étude de nos échantillons d'aérosols sahariens, qui sont majoritairement constitués



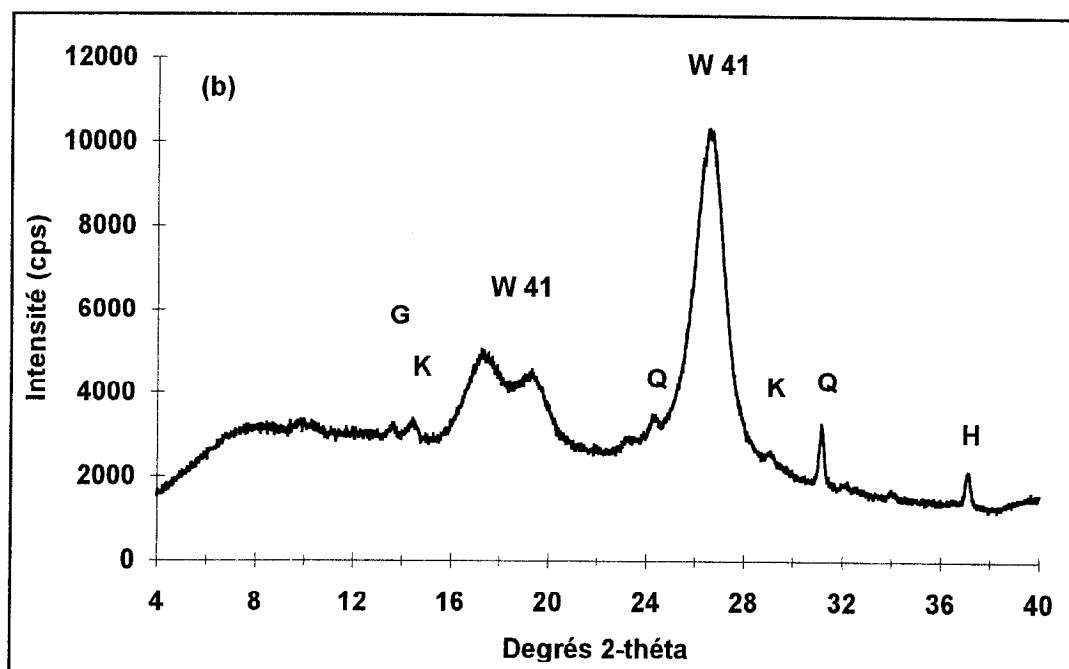
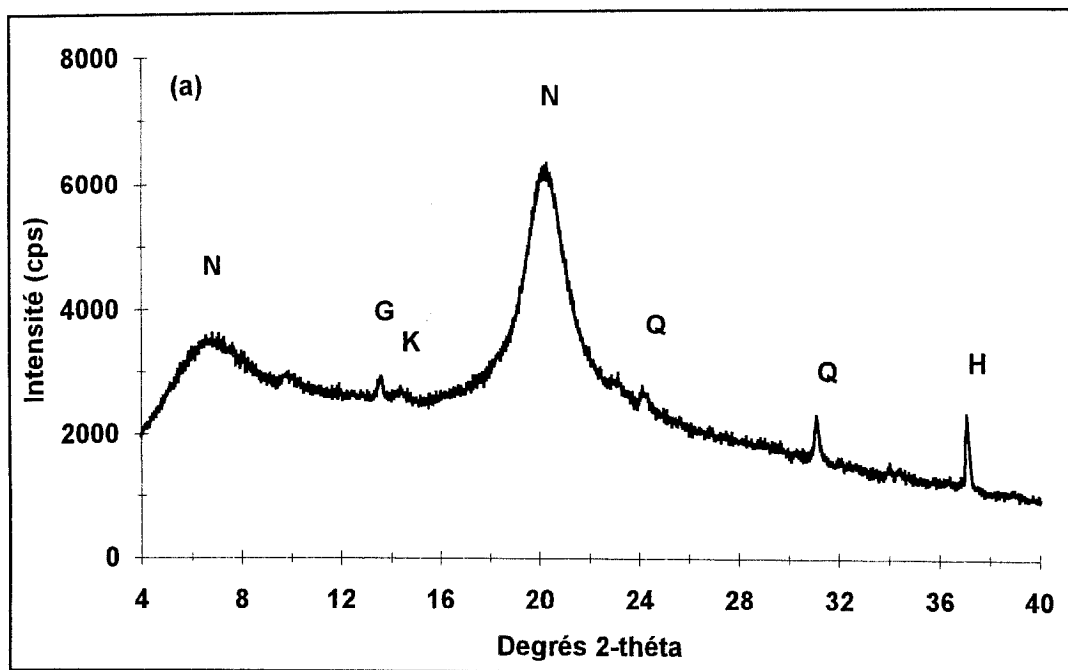


Figure 20 : Spectres DRX d'échantillons de poussières analysés directement sur le filtre de prélèvement: (a) N-filtre Nuclepore, (b) W41-filtre Whatman; G: gypse, K: kaolinite, Q: quartz, H: halite.

de minéraux argileux et faiblement chargés. Aussi, la caractérisation minéralogique de nos échantillons a nécessité des tests préalables sur les deux types de support filtrant utilisés pour l'échantillonnage de ces aérosols, à savoir :

- des membranes en polycarbonate de type Nucléopore (Cap-Vert)
- des papiers filtres en cellulose de type Whatman 41 (Barbade)

Dans les deux cas, les diffractogrammes de rayons X obtenus, et respectivement présentés sur les figures 20 a et b, mettent en évidence deux points importants :

- la présence de "bandes de diffraction" qui correspondent à la réponse de la matrice des filtres (polycarbonate et cellulose);
- les seuls minéraux détectés de façon certaine sont le gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), le quartz ( $\text{SiO}_2$ ) et l'halite ( $\text{NaCl}$ ).

Pour les deux types de filtre, les "bandes de diffraction" des supports de prélèvement masquent un large domaine angulaire qui correspond à la zone d'identification des minéraux argileux. En effet, les réflexions les plus intenses des argiles apparaissent entre 6 et 20 °2 $\theta$ . Ce problème d'interférence ne peut être résolu que par l'élimination du support.

Nous avons vu par ailleurs que seuls les minéraux bien cristallisés, tels que le quartz et des sels ont pu être identifiés. Les argiles, tels que l'illite et la kaolinite, dont la présence systématique dans ces échantillons est démontrée (chapitre I, tableau 1), ne sont pas détectables. Deux phénomènes majeurs sont à prendre en compte pour en comprendre les raisons :

- la dispersion de la faible quantité de matière sur une surface relativement importante (phénomène de dilution) ayant pour conséquence la diminution de l'intensité diffractée par tous les minéraux ;
- le mode de prélèvement qui conduit à une orientation aléatoire des particules (Calvert *et al.*, 1983; Davis, 1984), affectant particulièrement la réponse des minéraux argileux.

Pour optimiser le premier point, il est conseillé de travailler sur des échantillons ayant une densité de masse (quantité de matière en masse par unité de surface analysée) comprise entre 5 et 10 mg/cm<sup>2</sup> (Brown and Brindley, 1980; Moore and Reynolds, 1989). Or les conditions de prélèvement (débit de filtration, pas de temps) ainsi que la taille des filtres conduisent à des échantillons présentant une densité de masse généralement inférieure à 1 mg/cm<sup>2</sup>. Pour accroître la densité des échantillons il est possible d'augmenter la quantité de matière par regroupement de plusieurs filtres initiaux pour une surface équivalente ou diminuer la surface de dépôt et conserver la masse de matière initiale.

L'orientation aléatoire est un problème spécifique aux minéraux argileux. Leur identification en diffraction de rayons X est basée sur la détermination de la distance séparant les plans parallèles à la surface des feuillets, appelée distance basale, et caractéristique de chaque famille d'argiles. Aussi, il existe différentes techniques de préparations des échantillons, qui ont pour objectif de renforcer l'orientation naturelle des particules suivant ce plan, afin d'en accroître l'intensité diffractée. On parle alors de préparations orientées. Or, la filtration de l'air, qui consiste à collecter les particules sur une membrane, est la technique la plus efficace pour limiter l'orientation préférentielle des minéraux argileux, phénomène pouvant limiter leur analyse quantitative (Calvert *et al.*, 1983; Davis, 1984). Le travail de Davis (1984) montre de plus que l'efficacité de désorientation est d'autant plus grande que la taille moyenne des particules collectées par filtration est proche de 10  $\mu\text{m}$ . Or la distribution granulométrique en masse des aérosols désertiques présente un mode majoritaire compris entre 1 et 10  $\mu\text{m}$  (Schütz, 1989; Gomes *et al.*, 1990). L'échantillonnage de ces aérosols par filtration de l'air conduit donc à des échantillons non-orientés, ce qui limite considérablement leur analyse en diffraction de rayons X directement sur les filtres de prélèvement. Nous verrons donc par la suite quelles sont les différentes techniques de préparation d'échantillons orientés, ainsi que la faisabilité de leurs applications.

Finalement, ce test nous permet de déterminer les conditions dans lesquelles les échantillons pourront être analysés en diffraction de rayons X. En particulier, le protocole de préparation des échantillons doit conduire à :

- l'élimination du filtre initial,
- la concentration de la matière,
- l'orientation des minéraux argileux.

## II. PROTOCOLE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les deux premières étapes de la préparation des échantillons consistent à éliminer le support de prélèvement et obtenir une suspension suffisamment concentrée en particules, afin d'appliquer ensuite les techniques de préparation spécifiques aux minéraux argileux. Aussi, si les différentes étapes qui sont décrites sur la figure 21 sont détaillées les unes après les autres, il faut avoir à l'esprit qu'elles sont toutes interdépendantes.

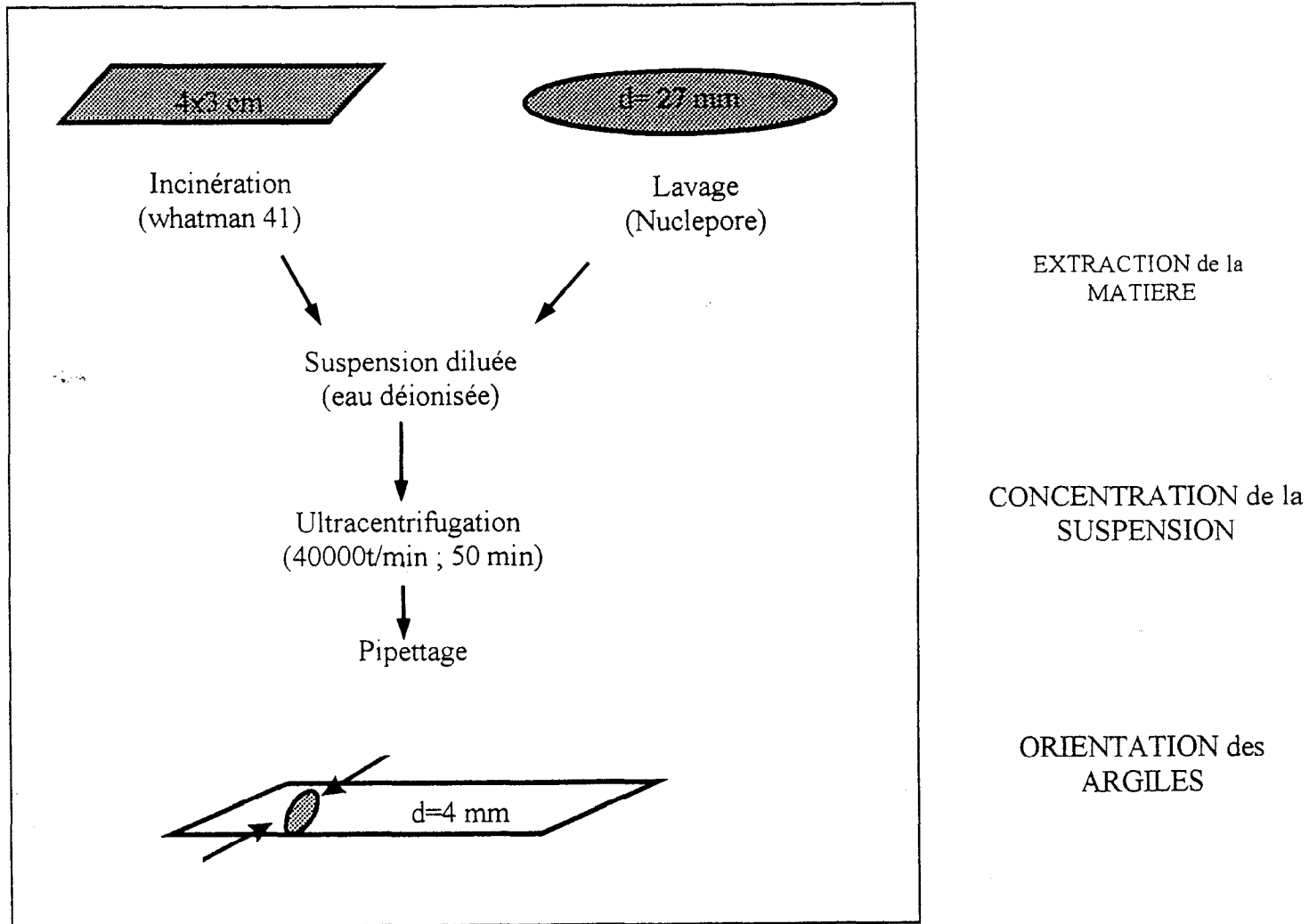


Figure 21 : Organigramme du protocole de préparation des échantillons depuis l'extraction des particules par incinération (Whatman 41) ou par lavage (Nuclepore) jusqu'au dépôt sur la céramique d'alumine.

## 1. Extraction de la matière

Que les prélèvements soient effectués sur des membranes Nucléopore ou sur des filtres Whatman 41, les particules doivent en être extraites. Mais la nature très différente de ces deux supports ne permet pas l'application d'une technique d'extraction unique. En effet, les membranes Nucléopore présentent une surface plane sur laquelle les particules viennent s'impacter. Aussi, la présence d'une couche de particules bien distincte de la membrane filtrante autorise leur extraction par lavage. A l'inverse, les filtres Whatman 41 sont constitués d'un enchevêtrement peu compact de fibres. Il existe donc une couche intermédiaire composée à la fois de fibres et de particules, rendant le lavage peu efficace. Dans ce cas, les particules seront récupérées après incinération des filtres.

### 1.1. Extraction de la matière collectée sur les filtres Nucléopore

Le filtre Nucléopore est placé dans 3 ml d'eau déionisée (milli-Q) face chargée vers le bas. Après une première agitation manuelle, il est soumis à un rapide ultra-sonnage, ce qui accélère la mise en suspension des particules. Le filtre est ensuite rincé dans 1 à 2 ml d'eau propre et soumis à un second ultrasonnage. Les temps d'ultrasonnage sont limités à quelques minutes (1 à 3) afin de ne pas endommager le matériau. Des temps plus longs sont en effet déconseillés car les ultrasons peuvent conduire à l'exfoliation des cristallites argileuses (Moore et Reynolds, 1989).

L'efficacité de la mise en suspension réside uniquement dans la capacité à récupérer la totalité de la matière initialement présente sur le filtre. Pour l'évaluer, des observations en Microscopie Electronique à Balayage (figure 22) ont été réalisées à différents stades de l'extraction : avant extraction (figure 22a), après un seul lavage (figure 22b) et après deux lavages (figure 22c). Ces observations montrent clairement que deux lavages sont absolument nécessaires pour limiter les pertes de matière. L'efficacité après le second lavage n'est pas totale mais suffisante pour considérer la suspension représentative de l'échantillon initial.

### 1.2. Extraction de la matière collectée sur les filtres Whatman 41.

La présence de particules dans l'épaisseur du papier filtre constitue une limitation importante de l'efficacité du lavage. En effet, même après plusieurs lavages, le filtre garde une teinte orangée, ce qui témoigne de la présence de particules. De plus, l'utilisation des ultrasons, qui pourrait en améliorer l'efficacité, conduit inévitablement à la mise en suspension simultanée de fibres de cellulose. Ces fibres vont par la suite constituer une contamination de l'échantillon.

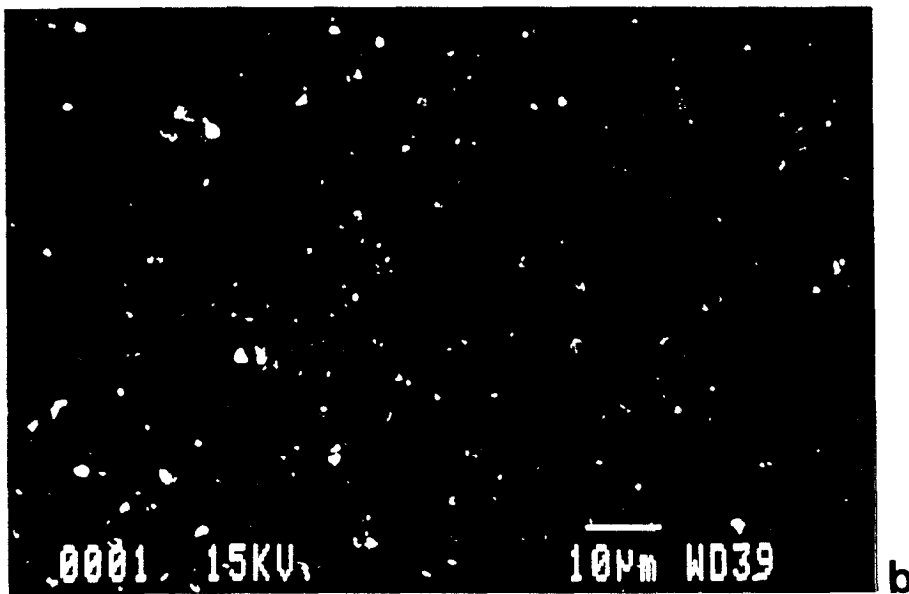
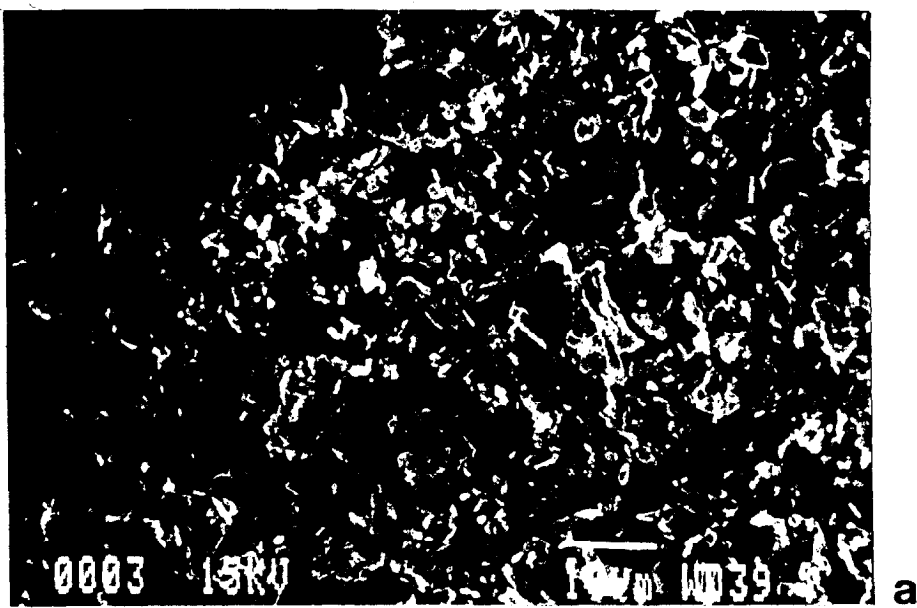


Figure 22 : Observations en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) d'un filtre Nuclepore à différents stades de la préparation : (a) avant extraction de la matière ; (b) après 1 lavage et (c) après deux lavages.

Or nous avons vu précédemment que leur réponse en diffraction de rayons X pouvait masquer la présence de certains minéraux.

Si un lavage des filtres Whatman n'est pas satisfaisant, leur incinération semble mieux adaptée. En effet, ces filtres présentent la particularité de se consumer sans produire de cendres. Cette propriété permet donc de brûler le papier filtre sans contamination de l'échantillon. Mais l'incinération du filtre ne doit en aucun cas conduire à une altération des minéraux présents dans l'échantillon. Or, les températures supérieures à 200 °C peuvent conduire à la transformation (changement de phase, amorphisation) de certains minéraux. Il s'agit donc de réaliser la combustion du filtre Whatman 41 à basse température.

Pour cela, nous avons appliqué une technique peu courante, connue sous le nom anglais de Low-Temperature Ashing (L.T.A.). Appliquée pour l'élimination de la matière organique contenue dans le charbon, afin d'en étudier la fraction minérale associée (Gluskoter, 1965), elle a surtout été développée dans le domaine de la biologie.

De façon succincte, son principe est le suivant : L'échantillon est soumis à un flux d'oxygène activé, conduisant à l'oxydation de la matière organique présente. Les produits gazeux de cette oxydation, essentiellement du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau, sont éliminés du système à l'aide d'une pompe à vide.

La température atteinte à l'intérieur de la cellule lors de l'oxydation est difficilement mesurable, mais des tests menés par Gluskoter (1965) laissent supposer qu'elle reste inférieure à 100 °C. Ces tests ont été réalisés en soumettant au flux d'oxygène un minéral susceptible de subir des transformations de phase sous l'action de la chaleur. De même, l'étude de quelques minéraux (calcite, kaolinite, illite, chlorite, montmorillonite sodique et pyrite) avant et après oxydation, n'a mis en évidence aucune altération particulière. A ce jour, aucun effet possible sur les minéraux argileux n'a été publié.

Une analyse comparative en diffraction de rayons X, sur deux échantillons de poussières sahariennes présentant des espèces minérales communes, a été réalisée. L'un des échantillons correspond à un prélèvement sur Nucléopore, dont la matière est extraite par lavage. Le second est un échantillon collecté sur un filtre Whatman 41, et soumis à l'oxydation. Les diffractogrammes obtenus (figure 23) montrent que les minéraux, et en particulier la phase argileuse des échantillons (essentiellement composée d'illite et de kaolinite), n'ont pas subi d'altération. En effet, la position ainsi que la forme des pics de diffraction des minéraux, qui sont des indices de leurs propriétés cristallographiques, sont identiques quelle que soit la méthode d'extraction appliquée.

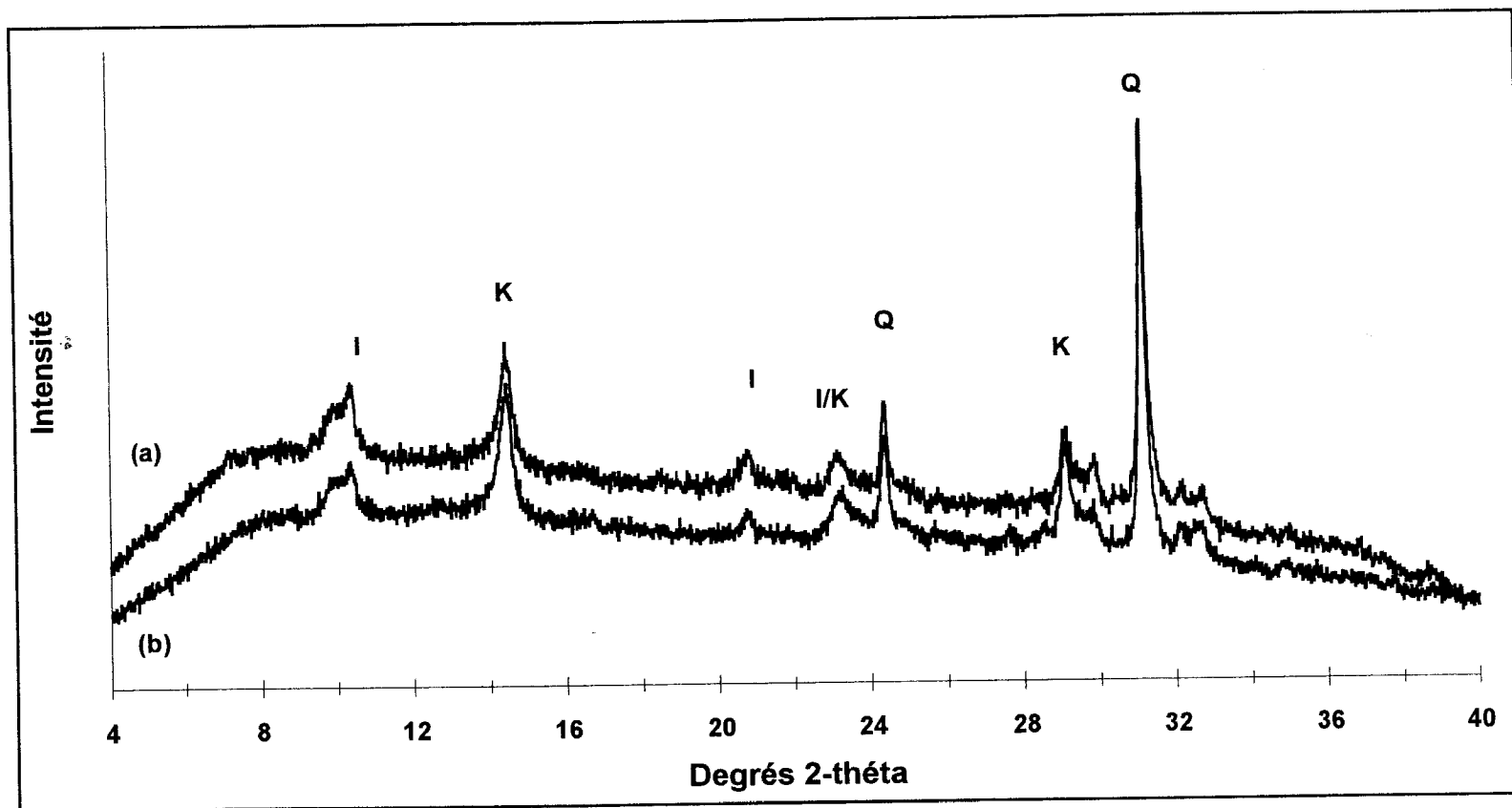


Figure 23 : Comparaison de la réponse de deux échantillons de poussières en fonction du mode d'extraction des particules: (a) lavage d'un Nuclepore à l'eau déionisée ; (b) incinération à basse température d'un Whatman 41 ; I: illite, K: kaolinite, Q: quartz.



*Conditions opératoires.* Les échantillons ont été incinérés avec un four à plasma, pour certains au Laboratoire d'Etude des Particules Inhalées de la ville de Paris (L.E.P.I.), et pour les autres avec un appareil mis à notre disposition par la société Elexience.

Les échantillons sont placés dans un cristalliseur en Pyrex, recouvert d'une feuille de papier aluminium perforée. La face chargée de l'échantillon est placée en contact avec le fond du cristalliseur, ce qui permet de soumettre une plus grande surface de filtre au flux d'oxygène et d'améliorer ainsi le rendement de l'oxydation. Le temps nécessaire à la combustion de la totalité du filtre varie en fonction de la surface de l'échantillon et est compris, pour nos échantillons, entre 1.5 et 3 heures. A la fin de la combustion, il ne reste que les particules initialement présentes sur le filtre. Celles-ci sont récupérées par mise en suspension dans quelques millilitres d'eau déionisée (milli-Q). Chaque cristalliseur est rincé deux fois. La suspension, d'un volume équivalent à celle obtenue après lavage des filtres Nucléopore, est finalement homogénéisée par un rapide passage aux ultrasons.

### **1.3. Choix de la phase liquide pour la mise en suspension des particules extraites des substrats.**

L'eau déionisée a été retenue pour la mise en suspension des particules car elle facilite les étapes ultérieures de la préparation des échantillons, comme le montrent des tests réalisés avec deux autres solvants : le cyclohexane et l'éthanol. Le cyclohexane s'est avéré inutilisable compte tenu de sa forte réactivité vis à vis des tubes à centrifuger (polycarbonate) utilisés lors de l'étape de concentration de la matière. L'utilisation de tubes en Téflon, résistant au cyclohexane, nécessite alors de travailler à basse température, environ 4 °C, or la température de solidification de ce solvant est de 6.5 °C ; quant à l'éthanol, son fort pouvoir de mouillabilité ne permet pas d'obtenir des dépôts reproductibles en taille. Or ceci est indispensable pour effectuer une comparaison des échantillons basée sur leur composition minéralogique.

L'eau présente l'avantage de solubiliser les sels qui peuvent être abondants dans les prélèvements en région océanique. Ces sels sont principalement l'halite, d'origine marine, et le gypse. Sur notre site, ce dernier peut être d'origine marine, continentale ou encore résulter de la réaction de la calcite avec les espèces acides de l'atmosphère (Glaccum et Prospero, 1980; Loyer-Pilot *et al.*, 1986; Schütz et Sebert, 1987). Ces sels peuvent présenter des pics de diffraction interférant avec ceux des autres minéraux des échantillons. C'est le cas en particulier du gypse, qui présente un pic de diffraction commun avec la raie (100) du quartz, à 4.25 Å (24.3 °2θ). Son élimination par solubilisation permet donc de s'affranchir de cette interférence.

## 2. Concentration de la suspension

Le moyen le plus simple et le plus rapide de récupérer la matière en suspension est bien sûr d'effectuer une filtration sous vide de la suspension. Mais nous avons déjà mentionné les limites de l'utilisation de cette technique, à savoir que les membranes filtrantes ne sont pas adaptées à l'étude des minéraux argileux en faible quantité. Aussi, *nous avons choisi de concentrer la suspension par ultracentrifugation.*

L'ultracentrifugation sépare les particules en fonction de leur taille et de leur densité. Ici, elle est appliquée non pas dans le but de séparer les minéraux en fonction de leur granulométrie mais afin d'isoler la phase solide de la phase liquide. Les conditions appliquées (durée et vitesse de rotation) doivent donc être déterminées en fonction de la taille des plus petites particules présentes dans la suspension. Or les particules ont une taille comprise entre 0.1 et 20  $\mu\text{m}$  (Gomes *et al.*, 1990) et on peut raisonnablement émettre l'hypothèse que les minéraux présents ont tous une densité équivalente, de l'ordre de 2.65  $\text{g/cm}^3$  (Deer *et al.*, 1966). L'optimisation de cette phase est d'autant plus importante que les plus fines particules correspondent à la fraction argileuse de l'échantillon, fraction que nous cherchons à caractériser.

Les conditions optimums qui ont été appliquées sont donc les suivantes : 40000 t/min pendant 50 min.

La totalité de la matière se trouve alors concentrée au fond du tube à centrifuger, sans être plaquée le long des parois. La phase liquide surnageante est ensuite retirée avec une seringue, en prenant le maximum de précautions. En effet, le culot formé par la matière n'est pas très compact et le moindre mouvement brusque risquerait de remobiliser une partie de la matière, notamment les plus fines particules. Cette suspension très concentrée est homogénéisée par un passage aux ultrasons. Cette homogénéisation est d'autant plus importante qu'elle conditionne ensuite la qualité du dépôt et par conséquent la qualité de l'analyse en diffraction de rayons-X.

Pour s'assurer de l'efficacité de l'ultracentrifugation, des préparations pour la Microscopie Electronique à Transmission (MET) ont été faites à partir du surnageant. Ces observations nous ont confirmé qu'il ne restait pas de particules en suspension après l'ultracentrifugation. Les conditions d'ultracentrifugation appliquées permettent donc de concentrer la matière en conservant l'intégralité de la fraction insoluble de l'échantillon initial.

L'utilisation de l'eau déionisée présente ici un double avantage, lié d'une part à son faible pouvoir de mouillabilité et d'autre part à la solubilisation des sels :

- Une fois homogénéisée, la suspension concentrée se présente sous l'aspect d'une goutte qui n'adhère absolument pas à la paroi du tube. Ceci n'est possible que dans la mesure où l'eau déionisée ne "mouille" pas le tube, ce qui n'est pas le cas lorsque l'on travaille avec l'éthanol par exemple. Cette propriété est renforcée par l'absence de sels dans la suspension, ceux-ci étant éliminés avec la phase liquide.

- En l'absence de sels, les particules argileuses, généralement de petites tailles, se comportent comme des colloïdes (Van Olphen, 1963) ce qui conduit à des suspensions stables. Par contre, les sels diminuent l'importance des forces répulsives (de nature électrique) qui existent entre les particules dans ces suspensions (par exemple, Arora and Coleman, 1979; Golberg et Glaubig, 1987). On observe alors, même dans une suspension très concentrée, la floculation des argiles c'est à dire la formation de petits agglomérats. Ces agglomérats sont difficilement redispersables et ont tendance à coller au tube. La récupération de la totalité de la matière n'est donc possible que si les sels sont préalablement éliminés. En outre, la présence de tels agglomérats ne permet pas l'obtention de dépôts de qualité suffisante pour la diffraction de rayons-X, c'est à dire présentant une surface parfaitement plane et homogène.

Nous avons, enfin, vérifié qu'il ne restait pas de particules au fond du tube à centrifuger. Le fond d'un tube a donc été observé par Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B.). Cette observation a mis en évidence la présence de quelques particules, mais leur quantité est négligeable devant la quantité initialement présente. De plus, la suspension étant homogénéisée par un rapide passage aux ultrasons, il n'y a pas de risque de pertes préférentielles, c'est à dire affectant une espèce minéralogique plus qu'une autre. Ceci vient donc confirmer que l'eau facilite l'extraction de la matière et permet sa complète récupération après l'ultracentrifugation.

### **3. Dépôt de la matière sur le porte-échantillon et orientation des minéraux argileux**

A ce stade de la préparation, les échantillons se présentent donc sous la forme d'une suspension concentrée, d'un volume équivalent à celui d'une goutte (quelques microlitres). Jusqu'ici, le choix des moyens mis en oeuvre s'est principalement fait en fonction du matériau initial (matière déposée sur des filtres Nucléopore et Whatman 41) et de la quantité disponible. Pour cette dernière étape, qui consiste à préparer les échantillons pour l'analyse en diffraction de rayons-X, la nature des espèces minérales majeures, dans notre cas les minéraux argileux, doit aussi être prise en compte. Nous avons vu, en effet, que l'une des limites à leur analyse directement sur les filtres de prélèvement était le caractère aléatoire de l'orientation des particules. Il s'agit donc maintenant de voir quelles sont les méthodes d'orientation disponibles et de déterminer laquelle d'entre elles est la mieux adaptée à cette étude.

Il existe plusieurs méthodes d'orientation des minéraux argileux, les plus courantes étant les suivantes: la sédimentation d'une suspension sur lame de verre (Nagelschmidt, 1941; Brown, 1953), l'aspiration ou la centrifugation sur une céramique poreuse (Kinter and Diamond, 1956; Shaw, 1972; Rothon *et al.*, 1993), l'étalement d'une pâte d'argile sur lame de verre (Theisen and Harward, 1962; Gibbs, 1965) ou encore, la filtration sous vide d'une suspension sur une membrane (Drever, 1973). Aucune de ces méthodes ne fait l'objet d'une recommandation particulière dans la mesure où le choix d'une de ces techniques dépend essentiellement du matériau à analyser et de l'objectif final de l'étude. En outre, chacune d'elles présente des avantages et des inconvénients, ou n'est tout simplement pas applicable lorsque l'on dispose de peu de matière.

- ♦ En règle générale, les méthodes mettant en jeu des processus de sédimentation (dépôt d'une suspension sur une lame, centrifugation sur un support poreux) sont déconseillées lorsqu'une analyse, même semi-quantitative, est envisagée (Gibbs, 1965; Brindley and Brown, 1980). En effet, elles induisent une ségrégation des particules en fonction de leur taille et de leur densité et conduisent donc à des échantillons hétérogènes en épaisseur. Les minéraux appartenant à la classe granulométrique la plus grande et ceux ayant une densité plus élevée sédimentent les premiers et les plus fines particules (smectites en particulier) se trouvent alors concentrées à la surface du dépôt. Ce phénomène peut donc conduire à la surestimation de leur proportion dans l'échantillon. Le seul avantage de la sédimentation sur lame de verre se trouve dans sa facilité de mise en oeuvre, ce qui explique qu'elle soit la plus couramment utilisée.

- ♦ Les préparations par étalement d'une pâte d'argile sont simples à mettre en oeuvre et conduisent à de bons résultats mais nécessitent par contre une certaine quantité de matière.

- ♦ La filtration sous vide d'une suspension sur une membrane est la mieux adaptée à l'analyse quantitative et est largement recommandée, notamment par Moore and Reynolds (1989). Elle permet d'obtenir des dépôts homogènes, d'orientation reproductible, et cela sans demander d'autre appareillage qu'un système de filtration sous vide. Les limites de cette technique de préparation proviennent des membranes filtrantes. D'une part la plupart d'entre elles présentent un bruit de fond élevé ou encore des pics de diffraction (Davis and Johnson, 1982). D'autre part, ces membranes ne résistent pas au chauffage à température élevée, lequel est quelques fois nécessaire pour achever la détermination des minéraux argileux présents (Brindley et Brown, 1980).

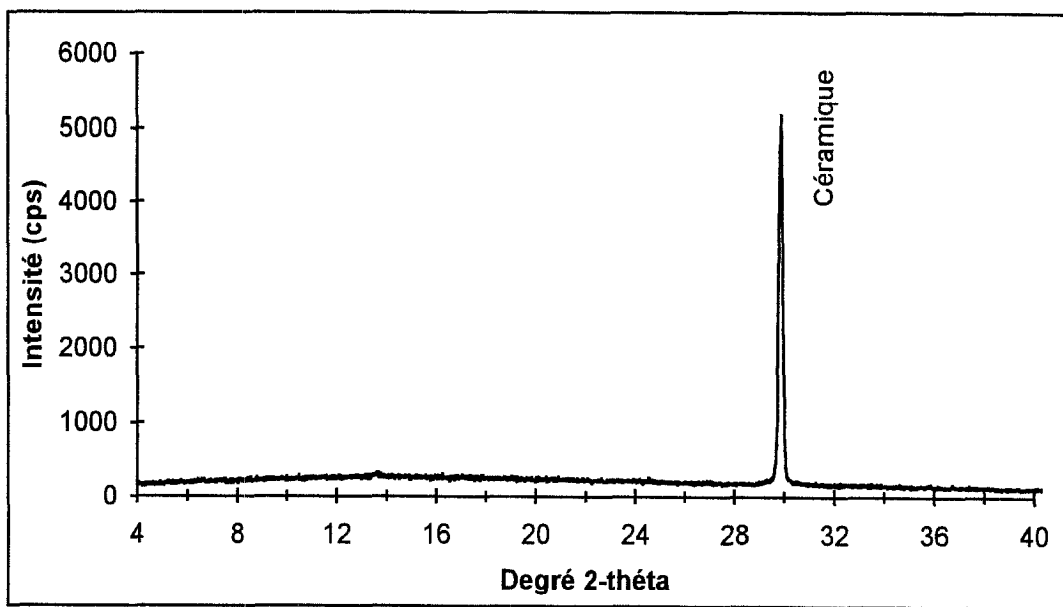


Figure 24 : Spectre DRX d'une céramique d'alumine ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

♦ L'aspiration à travers une céramique poreuse présente les mêmes avantages que la filtration sous vide, et permet de s'affranchir de ses inconvénients majeurs. En effet, ce matériau, bien cristallisé, induit un bruit de fond de faible intensité et supporte des températures élevées. Mais la principale contrainte réside dans l'obtention d'un matériau d'une porosité adéquate. Elle ne doit être ni trop faible pour que l'aspiration puisse se faire, ni trop grande afin d'éviter que la matière ne soit aspirée en même temps que la phase liquide.

Cette dernière méthode est la mieux adaptée aux caractéristiques de nos échantillons et aux objectifs de cette étude. Rappelons qu'après l'extraction et la centrifugation les particules sont en suspension très concentrée de faible volume. *L'aspiration à travers une céramique poreuse semble donc tout à fait indiquée : la goutte, déposée sur la céramique avec une pipette, peut être aspirée et les minéraux argileux ainsi orientés.*

Par ailleurs, le bruit de fond induit par ce matériau est de faible intensité et linéaire comme on peut le constater sur la figure 24. Les pics de diffraction observés apparaissent tous pour des angles supérieurs à  $40^\circ 2\theta$ , exception faite du premier ( $29.9^\circ 2\theta$ ), mais celui-ci n'interfère avec aucun des minéraux présents. Cette méthode a d'ailleurs déjà été utilisée avec succès par Sebert (1984) pour l'analyse minéralogique d'aérosols désertiques. Toutefois, la différence notable avec cette étude est la quantité de matière analysée. Les échantillons étaient préparés à partir de sols mis en suspension en chambre d'empoussièrement, conduisant à des quantités de matière de plusieurs dizaines de milligrammes. Par contre, la quantité de matière dont nous disposons est de l'ordre du milligramme.

Outre les avantages déjà cités, cette technique permet de choisir librement la taille de la surface de dépôt, et donc de l'adapter en fonction de la quantité de matière disponible et des caractéristiques de l'appareillage utilisé. Or, Zevin and Zevin (1987) montrent que la détection des minéraux en faible quantité se fait plus facilement en diminuant la surface d'analyse qu'en augmentant la masse totale de l'échantillon. Ceci n'est valable que si l'on dispose d'un support présentant un bruit de fond de faible intensité. De plus, il faut aussi être en mesure de réduire la taille du faisceau de rayons X incident afin d'ajuster strictement la surface d'analyse à la taille du dépôt.

Disposant d'un appareillage permettant la collimation du faisceau incident (pour le principe, voir § conditions analytiques), nous avons pu appliquer ce principe. Le diamètre de dépôt des particules a donc été fixé à 4 mm. Aussi, des disques de céramique de ce diamètre ont été réalisés et montés dans des lames d'aluminium, lesquelles ont été spécialement conçues pour le porte-échantillon du diffractomètre utilisé. Ce montage a demandé une attention particulière car, d'une part, le disque de céramique et la lame d'aluminium doivent

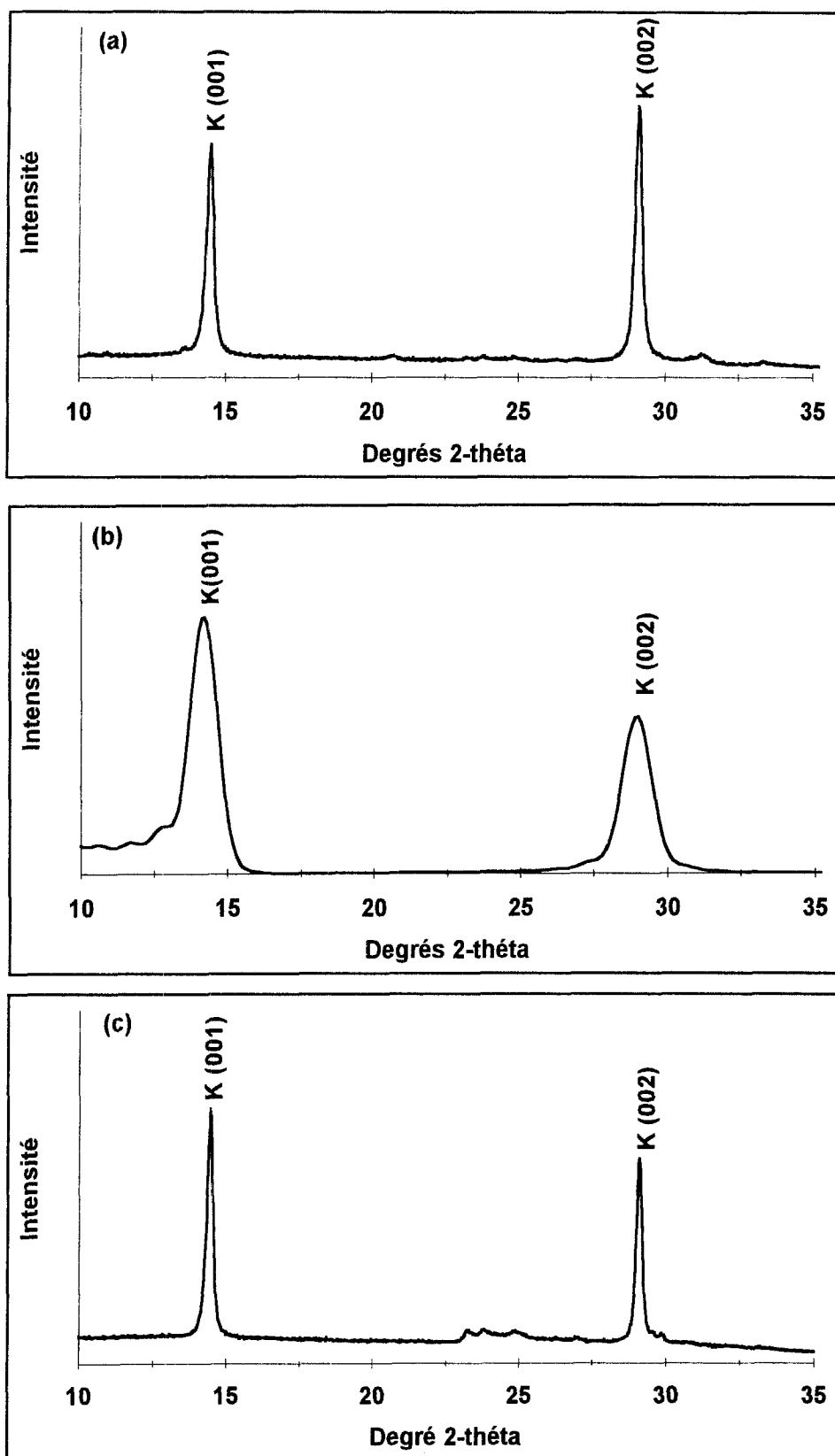


Figure 25 : Spectres DRX de kaolinite : (a) 1 mg déposé par sédimentation sur une lame d'aluminium ; (b) simulé avec le programme Newmod ; (c) 1 mg déposé par sédimentation sur une céramique poreuse. L'échantillon de kaolinite déposé sur lame d'aluminium présente un rapport K(002)/K(011) anormal par rapport à la simulation et au dépôt sur céramique.

impérativement être dans le même plan horizontal, et, d'autre part, la jonction entre les deux matériaux doit être parfaitement étanche. Malheureusement, cette seconde condition n'a pu être réalisée de façon reproductible, rendant impossible d'aspirer la goutte à travers le support poreux.

Par conséquent, les préparations orientées ont été obtenues par évaporation à température ambiante de la suspension déposée sur la céramique. Le volume de suspension déposée étant très petit (1 dizaine de microlitres), les risques de ségrégation des particules en fonction de leur taille sont limités. Les restrictions énoncées précédemment sur les limites de l'analyse quantitative à partir de préparations obtenues par sédimentation ne s'appliquent donc pas à nos échantillons.

De plus, il semble que les pores de la céramique assurent un "drainage" de la phase liquide et permettent ainsi une bonne répartition de la matière sur la surface d'analyse. En effet, des échantillons préparés en appliquant la même technique mais en utilisant des supports d'aluminium (non poreux) n'ont pas montré cette propriété. La tendance généralement observée étant une concentration de la matière au centre de la surface d'analyse. Cette hétérogénéité, qui se traduit par des intensités relatives anormales (rapport entre deux raies de diffraction d'un même minéral), avait été observée à partir de dépôts effectués directement sur des lames d'aluminium (figure 25a). Dans ce cas, on observe que la raie indexée K(002) présente une intensité supérieure à la raie indexée K(001). Or, le rapport entre ces deux raies de la kaolinite,  $K(002) / K(001)$ , est théoriquement inférieur à 1, comme en atteste le diffractogramme de rayons X obtenu par simulation (programme Newmod, Reynolds, 1985) reporté sur la figure 25b. Par contre, en effectuant la sédimentation sur céramique, ces intensités anormales ne sont plus observées, ce qui laisse supposer une meilleure homogénéité des préparations (figure 25c).



Pour résumer, le protocole de préparation des échantillons collectés par filtration de l'air comporte trois étapes :

- **Extraction** et mise en suspension de la matière :
  - par lavage des filtres Nucléopore
  - par incinération des filtres Whatman 41
- **Concentration** de la suspension par ultracentrifugation
- **Orientation** des minéraux argileux et augmentation de la densité de masse par sédimentation sur céramique d'alumine poreuse de petite surface (diamètre de 4 mm)

Les tests effectués à différentes étapes de la préparation nous assurent que les pertes de matière sont négligeables. Nous disposons donc d'échantillons représentatifs des prélèvements initiaux et adaptés à l'analyse minéralogique par diffraction de rayons-X

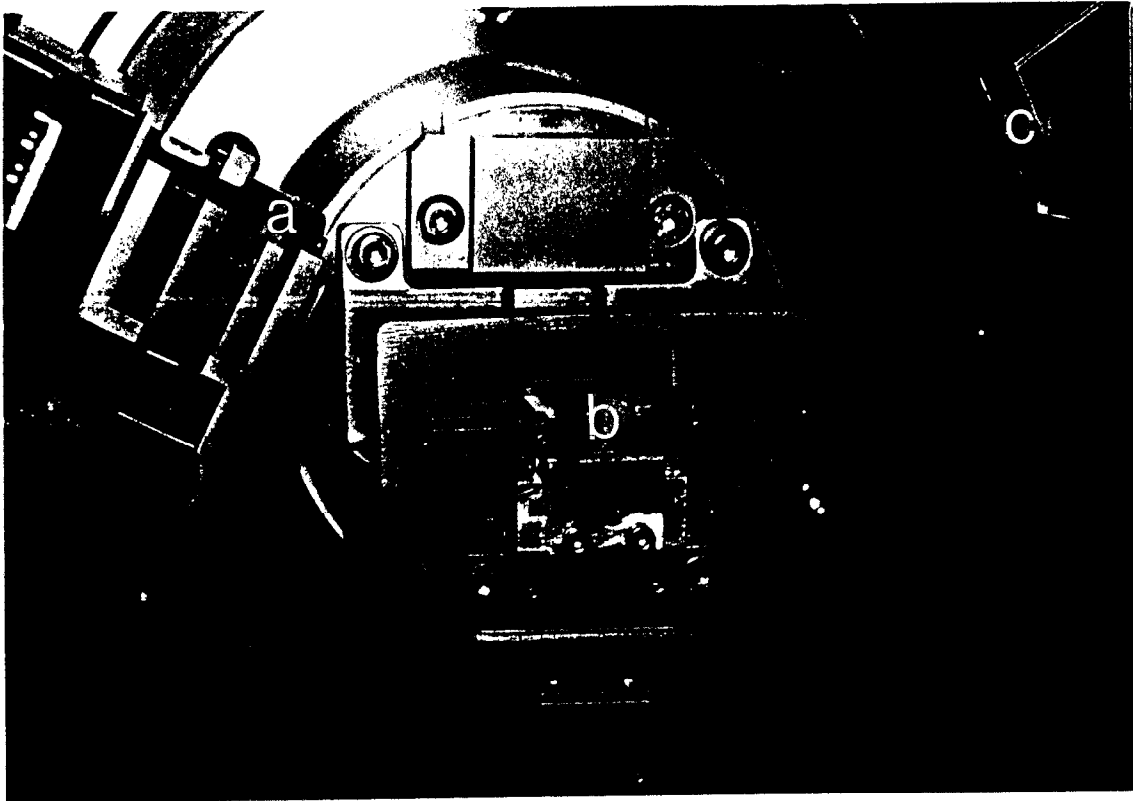


Figure 26 : Vues du diffractomètre de rayons X (Siemens D500) : microcollimateur (a), échantillon (b), détecteur linéaire (c).

### III. CONDITIONS ANALYTIQUES ET VALIDATION DE LA STRATEGIE OPERATOIRE

#### 1. Optimisation des conditions analytiques

Il est important ici de préciser que le protocole de préparation des échantillons n'aurait pas pu être développé tel qu'il est décrit sans l'utilisation de l'appareillage mis à disposition par la Section de Géochimie (DCC/DESD/SESD) du C.E.A. de Fontenay-aux-Roses. Ce diffractomètre (Siemens D500, anticathode de Cobalt) est en effet équipé d'un détecteur à localisation linéaire (Elphyse) et d'un système de collimation du faisceau incident (figure 26). Ce type de détecteur est particulièrement adapté à l'analyse de faibles quantités de matière (Rassineux *et al.*, 1988, Foster and Wolfel, 1988) dans la mesure où l'intensité diffractée est accumulée sur plusieurs degrés  $2\theta$  simultanément, l'ouverture de la fenêtre de détection étant de  $8^\circ 2\theta$  en mode balayage.

La réduction de la taille du faisceau incident est effectuée en combinant l'utilisation de fentes de faible ouverture ( $0.1^\circ$ ) et d'un micro-collimateur circulaire de  $400\ \mu\text{m}$  de diamètre placé juste avant l'échantillon. Un tel dispositif permet de travailler sur environ  $0.12\ \text{cm}^2$ , ce qui correspond à la surface d'un disque de céramique de 4 mm de diamètre. Sur les installations classiques, la surface atteinte par le faisceau incident est de l'ordre de  $10\ \text{cm}^2$ .

Une si petite surface d'analyse nécessite un positionnement très précis de l'échantillon dans le diffractomètre. Pour cela, le porte-échantillon peut être déplacé dans les directions X et Y d'un plan horizontal à l'aide de vis millimétriques, la position du faisceau de rayons-X incident étant repérée à l'aide d'un faisceau laser et d'une lunette de visée.

L'analyse des échantillons est réalisée dans les conditions suivantes : 35 kV et 30 mA pour la tension et le courant du générateur. Le balayage est effectué entre  $4$  et  $40^\circ 2\theta$ , la vitesse de rotation du goniomètre étant de  $750\ \text{s}/^\circ 2\theta$ , ce qui conduit à un peu plus de 9 heures d'acquisition pour chaque échantillon. Ce large domaine angulaire nous permet de détecter à la fois la présence des minéraux argileux et celle d'autres silicates ou encore des carbonates. En effet, si les raies majeures des argiles apparaissent pour des angles de diffraction inférieurs à  $15^\circ 2\theta$ , celles du quartz, des feldspaths ou encore de la calcite apparaissent aux alentours de  $30^\circ 2\theta$ .

Ces conditions d'analyse ont été appliquées à tous nos échantillons, que ce soit pour les tests méthodologiques sur des produits purs ou encore pour la caractérisation minéralogique des aérosols désertiques prélevés en zone de retombées.

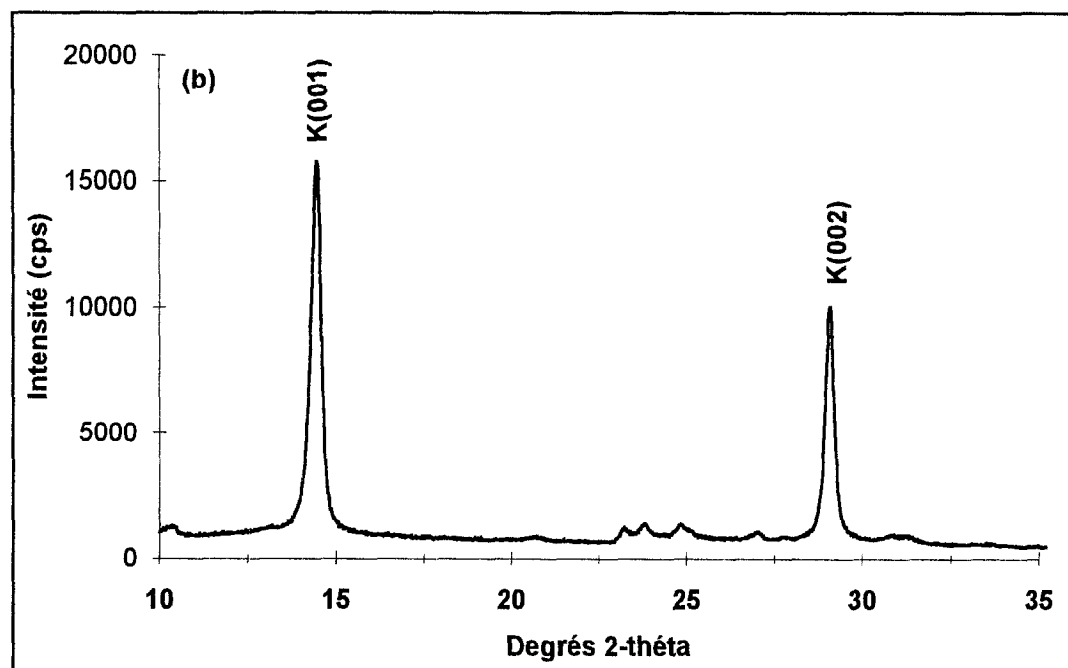
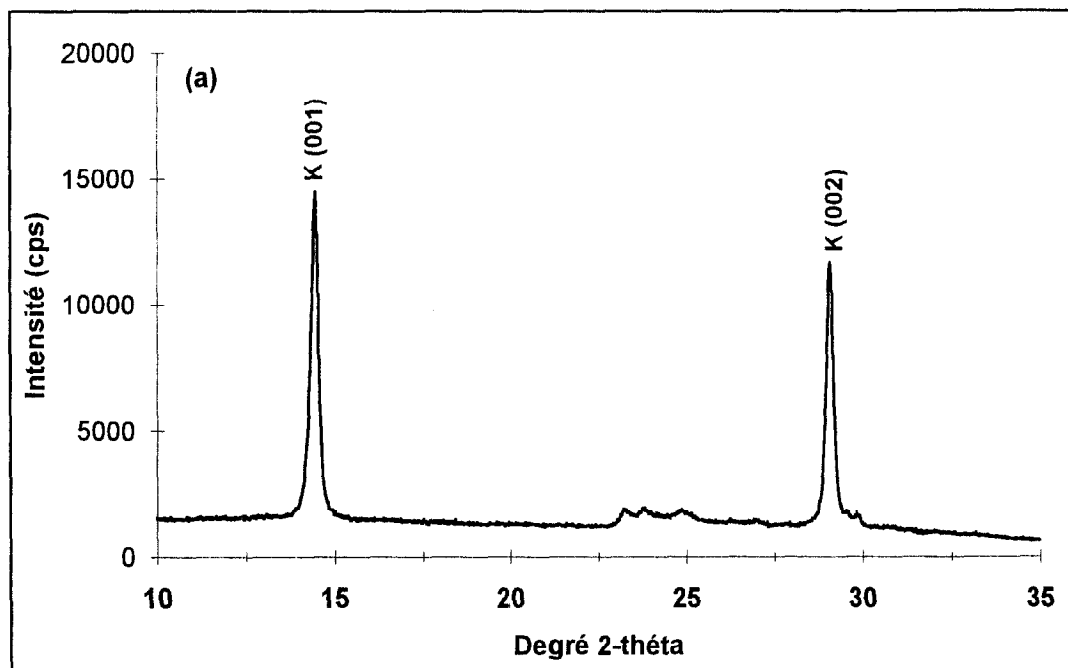


Figure 27 : Spectres DRX d'échantillons de kaolinite (Saint-Austell) préparés suivant deux protocoles : (a) 1 mg déposé par sédimentation sur céramique ; (b) plusieurs dizaine de mg préparés par étalement et pression d'une poudre.

## 2. Tests de validation méthodologique

Les différents tests effectués au cours du développement du protocole de préparation, et exposés précédemment, ont surtout porté sur l'évaluation des pertes de matière et donc finalement sur la représentativité de l'échantillon final par rapport aux filtres de prélèvement initiaux.

Il s'agit maintenant de s'assurer que la réponse obtenue en diffraction de rayons-X à partir des ces échantillons est correcte, c'est-à-dire qu'elle reflète bien leur composition minéralogique. Il est donc important :

- d'estimer la qualité des diffractogrammes obtenus sur ces faibles quantités de matière
- de tester la reproductibilité de la méthode de préparation
- de vérifier que la relation entre l'intensité diffractée par un minéral et sa masse dans l'échantillon est linéaire et indépendante de tout autre paramètre. Ce dernier point est un préalable pour le traitement quantitatif des diffractogrammes.

Aussi, différents tests ont été réalisés, tant sur des échantillons de laboratoire (produits purs, mélanges binaires) que sur les échantillons de terrain. Pour les échantillons de laboratoire (produits purs ou mélanges binaires), la quantité totale de matière analysée a été systématiquement fixée à 1 milligramme afin de s'approcher le plus possible des échantillons de terrain.

### 2.1. Qualité générale des diffractogrammes de rayons X

#### 2.1.1 Réponse d'un produit pur : exemple de la kaolinite

Dans un premier temps, nous avons comparé la réponse d'une kaolinite (Saint-Austell, Grande Bretagne) en faisant varier la quantité de matière et la méthode de préparation. Le premier échantillon est préparé par sédimentation sur céramique et la masse est de 1 mg tandis que le second correspond à une poudre de plusieurs dizaines de mg, étalée à sec à l'aide d'une lame de verre. Les deux diffractogrammes de rayons X obtenus sont reproduits sur la figure 27.

La réponse de ces deux échantillons est tout à fait équivalente. Les pics de diffraction sont aussi bien définis pour l'échantillon correspondant à 1 mg de kaolinite (figure 27a) que pour celui correspondant à une masse plus importante (figure 27b). Cela se traduit en particulier par un rapport "pic sur bruit de fond" élevé. Il est en effet respectivement égal à 14 et à 10 pour chacune des raies (indexées K(001) et K(002)), quelle que soit la quantité de matière et le mode de préparation.

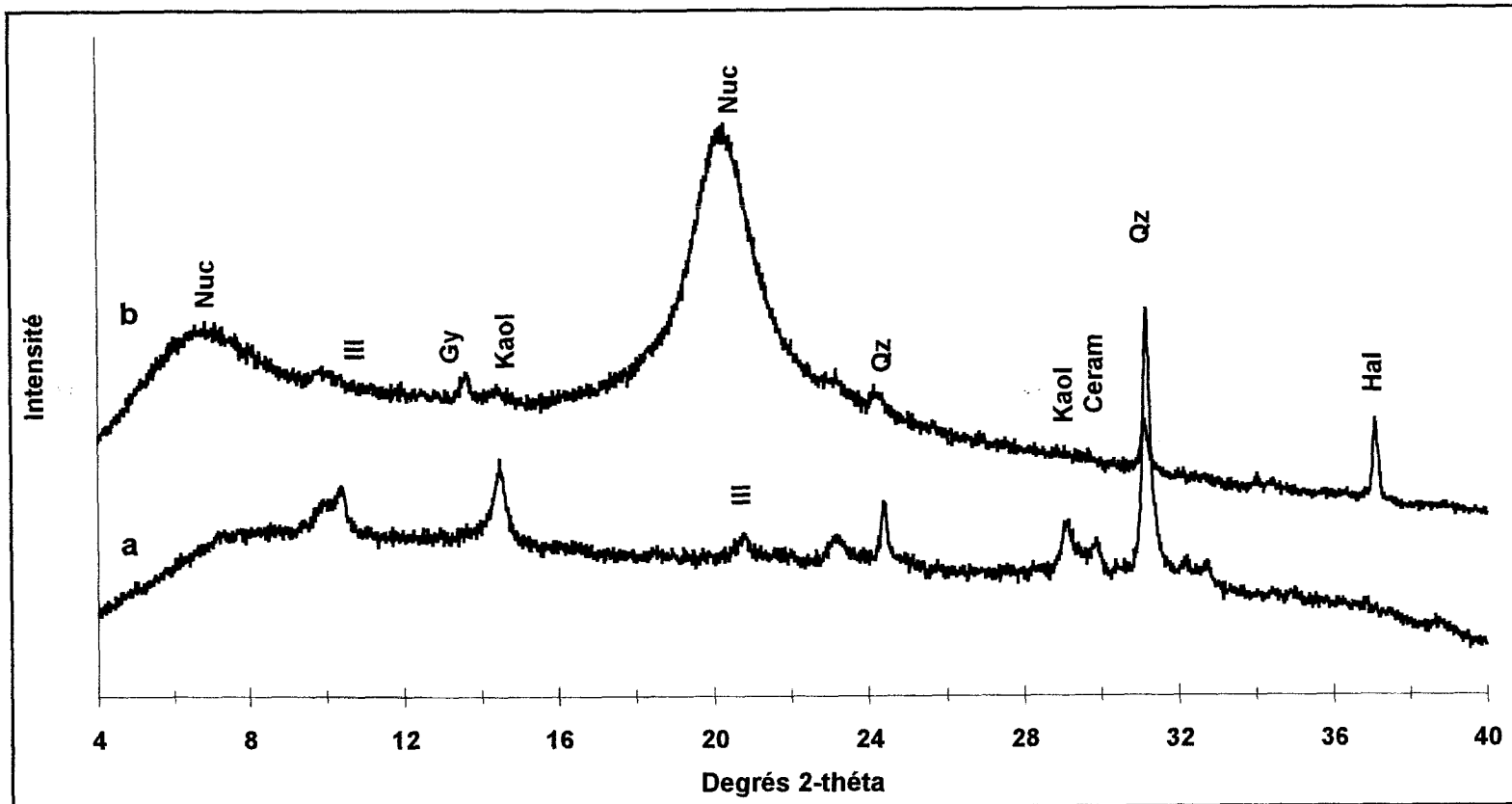


Figure 28 : Spectres DRX d'un échantillon de poussières sahariennes collectés à Sal : (a) après extraction du filtre de prélèvement et dépôt sur une céramique ; (b) directement sur le filtre de prélèvement ; Nuc: filtre Nuclepore, Ill: illite, Gy: gypse, Kaol: kaolinite, Qz: quartz, Ceram: support en céramique, Hal: halite.

La bonne résolution de ces deux raies est d'autant plus importante que ce sont les deux raies majeures de ce minéral; elles seront donc utilisées pour son identification. De plus, elles correspondent aux deux premières réflexions basales de ce minéral, et sont donc un indicateur du degré d'orientation des particules. Rappelons en effet que ce sont les intensités diffractées par ces plans parallèles à la surface du feuillet (et indexés  $(00l)$ ) que l'on tente de renforcer par la préparation d'échantillons orientés, au détriment des plans  $(hkl)$ .

Les réflexions des plans  $(hkl)$  sont en partie représentées par le massif de pics situé vers  $24^\circ 2\theta$ . Aussi, plus le degré d'orientation des particules est élevé, plus l'intensité diffractée par ces plans est faible. La préparation d'un échantillon par étalement et pression d'une poudre conduit à une bonne orientation des particules et le degré d'orientation obtenu par cette méthode peut servir de référence. Aussi, on remarquera que l'intensité relative de ce massif de pics pour l'échantillon déposé par sédimentation est comparable.

Le mode de dépôt retenu pour la préparation des échantillons conduit donc à une bonne orientation des particules argileuses. De plus, la figure 27 montre clairement que la qualité des diffractogrammes n'est pas altérée par la diminution de la quantité de matière analysée.

Les autres minéraux rencontrés dans les échantillons, tels que le quartz ou la calcite, n'ont pas fait l'objet de tests particuliers puisque l'analyse réalisée directement sur les filtres de prélèvement a montré que ces minéraux étaient déjà détectables. L'amélioration générale des diffractogrammes ne peut donc que renforcer leur réponse.

Il s'agit par contre de voir dans quelle mesure la qualité de l'analyse est conservée lorsque l'on observe un mélange naturel complexe, comportant à la fois des minéraux argileux et des minéraux non-argileux.

### 2.1.2 Réponse d'un mélange naturel complexe

La figure 28 montre un diffractogramme de rayons-X d'un échantillon de poussières collectées au Cap-Vert, après extraction de la matière et dépôt de celle-ci sur une céramique (figure 28a). Pour comparaison, le diffractogramme du même échantillon réalisé directement sur le filtre Nucléopore initial est aussi reporté (figure 28b).

On constate que l'élimination du filtre Nucléopore laisse maintenant apparaître un large domaine angulaire sous lequel se trouve notamment les pics correspondant aux plans  $(001)$  et  $(002)$  de l'illite, apparaissant respectivement à  $9.9 \text{ \AA}$  ( $10^\circ 2\theta$ ) et à  $4.95 \text{ \AA}$  ( $21^\circ 2\theta$ ). L'orientation des minéraux argileux et la concentration de la matière sur une petite surface

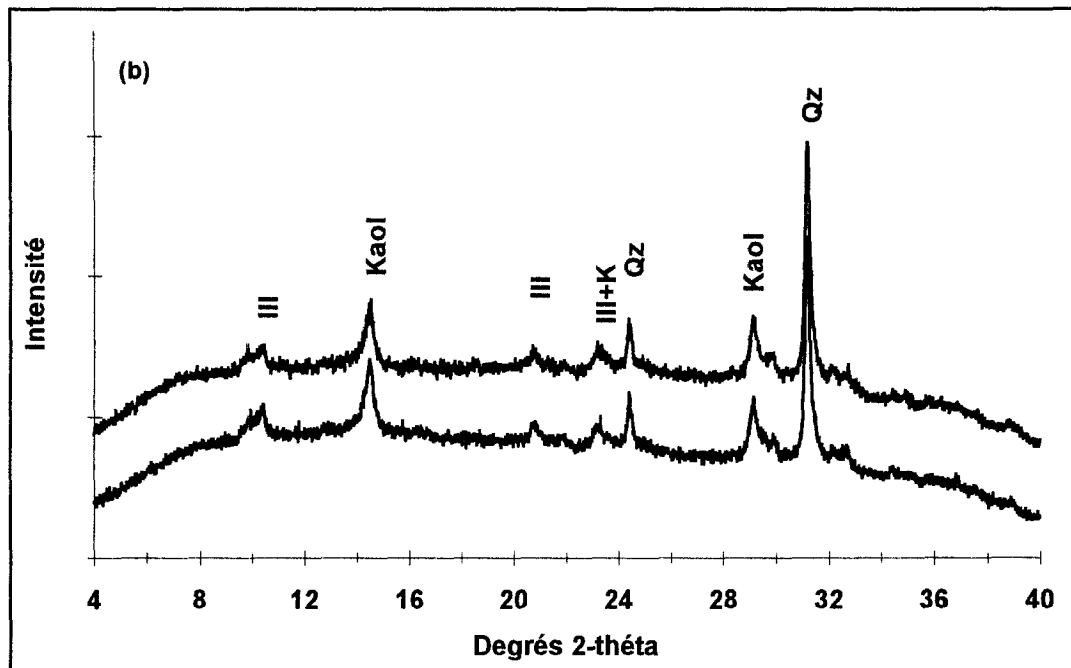
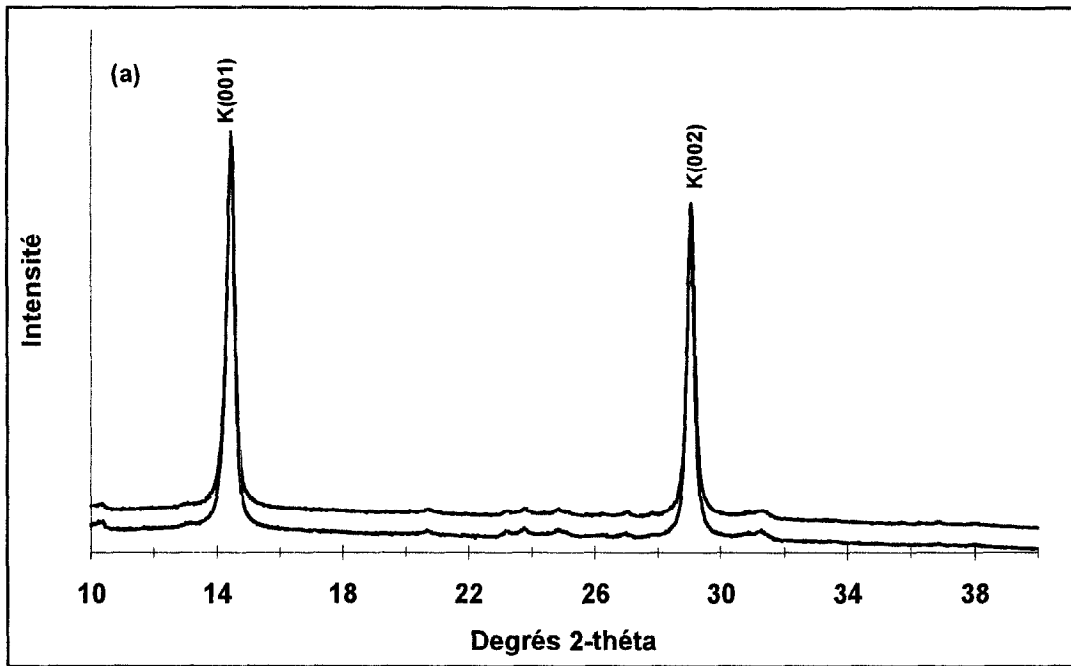


Figure 29 : Tests de reproductibilité du protocole de préparation des échantillons : (a) deux préparations de kaolinite strictement identiques et (b) deux aliquotes d'un échantillon de poussières sahariennes collectés à Sal et préparés à partir d'un seul filtre initial suffisamment chargé ; Ill: illite, Kaol: kaolinite, Qz: quartz.



conduisent à une augmentation générale de l'intensité diffractée. On notera l'apparition des pics de diffraction des minéraux argileux, notamment ceux de l'illite et de la kaolinite. Il en est de même pour les feldspaths et les plagioclases, dont les pics majeurs apparaissent alors respectivement à 3.18 Å (32.5 °2θ) et 3.24 Å (32 °2θ). On notera par contre la disparition de deux pics de diffraction, à 7.58 Å (13 °2θ) et 2.82 Å (37 °2θ). Ils correspondent respectivement au gypse et à l'halite, ces deux minéraux étant solubilisés lors de la mise en suspension de la matière dans l'eau déionisée.

*Le transfert de la matière sur un support présentant un faible bruit de fond, l'application d'une technique de préparation spécifique aux minéraux argileux et la réduction de la surface d'analyse par collimation du faisceau incident ont permis d'abaisser considérablement la limite de détection des minéraux présents.*

## 2.2. Reproductibilité du mode de préparation

La qualité de l'analyse étant acquise, il s'agit d'évaluer la reproductibilité du mode de préparation appliqué, depuis l'extraction jusqu'au dépôt sur céramique. Pour cela, deux types de tests ont été réalisés :

- 1- préparation d'échantillons de produits purs en double exemplaire
- 2- préparation de deux échantillons à partir d'un même filtre Nucléopore

Les résultats de ces tests sont présentés sur la figure 29:

a - les diffractogrammes de deux préparations de 0.7 mg de kaolinite (Saint-Austell, Grande Bretagne) se superposent parfaitement, aussi bien du point de vue de la position angulaire des deux pics majeurs que de celui de l'intensité diffractée. La réponse d'un échantillon simple est donc tout à fait reproductible.

b- les diffractogrammes des deux aliquotes d'un échantillon de poussières sahariennes permettent d'évaluer l'influence de la matrice sur la reproductibilité de la préparation puisque l'on a alors à faire à un mélange complexe. Là aussi, les deux diffractogrammes sont tout à fait comparables: on retrouve les mêmes espèces minéralogiques et les rapports d'intensité entre les pics majeurs des différents minéraux pris deux à deux sont conservés d'un aliquote à l'autre.

De plus, si l'on compare le rapport entre les réflexions (002) et (001) de la kaolinite mesuré d'une part, sur l'échantillon de produit pur et d'autre part, dans le mélange, on constate que ce rapport est conservé et est proche de 0.8. La réponse globale de la kaolinite n'est donc pas affectée par la présence des autres minéraux.

Finalement, que ce soit sur des *échantillons simples (kaolinite pure)* ou sur des *mélanges complexes (aérosols désertiques)* mais toujours en *faible quantité*, le protocole de préparation développé conduit à des *diffractogrammes de bonne qualité* (rapport pic/bruit de fond élevé). De plus, ces tests montrent que *les résultats obtenus sont reproductibles et que notre protocole de préparation assure la conservation des associations minérales et des intensités relatives des réflexions des minéraux pris deux à deux.*

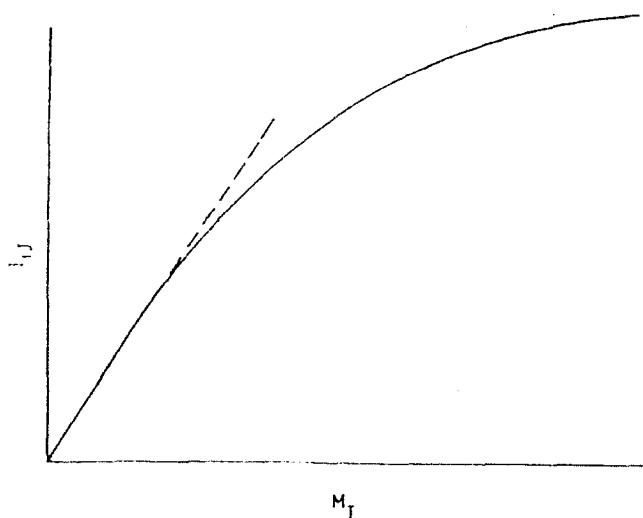
Mais, pour envisager un traitement quantitatif des données, il faut, en outre, s'assurer que l'intensité diffractée et la quantité de matière sont bien directement liées.

### 2.3. Linéarité de la relation : Intensité = f (Masse)

L'analyse quantitative en diffraction de rayons X est basée sur le principe suivant : *"il existe une relation de proportionnalité linéaire entre l'intensité diffractée par un minéral et sa quantité en masse dans l'échantillon"*. Le facteur de proportionnalité dépend des caractéristiques cristallographiques de chaque minéral, de l'absorption du rayonnement incident par l'échantillon et aussi de constantes liées à l'appareillage utilisé.

Avant toute tentative de traitement quantitatif des données il est indispensable de s'assurer que les échantillons vérifient cette loi générale. Deux facteurs ont une influence sur la linéarité de la relation :

- Les phénomènes d'absorption (ou effets de matrice) qui induisent à partir d'une certaine masse un écart à la linéarité, comme le montre la figure 30 (Bradley, 1967):



**Figure 30:** Relation générale liant l'intensité diffractée par un minéral ( $I_{ij}$ ) et sa masse dans l'échantillon ( $M_j$ ), d'après Bradley (1967).

- L'orientation des minéraux argileux conduit à l'augmentation de l'intensité diffractée par les réflexions basales. Or, c'est la mesure de ces réflexions qui est utilisée pour l'analyse quantitative car elles sont les plus intenses. Aussi, une variation de l'intensité diffractée peut traduire une variation du degré d'orientation des particules argileuses, en dehors de la variation de la quantité de matière.

Il est donc indispensable de s'assurer que :

- Les phénomènes d'absorption sont négligeables dans le domaine de masse représentatif de nos échantillons

- Les variations d'intensité diffractée sont uniquement dues à des variations de quantité de matière

Pour cela, des courbes de calibration ont été établies pour la kaolinite et le quartz. Les références minérales utilisées sont une kaolinite de Saint-Austell (Grande Bretagne) et du quartz de Fontainebleau (France). Des mélanges binaires kaolinite-quartz, de masse totale de l'ordre de 1 mg, ont donc été préparés en faisant simultanément varier les proportions relatives de chacun de ces deux minéraux d'un échantillon à l'autre, par pas de 20 % environ.

L'établissement des courbes de calibration à partir de mélanges binaires kaolinite-quartz est discutable. En effet, l'analyse quantitative de ces deux types de minéraux (argileux et non-argileux) ne devrait pas en toute rigueur, être réalisée simultanément. Il faudrait travailler sur des préparations différentes puisque la présence de minéraux anguleux comme le quartz peut perturber l'orientation des argiles. Mais leur présence simultanée dans les aérosols, et l'impossibilité d'en effectuer une séparation (en raison de la faible quantité de matière disponible), nous ont conduits à travailler sur ces mélanges. Même si cette approche est peu conventionnelle, elle nous paraît mieux adaptée à la réalité imposée par les échantillons de terrain.

Les courbes de calibration obtenues à partir de ces mélanges sont présentées sur la figure 31. Pour chaque minéral, l'intensité des deux réflexions les plus intenses a été reportée en fonction de sa masse dans l'échantillon. Ce sont les réflexions des plans (001) et (002) de la kaolinite (figure 31a), apparaissant respectivement à 7.12 Å (14.2 °2θ) et 3.56 Å (29 °2θ) et celles des plans (100) et (101) du quartz (figure 31b), apparaissant à 4.25 Å (24.3 °2θ) et 3.33 Å (31.1 °2θ), respectivement. L'intensité, exprimée en nombre de coups par seconde et par pas, représente la surface contenue sous le pic de diffraction, après soustraction du bruit de fond.

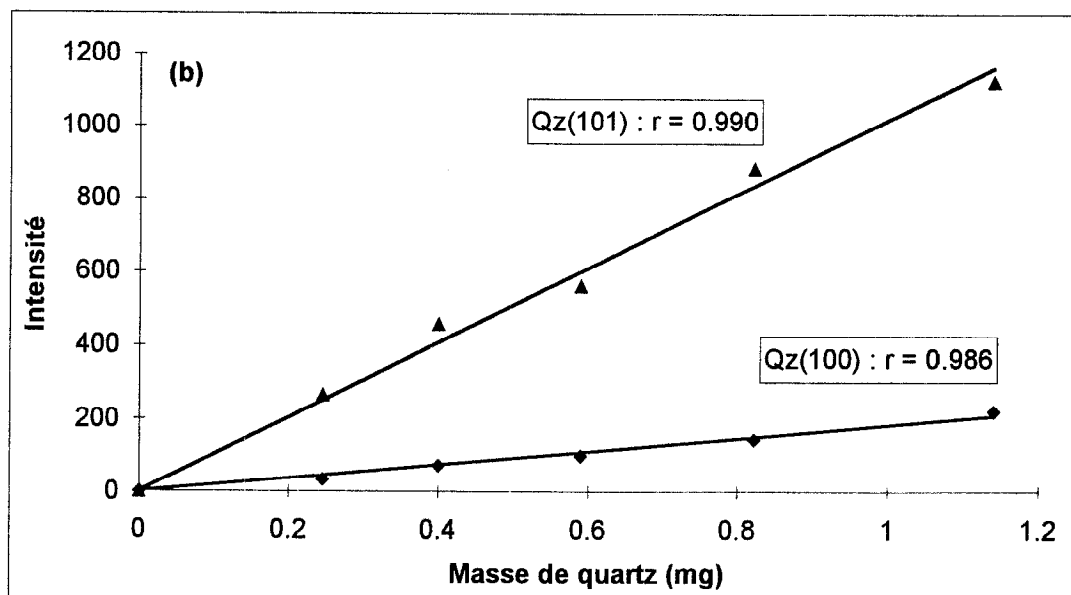
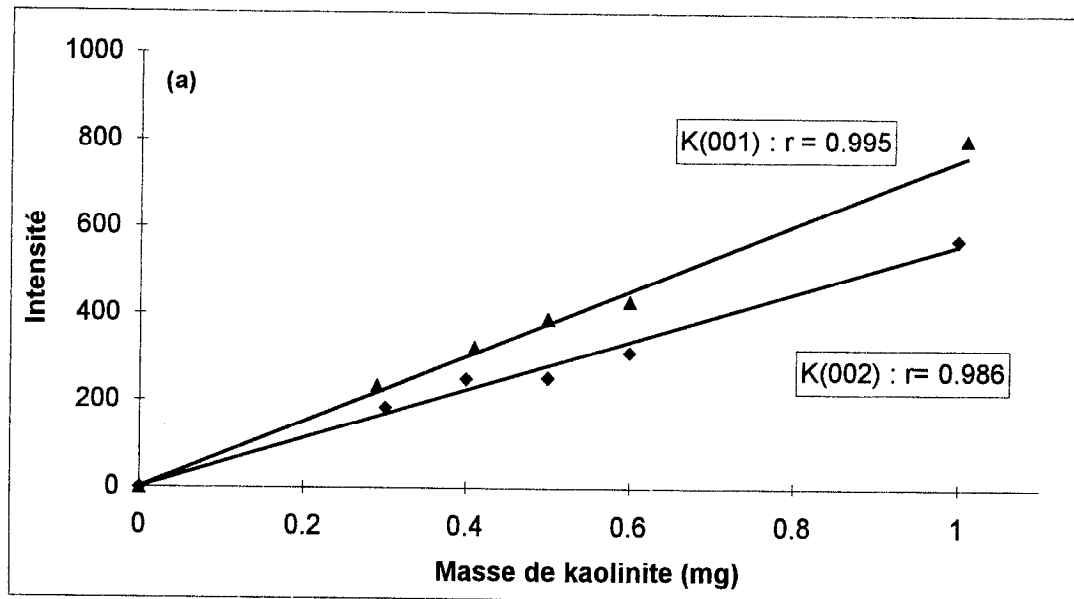


Figure 31 : Droite d'étalonnage des deux raies majeures de la kaolinite et du quartz : (a) raies (001) et (002) de la kaolinite ; (b) raies (101) et (100) du quartz.

La relation obtenue entre l'intensité diffractée et la masse est bien linéaire dans le domaine de masse analysée. Les coefficients de régression linéaire ( $r$ ) sont respectivement égaux à 0.995 et 0.986 pour les réflexions (001) et (002) de la kaolinite et à 0.986 et 0.990 pour les réflexions (100) et (101) du quartz. Aucun effet de matrice (par absorption) n'est observé lorsque la masse totale de l'échantillon est de l'ordre du milligramme. Cela traduit par ailleurs une bonne adéquation entre la taille du dépôt (diamètre de la céramique) et la taille de la surface d'analyse (taille de l'impact du faisceau incident).

En ce qui concerne particulièrement la kaolinite, l'obtention d'une relation linéaire nous permet de supposer que la présence de minéraux anguleux, comme le quartz, n'affecte pas considérablement l'orientation des particules argileuses. Si effet il y a, celui-ci semble constant quelles que soient les proportions relatives de ces deux types de minéraux dans l'échantillon. Rappelons en effet que ces droites d'étalonnage ont été établies à partir de mélanges binaires dans lesquels les proportions de kaolinite et de quartz varient simultanément de 20 à 80 %, et cela par pas de 20 %. Par conséquent, la présence systématique de quartz dans les échantillons de poussières sahariennes ne devrait pas poser de problème particulier pour l'estimation simultanée des proportions relatives des minéraux argileux et non-argileux.

Ajoutons que les droites d'étalonnage de la kaolinite et du quartz que nous venons d'établir ne constituent qu'un test de validation méthodologique et non pas un outil de quantification de ces minéraux dans les échantillons de poussières sahariennes.

Les tests réalisés sur des produits purs, des mélanges binaires et des mélanges naturels complexes montrent donc que le développement méthodologique réalisé conduit à :

- Une analyse de **bonne qualité** pour une quantité de matière **de l'ordre du milligramme**
- Une méthode de préparation des échantillons **reproductible**
- Une **relation linéaire** entre l'intensité diffractée et la masse

#### IV. ANALYSE SEMI-QUANTITATIVE

L'approche quantitative classique consiste à évaluer, pour chaque minéral présent, la valeur du facteur de proportionnalité liant l'intensité diffractée à la masse. Ces méthodes sont généralement basées sur une comparaison avec l'intensité diffractée par des minéraux de références, plus connus sous le nom de standards minéralogiques. A ces méthodes classiques s'ajoutent des méthodes pour lesquelles la diffraction de rayons-X n'a qu'une finalité qualitative et qui ne nécessitent donc pas de références minéralogiques. Dans ce cas, la relation liant l'intensité et la masse n'est pas recherchée, mais des données complémentaires sont nécessaires, qu'il s'agisse de la composition chimique globale ou ponctuelle, ou encore des propriétés physico-chimiques des minéraux.

Il ne s'agit pas ici de faire une description détaillée des différentes méthodes existantes, mais de montrer, par élimination successive, comment nous avons finalement choisi de traiter l'analyse quantitative, et à quelles données supplémentaires nous avons dû faire appel. Toutes ces méthodes sont détaillées dans Brindley et Brown (1980) et Bish et Post (1989).

### 1. Rappel des différentes méthodes de quantification : avantages et inconvénients

#### 1 1. L'analyse quantitative sans standards.

##### 1.1.1. Méthode des fractionnements successifs.

Cette méthode (Salyn et Drits, 1972), généralisée par Zevin (1977) est très peu appliquée car elle nécessite une importante quantité de matière initiale. En effet, pour  $n$  phases à quantifier, il faut disposer de  $n$  fractions de l'échantillon initial, toutes différentes les unes des autres. Ces fractions de l'échantillon initial sont obtenues par différents processus de fractionnement, comme la séparation granulométrique par voie humide par exemple. L'idéal étant d'obtenir une séparation complète des différentes phases minérales, chacune d'entre elles pouvant ensuite être considérée comme un standard. Mais une telle séparation est généralement infaisable. Compte tenu de la quantité de matière dont nous disposons, l'application d'une telle méthode n'est pas envisageable.

##### 1.1.2. Calcul normatif à partir de la composition chimique globale.

Ce type d'approche a été particulièrement développé pour l'étude des sols argileux, systèmes complexes et de grande variabilité minéralogique. Ces méthodes nécessitent la

détermination précise de la composition chimique globale de l'échantillon et la connaissance de la nature (accessible par diffraction de rayons X) et de la composition chimique de chacune des phases minérales présentes. Elles s'appuient sur la relation suivante :

$$a_i x_i + b_i y_i + \dots = 100 \times k_i$$

où  $a_i$ ,  $b_i$ , ... et  $k_i$  sont les pourcentages de l'élément  $i$  dans les phases minérales X, Y, ... et dans l'échantillon total, respectivement ;  $x$ ,  $y$ , ... sont les pourcentages des phases minérales X, Y, ... dans l'échantillon. Lorsque l'on exprime cette relation pour tous les éléments  $i$ , on obtient un système d'équations linéaires.

Sachant que les éléments majeurs de tous les minéraux argileux sont le silicium, l'aluminium, le fer, le magnésium et le potassium, la solution d'un tel système ne peut être obtenue sans le recours à un certain nombre de contraintes. C'est dans le choix de ces contraintes que se différencient les différentes méthodes existantes. Certaines intègrent uniquement la variabilité de composition chimique des minéraux (issue de la littérature ou mesurée) et appliquent des résolutions graphiques (Pearson, 1978; Hodgson et Dudeney, 1984) ou statistiques (Gold *et al.*, 1983). D'autres (par exemple, Johnson *et al.*, 1985) introduisent les propriétés physico-chimiques des minéraux argileux (capacité d'échange cationique, surfaces spécifiques, perte d'eau à différentes températures, ...). Les développements récents portent sur les programmes de calcul avec l'utilisation d'équations non-linéaires (Calvert *et al.*, 1989; Laird et Dowdy, 1994) permettant la détermination simultanée de la quantité et de la composition chimique d'au moins deux phases dans un mélange.

Mais toutes ces méthodes de calcul nécessitent la mise en place d'analyses chimiques complémentaires, qui sont rarement réalisables lorsque l'on dispose de peu de matière. Par ailleurs, l'analyse chimique globale dont nous disposons pour nos échantillons d'aérosols n'est pas représentative de l'échantillon analysé en diffraction de rayons X. Rappelons que le protocole de préparation développé conduit à la solubilisation des sels initialement présents, et qui peuvent être abondants en région océanique.

### 1.1.3. Simulation de diffractogrammes de rayons-X.

Cette méthode est basée sur la méthode d'affinement de Rietveld (1969), initialement développée pour l'étude détaillée des structures cristallines. Elle consiste à ajuster parfaitement un diffractogramme simulé (ou calculé) à un diffractogramme obtenu expérimentalement. Son application nécessite donc une connaissance précise de la composition chimique et des caractéristiques structurales de chacune des phases à quantifier. D'un point de vue pratique, ces

informations peuvent être aussi difficiles à obtenir que des références minéralogiques représentatives des phases minérales de l'échantillon inconnu.

Ce rapide exposé montre que les méthodes ne nécessitant pas de standards ne sont pas réellement adaptées à l'étude de nos échantillons. Aussi, nous allons voir en détail les méthodes plus classiques utilisant des standards minéralogiques.

## 1.2. L'analyse quantitative avec standards

Bien que le principe fondamental de chacune de ces méthodes puisse varier (standard externe, standard interne), toutes s'appuient sur une comparaison avec des minéraux de référence. Aussi, dans un premier temps, nous ne tiendrons pas compte de cette difficulté majeure qu'est la recherche de références minéralogiques représentatives des minéraux présents dans l'échantillon inconnu, en particulier pour les minéraux argileux.

### 1.2.1. Méthodes utilisant un standard externe

D'une façon générale, ces méthodes s'appuient sur *la comparaison des intensités mesurées dans l'échantillon inconnu avec des droites d'étalonnage*, préalablement établies à partir de produits purs ou de mélanges.

Lorsque le standard externe est un minéral pur, la mesure ou l'estimation des coefficients d'atténuation (ou coefficients d'absorption) est nécessaire afin de prendre en compte les effets de matrice (Alexander et Klug, 1948; Leroux *et al.*, 1953). Si cette méthode est bien adaptée à l'estimation des proportions d'une seule phase dans un mélange, elle est plus difficile à réaliser pour la quantification simultanée de plusieurs phases.

Lorsque les courbes de calibration sont réalisées à partir de mélanges contenant toutes les espèces à quantifier, la mesure des coefficients d'absorption n'est plus indispensable. Glaccum et Prospero (1980) ont utilisé cette méthode pour la quantification des phases minérales présentes dans des échantillons de poussières sahariennes collectées à différentes stations de l'océan Atlantique Nord. Ils ont ainsi quantifié jusqu'à huit phases minérales simultanément. Mais le mode de prélèvement employé, filtration de l'air à fort débit, leur permet d'obtenir des quantités de matière de l'ordre de 15 à 30 mg. Aussi, la préparation des mélanges standards, dans lesquels les proportions de tous les minéraux doivent varier, est



que lorsque la masse totale des échantillons n'excède pas 5 mg, comme c'est le cas pour nos échantillons.

### 1.2.2. Méthodes utilisant un standard interne

Ces méthodes intègrent systématiquement les effets de matrice mentionnés précédemment par l'ajout d'une phase minérale donnée à l'échantillon inconnu.

♦ **Méthode des ajouts dosés** : Initialement développée par Lennox (1957), cette méthode consiste à ajouter à l'échantillon une quantité connue du minéral à quantifier. Cette opération, répétée plusieurs fois, permet de suivre l'augmentation de l'intensité diffractée par ce minéral et d'en déduire ainsi la quantité initialement présente. Il est clair que son application à la détermination simultanée de la quantité de plusieurs phases est assez délicate.

♦ **Méthode du standard interne** : C'est de loin la méthode la plus couramment utilisée pour l'analyse quantitative en diffraction de rayons X. Elle s'appuie sur *la mesure du rapport d'intensité entre le minéral à quantifier et une phase de référence ajoutée à l'échantillon* (Klug and Alexander, 1974). Ce rapport, mesuré dans l'échantillon inconnu, est comparé à des rapports déterminés dans des échantillons préalablement préparés. Il est donc absolument nécessaire que la phase de référence soit toujours ajoutée dans une proportion en masse connue et constante. Cela implique donc une connaissance "a priori" de la masse totale des échantillons à analyser.

Cette technique de quantification a notamment été appliquée par Leinen *et al.* (1994) pour l'étude d'aérosols sahariens prélevés sur mesh. Ces auteurs se réfèrent à la procédure décrite par Health and Piasis (1979), initialement développée pour l'analyse des minéraux argileux dans les sédiments océaniques (Biscaye, 1965). Dans ces deux exemples, la quantité de matière est suffisamment importante pour qu'une fraction de l'échantillon, de masse connue et constante, soit extraite. En ce qui nous concerne, la quantité disponible étant beaucoup plus faible et variable, cette méthode est difficilement applicable.

On remarquera que cette méthode fait appel à la notion de *rapport d'intensité*, laquelle est à la base de nombreux développements quantitatifs en diffraction de rayons X, notamment la méthode dite des Rapports d'Intensité de Référence, que je vais maintenant détailler.

### 1.3. La méthode des Rapports d'Intensité de Référence

#### 1.3.1. Principe général

Issus de la méthode du standard interne, les Rapports d'Intensité de Référence (notés RIR) représentent le rapport entre la raie *la plus intense* (et uniquement celle-ci) d'un minéral donné avec *la raie la plus intense d'un minéral de référence*, le corindon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Ce rapport est calculé à partir *d'un mélange binaire* entre ces deux phases présentes dans *un rapport de masse 1:1*.

La valeur de ce rapport est publiée pour un grand nombre de phases minérales par le *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*. En théorie, les rapports publiés sont directement utilisables si les échantillons sont préparés suivant une procédure définie par le JCPDS en introduisant une quantité connue de corindon dans l'échantillon. En pratique, il est généralement nécessaire de recalculer ces rapports car les phases minérales utilisées comme références par le JCPDS ne sont pas toujours (voire rarement) représentatives (chimiquement et structurellement) des phases observées. Ceci est particulièrement vrai pour les minéraux argileux (Brindley, 1980).

La détermination des RIR se fait à l'aide de la relation suivante :

$$\frac{I_i}{I_s} = R_{is} \times \frac{X_i}{X_s} \quad (1)$$

où  $I_i$  est l'intensité de la raie la plus intense du minéral  $i$  ;  $X_i$  sa proportion en masse dans l'échantillon ;  $I_s$  est l'intensité de la raie la plus intense du standard interne (corindon),  $X_s$  est la masse de corindon ajoutée. Lorsque le minéral  $i$  et le standard interne sont présents en proportion égale dans un mélange binaire, le rapport des intensités, noté  $R_{is}$ , est constant et représente le Rapport d'Intensité de Référence (RIR).

Une fois le RIR déterminé sur des mélanges théoriques, l'application de la relation (1) aux mélanges inconnus, auxquels la même proportion de corindon a été préalablement ajoutée, permet de déterminer la quantité du minéral  $i$ .

La principale contrainte de cette méthode est la préparation des mélanges binaires dans lesquels le minéral  $i$  et le standard doivent être présents en quantités strictement égales. Des développements ultérieurs ont permis de généraliser cette méthode des Rapports d'Intensité de Référence et d'en simplifier l'application. Parmi ces développements, nous nous référerons à la méthode dite de Chung.

## 1.3.2. La méthode de Chung.

La méthode des rapports d'intensité de référence a été modifiée à plusieurs reprises, notamment par Chung (1974a, b; 1975) pour finalement aboutir à une application beaucoup plus simple et intégrant aussi les effets de matrice. Par ces travaux, Chung a en effet montré que :

- l'analyse quantitative de mélanges peut être réalisée par interprétation directe des intensités diffractées, *sans ajout d'un standard ni établissement de droites d'étalonnage* (1974a), à condition de disposer des rapports d'intensité des phases minérales concernées ;

- le *minéral de référence*, choisi pour le calcul des RIR peut être *indifféremment un minéral ou un autre* (1974b), voire même *un des minéraux à quantifier de l'échantillon inconnu* (1975) ;

- le *calcul des facteurs d'intensité ne se fait pas nécessairement* à partir de mélanges où tous les minéraux, y compris le minéral de référence, sont présents *en quantités strictement identiques* (1975).

Davis (1980) apporte un développement supplémentaire en montrant que l'absence du minéral choisi comme référence pour le calcul des facteurs d'intensité n'empêche pas l'application de la méthode de Chung (1975).

Les travaux de Chung sont donc particulièrement importants puisqu'ils montrent entre autre que n'importe quelle phase minérale de l'échantillon inconnu peut être choisie arbitrairement comme la phase de référence, sans modification fondamentale de l'équation (1). En effet, celle-ci devient alors :

$$\frac{I_i}{I_r} = k_i \times \frac{X_i}{X_r} \quad (2)$$

où  $I_i$  et  $X_i$  ont la même signification que dans l'équation (1),  $I_r$  et  $X_r$  représentent les mêmes quantités mais pour le minéral  $r$  choisi comme référence et  $k_i$  est le rapport d'intensité entre une raie du minéral  $i$  et une raie du minéral  $r$ , *rapport préalablement évalué*. On notera la différence de notation lorsque le minéral de référence est le corindon ( $R_{is}$ ) ou un minéral choisi de façon arbitraire ( $k_i$ ). Chaque expérimentateur devra donc calculer au préalable son propre lot de facteurs  $k_i$  en fonction des minéraux les plus souvent rencontrés dans ses échantillons.

Mais, si l'équation (1) permet d'obtenir directement la masse absolue de chaque composé, la relation (2), quant à elle, ne le permet pas car les deux grandeurs  $X_i$  et  $X_r$  sont des quantités inconnues. Il faut donc contraindre le système par une relation supplémentaire traduisant l'hypothèse suivante : *la somme des proportions en masse des  $n$  composants du système est égale à 1*.

Une solution unique à ce système de n équations à n inconnues est de la forme :

$$X_i = \left( \frac{k_i}{I_i} \times \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{k_i} \right)^{-1} \quad (3)$$

où tous les termes sont strictement identiques à ceux définis pour l'équation (2).

Cette méthode de traitement semi-quantitatif est très utilisée, en particulier lorsqu'un grand nombre d'échantillons doivent être comparés les uns avec les autres. Elle simplifie considérablement la mise en place du traitement quantitatif des données puisque :

- il n'est plus nécessaire d'établir les droites d'étalonnage requises pour l'application des autres méthodes ;
- les problèmes d'interférence sur la raie majeure du minéral à quantifier et du standard sont contournés par l'utilisation d'une raie quelconque ;

La contrainte majeure de cette méthode réside dans l'hypothèse que la somme des n masses des phases identifiées est égale à 100 %, ce qui n'est pas le cas lorsque l'échantillon contient des phases non cristallines (amorphes), non détectables en diffraction de rayons X. Dans ce cas, les analyses représentent exclusivement les proportions relatives des phases cristallines de l'échantillon, et, même si ces proportions risquent d'être surestimées, *le rapport de proportionnalité entre deux phases reste néanmoins constant.*

C'est l'application de cette méthode que nous avons développée pour l'étude de nos échantillons d'aérosols, en mettant à profit deux de ses caractéristiques fondamentales, rappelées ici :

- Le minéral de référence, choisi pour le calcul des facteurs d'intensité, est un des minéraux présents dans les échantillons
- Le calcul des facteurs d'intensité est effectué à partir d'un mélange dans lequel les minéraux ne sont pas nécessairement présents en quantités strictement identiques.

## 2. Application de la méthode de Chung à nos échantillons

Indépendamment du type d'échantillons, l'étape préalable à l'application de la méthode de Chung est le calcul des facteurs d'intensité ( $k_i$ ). Ce calcul nécessite donc la recherche de références minéralogiques représentatives des minéraux rencontrés dans les échantillons inconnus.

## 2.1. Choix de nos références minéralogiques

C'est l'aspect le plus délicat car le choix des références minéralogiques conditionne entièrement la représentativité de l'analyse effectuée. Comme nous l'avons déjà mentionné à de nombreuses reprises, les minéraux naturels, et en particulier les minéraux argileux, présentent un certain degré de variabilité, tant chimique (substitution élémentaire) que structurale (ordre-désordre cristallin).

### 2.1.1. Influence de la variabilité naturelle des minéraux sur la valeur des facteurs d'intensité $k_i$

Rappelons ici, que contrairement aux techniques d'analyse chimique élémentaire, la diffraction de rayons-X est sensible à la variabilité des minéraux. Les propriétés cristallographiques d'un minéral sont en effet contenues dans son diffractogramme de rayons-X, par le biais de la position des pics de diffraction, de leur forme et de leur intensité. Des variations de ces propriétés ont donc inévitablement des conséquences sur la valeur des facteurs  $k_i$  puisque ceux-ci sont calculés à partir de rapports d'intensité diffractée.

A titre d'exemple, les données extraites de Davis (1978), rassemblées dans le tableau 3, permettent d'évaluer la variabilité naturelle de quelques minéraux couramment rencontrés.

**Tableau 3** : Variabilité des facteurs d'intensité ( $k_i$ ) mesurés pour quelques minéraux naturels couramment rencontrés\* (d'après Davis, 1978)

	hkl	$k_i$
Quartz (fin)	101	0.50
Quartz	101	1.47†
Calcite (hydrothermale)	014	0.09
Calcite	014	0.24
Calcite	014	0.48
Calcite	014	0.18
Hematite	014	0.33
Hematite	014	0.12
Gypse (Black Hills)	020	0.07
Gypse (Wyoming)	020	0.43

\* calculés par rapport à la raie (111) de la fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) ;  $\text{CuK}\alpha$ .

†  $k_i$  anormal

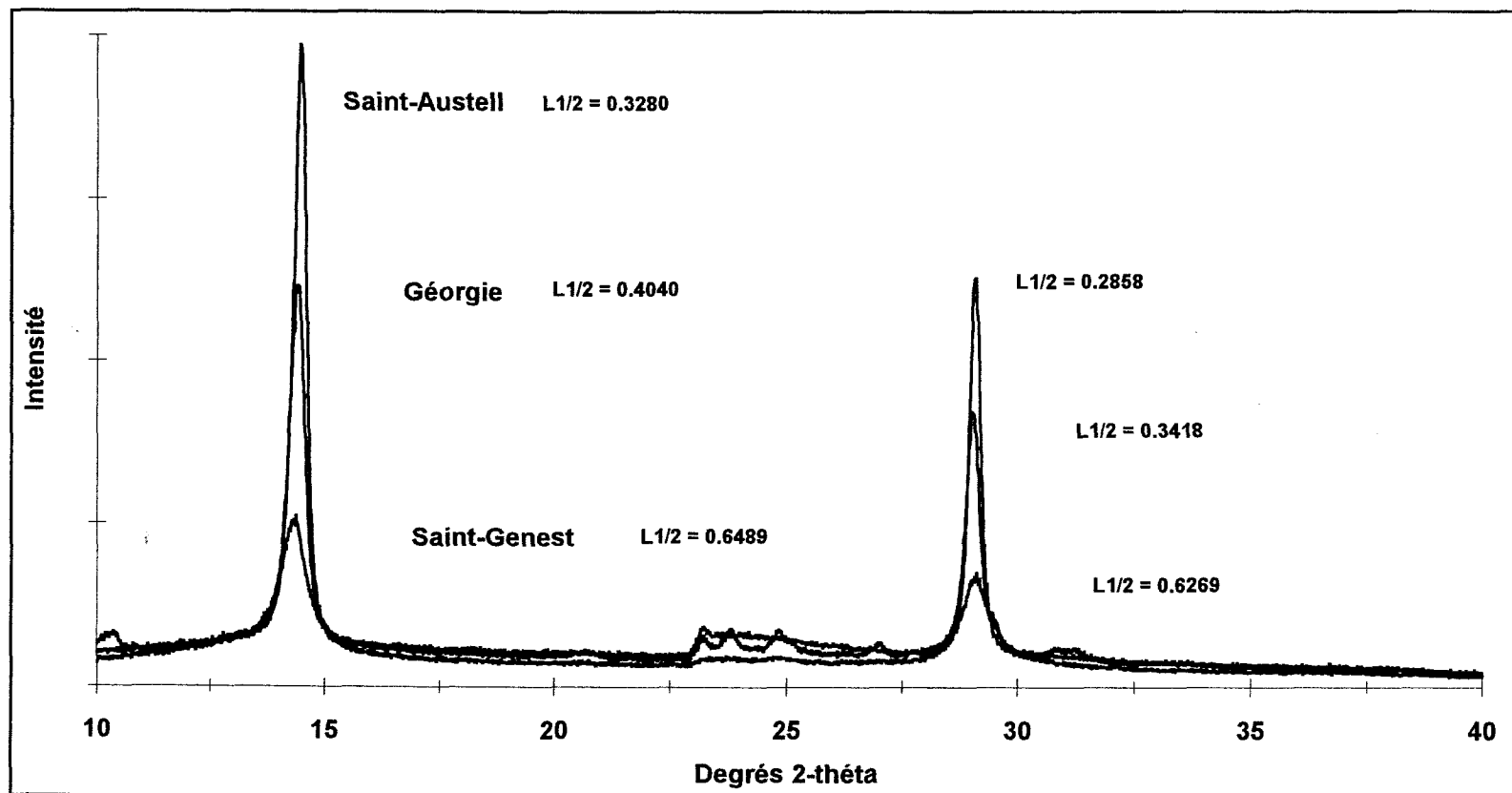


Figure 32 : Spectre DRX de kaolinite de différentes origines : kaolinite Saint-Austell (hydrothermale) ; kaolinite de Géorgie (hydrothermale) ; kaolinite de Saint-Genest (sédimentaire);  $L_{1/2}$  : largeur à mi-hauteur.

Les facteurs d'intensité ( $k_i$ ) mesurés peuvent varier considérablement pour une même espèce minérale. Par exemple, pour deux calcites d'origine différente, ils peuvent différer d'un facteur 5. Cet écart traduit une "histoire géologique" différente, laquelle n'est donc pas sans conséquences sur l'interprétation quantitative des données de diffraction de rayons X.

Les ordres de grandeur de variation pour les minéraux argileux peuvent être encore plus importants, puisqu'à la différence d'origine s'ajoute une variabilité chimique (substitution élémentaire). La littérature ne fournit pas de données comparables à celles présentées dans le tableau 3 pour les minéraux argileux.

Pour illustrer notre propos, nous avons comparé la réponse en diffraction de rayons X de trois kaolinites d'origine différente (figure 32) : deux kaolinites d'origine hydrothermale, l'une de Saint-Austell (Grande Bretagne) et l'autre de Géorgie (Etats-Unis) et une kaolinite d'origine sédimentaire, provenant de Saint-Genest (France). Les trois échantillons ont été préparés par étalement et pression d'une poudre et analysés dans des conditions strictement identiques. Si ces trois échantillons sont bien représentatifs de la réponse d'une kaolinite (position angulaire des raies basales (001) et (002) correcte), on notera que la hauteur des pics de diffraction est très variable. Elle passe en effet du simple au double, et s'accompagne d'un élargissement des raies, représenté par l'augmentation de la largeur à mi-hauteur, notée  $L_{1/2}$  et exprimée en  $^\circ 2\theta$ . La largeur à mi-hauteur est un indice du degré de cristallinité du minéral (formule de Scherrer), aussi, en règle générale, moins le minéral est ordonné (faible degré de cristallinité) moins sa réponse en diffraction de rayons X est bonne.

On voit donc, à travers ces deux exemples, combien les propriétés cristallographiques des minéraux influencent leur réponse en diffraction de rayons X. Les importantes disparités observées, liées à leur variabilité naturelle, ont des conséquences non négligeables sur l'analyse quantitative puisqu'elles modifient directement l'intensité diffractée. La représentativité des résultats, découlant d'un traitement quantitatif de ces données, dépend donc directement des références minéralogiques utilisées.

Les minéraux de référence les plus représentatifs des échantillons à quantifier sont finalement ceux que l'on pourrait extraire de ces échantillons. Mais ceci est rarement réalisable. Par contre, si des échantillons similaires à ceux analysés peuvent être caractérisés indépendamment de leur analyse en diffraction de rayons X, alors ils pourront être utilisés comme référence minéralogique. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser des échantillons similaires aux nôtres.

**Tableau 4.** Largeur à mi-hauteur moyenne des deux raies majeures du quartz et de la kaolinite présents dans les aérosols collectés en zone de retombées (île de Sal, Cap-Vert), en fonction de leur secteur d'origine.

Origine	Quartz		Kaolinite	
	(100)	(101)	(001)	(002)
<b>Secteur A</b>	0.1817	0.2049	0.3164	0.2815
<i>écart type</i>	<i>0.0161</i>	<i>0.0052</i>	<i>0.0265</i>	<i>0.0159</i>
<b>Secteur B</b>	0.1949	0.2111	0.3405	0.3227
<i>écart type</i>	<i>0.0018</i>	<i>0.0040</i>	<i>0.0129</i>	<i>0.0018</i>
<b>Secteur C</b>	0.1823	0.2147	0.3329	0.2934
<i>écart type</i>	<i>0.0160</i>	<i>0.0044</i>	<i>0.0124</i>	<i>0.0286</i>
<b>Moyenne</b>	<b>0.1863</b>	<b>0.2102</b>	<b>0.3299</b>	<b>0.2992</b>
<i>écart-type</i>	<i>0.0154</i>	<i>0.0064</i>	<i>0.0205</i>	<i>0.0259</i>

**Tableau 5.** Largeur à mi-hauteur du quartz et de la kaolinite présents dans les échantillons de référence (collectés en zone source).

Echantillon	Quartz		Kaolinite	
	(100)	(101)	(001)	(002)
Ref 1	0.1611	0.1865	0.3421	0.3202
Ref 2	0.1834	0.2069	0.3523	0.3372
Ref 3	0.2018	0.2063	0.3499	0.2978
<b>Moyenne Référence</b>	<b>0.1821</b>	<b>0.1999</b>	<b>0.3481</b>	<b>0.3184</b>
<i>écart-type</i>	<i>0.0166</i>	<i>0.0095</i>	<i>0.0044</i>	<i>0.0161</i>
<b>Moyenne Cap-Vert</b>	<b>0.1863</b>	<b>0.2102</b>	<b>0.3299</b>	<b>0.2992</b>
<i>écart-type</i>	<i>0.0154</i>	<i>0.0064</i>	<i>0.0205</i>	<i>0.0259</i>



*Il s'agit de quelques échantillons d'aérosols prélevés en zone sahélienne, zone source probable pour certains des aérosols collectés à Sal. Les caractéristiques de ces aérosols nous serviront ainsi de références minéralogiques.*

### 2.1.2. Les aérosols sahéliens: échantillons de référence

Les mélanges naturels choisis sont des échantillons d'aérosols, collectés en région sahélienne (Niger), où les fréquents soulèvements de poussières sont susceptibles de contribuer aux retombées d'aérosols sahariens prélevés à Sal (Cap-Vert). Il est vraisemblable que les espèces minérales de ces poussières présentent des caractéristiques cristallographiques proches de celles de nos échantillons.

Dans cette hypothèse, il faut vérifier, d'une part, que les échantillons de Sal ne présentent pas de différences cristallographiques trop importantes en fonction de leur origine, et d'autre part, que ces caractéristiques sont comparables à celles observées pour nos échantillons de référence collectés en région source.

Or, l'un des facteurs contrôlant l'intensité diffractée est le degré de cristallinité du minéral, dont un indice est donné par la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction. Celle-ci a donc été mesurée sur plusieurs échantillons collectés à Sal, correspondant à des secteurs d'origine différents. Ces secteurs sont au nombre de trois, et ont été déterminés par une étude détaillée des trajectoires de masse d'air arrivant à Sal (Chiapello, 1996). Les valeurs des largeurs à mi-hauteur pour les deux raies de diffraction majeures du quartz (raies (100) et (101)) et de la kaolinite (raies (001) et (002)) sont reportées dans le tableau 4. On remarquera que le quartz, comme la kaolinite présente des valeurs de largeur à mi-hauteur peu variables d'un échantillon à l'autre. Il ne semble donc pas y avoir de différence notable du degré de cristallinité du quartz et de la kaolinite selon le secteur d'origine de ces particules.

Ces valeurs ont ensuite été comparées à celles de ces mêmes minéraux collectés en région sahélienne (tableau 5). Là encore, les largeurs à mi-hauteur pour deux raies majeures du quartz et de la kaolinite varient peu d'un échantillon à l'autre. De plus, ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur les échantillons de Sal, dont la valeur moyenne pour les trois secteurs d'origine est reportée en dernière ligne du tableau.

Au vu de ces données, nous avons considéré que les échantillons collectés en région source (Niger par exemple) serviraient de mélanges naturels de référence pour les aérosols collectés en zone de retombées (Sal et Barbade).

Il s'agit donc, maintenant, de déterminer la composition minéralogique de ces échantillons de référence, afin de calculer les facteurs d'intensité. Mais pour cela, nous appliquerons une méthode totalement indépendante de la méthode de Chung.

## 2.2. Caractérisation de nos échantillons de référence

### 2.2.1. Principe du calcul normatif à partir d'une analyse chimique globale

Une norme est une estimation des teneurs en minéraux que contiendrait l'échantillon, calculée à partir de la répartition de tous les éléments se combinant selon la stoechiométrie de chaque minéral et par répartition des différents éléments dans ces minéraux selon un ordre préétabli.

A partir de l'analyse chimique globale d'un échantillon et connaissant la nature et la formule structurale de chaque espèce minérale présente, on peut déterminer les proportions relatives en masse de ces minéraux. Par exemple, si un échantillon contient uniquement de la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), un feldspath sodique comme l'albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) et du quartz ( $\text{SiO}_2$ ), alors la quantité de calcium (Ca) impose la quantité de calcite et celle de sodium (Na), ou encore d'aluminium (Al), fixe la quantité d'albite. La quantité de silicium (Si) restant après élimination de la contribution de l'albite est finalement entièrement utilisée à la détermination de la quantité de quartz.

Un problème se pose lorsqu'un même élément chimique est caractéristique de plusieurs phases minérales. Cela peut être le cas du potassium (K), présent à la fois dans un feldspath potassique comme l'orthose ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) et dans l'illite ( $\text{K}_Y\text{Al}_4(\text{Si}_{8-Y}, \text{Al}_Y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ )<sup>1</sup>. Si aucun autre élément ne peut être utilisé pour contraindre la quantité de l'un ou l'autre de ces deux minéraux, comme l'aluminium (Al) ou le silicium (Si) qui leur sont aussi communs, alors les contributions respectives de ces deux minéraux au potassium total ne pourront être déterminées sans le recours à des données supplémentaires.

Cet exemple théorique montre que l'application d'une norme chimique n'est possible que si l'on connaît, pour chaque échantillon :

- sa composition chimique globale
- sa composition minéralogique globale
- la formule structurale de toutes les phases minérales présentes

---

[1] Formule structurale théorique d'une illite, ne tenant pas compte de possibles substitutions chimiques (Deer et al., 1962)

### 2.2.2. Acquisition des données spécifiques au calcul normatif de nos échantillons de référence

Cette partie présente les différentes étapes de la caractérisation complète des échantillons de référence. Ces échantillons ont été collectés par filtration de l'air sur des filtres de type Nucléopore, au cours d'une campagne de terrain au Niger (Sabre, thèse en cours).

♦ **Composition chimique élémentaire globale**: elle a été réalisée par spectrométrie de fluorescence X suivant la procédure décrite par Quisefit *et al.* (1994). Elle a porté sur les éléments suivants : silicium, aluminium, fer, magnésium, calcium, sodium et potassium. Les éléments majeurs des échantillons sont le silicium et l'aluminium. Les concentrations élémentaires obtenues en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (ou  $\mu\text{g}/\text{filtre}$ ) sont ensuite exprimées en proportion relative d'oxydes.

♦ **Composition minéralogique globale** : elle a été déterminée par diffractométrie de rayons X. Les échantillons ont été préparés en suivant le protocole de préparation présenté dans la première partie de ce chapitre. Les résultats mettent en évidence la présence de quartz, de feldspaths alcalins ainsi que de plagioclases. La fraction argileuse se compose de kaolinite et d'illite. La présence de carbonates, comme la calcite ou la dolomite, n'a pas été détectée. Cet assemblage minéralogique est en bon accord avec la composition de l'aérosol collecté en région sahélienne (McTainsh et Walker, 1981; Wilke *et al.*, 1984; Moberg *et al.*, 1991). En particulier, aucune de ces études ne mentionne la présence de minéraux solubles. Aussi, la mise en suspension des particules au cours de la préparation des échantillons pour l'analyse en diffractométrie de rayons X n'affecte pas la représentativité de l'analyse chimique globale préalablement réalisée.

♦ **Composition chimique ponctuelle** : Elle est déterminée pour chacune des phases minérales préalablement mise en évidence par l'analyse minéralogique. Elle a été réalisée en Microscopie Electronique (à Balayage et à Transmission), couplée à un dispositif de microanalyse des rayons X par dispersion d'énergie. Ces analyses chimiques ponctuelles permettent d'établir les formules structurales des minéraux, ce qui revient à déterminer la répartition stoechiométrique des éléments. Les formules structurales retenues pour les différentes phases minérales présentes dans les échantillons sont regroupées dans le tableau 6.

**Tableau 6** : Formule structurale des minéraux présents dans les échantillons de référence, déterminée par Microscopie Electronique (à Balayage et à Transmission), couplée à la micro-analyse.

Minéral	Formule structurale †
feldspath potassique	( <b>K</b> <sub>0.9</sub> , Na <sub>0.1</sub> ) Al Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
feldspath sodique	( <b>Na</b> <sub>0.8</sub> , K <sub>0.2</sub> ) Al Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Anorthite	<b>Ca</b> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Illite	( <b>K</b> <sub>0.7</sub> , Na <sub>0.2</sub> , Ca <sub>0.1</sub> ) (Al <sub>3</sub> , Fe <sub>0.6</sub> , Mg <sub>0.4</sub> ) (Si <sub>7</sub> , Al) O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>
Kaolinite	( <b>Al</b> <sub>3.9</sub> , Fe <sub>0.1</sub> ) (Si <sub>3.8</sub> , Al <sub>0.2</sub> ) O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>
Quartz	<b>Si</b> O <sub>2</sub>

† les formules structurales sont déduites d'une analyse moyenne effectuée sur un minimum de 15 particules.

Pour chaque minéral, l'élément caractéristique qui sera ensuite utilisé pour en fixer la quantité dans le calcul normatif est en caractère gras. Il faut bien avoir à l'esprit que le choix des éléments caractéristiques s'est fait en fonction des minéraux présents. Les éléments retenus ici ne sont donc valables que si l'on considère les minéraux dans l'ordre dans lequel ils figurent dans le tableau. Par exemple, en l'absence de kaolinite, l'aluminium aurait été choisi pour fixer la quantité d'illite, après retrait des contributions respectives des feldspaths alcalins et des plagioclases à l'aluminium total.

D'autre part, les feldspaths sodique et potassique ont été assimilés à des pôles purs (orthose et albite) pour le calcul normatif, ce qui revient à ne pas tenir compte de la présence d'un peu de sodium dans le feldspath potassique ou de potassium dans le feldspath sodique.

Cependant, l'observation des compositions chimiques des minéraux montre que seul le potassium est représentatif de l'illite, comme il l'est aussi de l'orthose (feldspath potassique). Aucun autre élément ne peut être utilisé pour contraindre la quantité de l'un ou l'autre de ces deux minéraux, puisque le silicium et l'aluminium sont aussi deux éléments communs. De plus, la variabilité de la quantité de fer ou de magnésium contenue dans l'illite ne permet pas d'en faire des éléments de contrainte. Le calcul normatif ne pourra donc être mené à terme sans la détermination préalable de la contribution de l'un de ces deux minéraux au potassium total.

♦ **Détermination de la contribution de l'orthose au potassium total** : Pour lever cette indétermination, le plus simple est d'estimer la proportion en masse d'orthose dans les échantillons, et de l'utiliser ensuite pour déterminer la contribution de ce minéral au potassium total. Le potassium restant pourra alors être affecté sans ambiguïté à l'illite.

L'estimation de la proportion en masse d'orthose dans les échantillons peut se faire de deux façons : (1) en la fixant "a priori" moyennant quelques hypothèses ou (2) en la déterminant à l'aide d'un étalonnage en diffraction de rayons X. Des observations en

Microscopie Electronique à Balayage semblent en effet indiquer que l'orthose et l'albite sont présentes en nombre égal. Mais le nombre de particules analysées (< 50) est trop petit pour être statistiquement représentatif. Par ailleurs, l'étalonnage en diffraction de rayons X pose toujours le problème du choix d'un minéral de référence.

Ce type de minéral présentant beaucoup moins de variabilité cristallographique que les argiles, nous avons finalement choisi d'établir une droite d'étalonnage en diffractométrie de rayons X. Le minéral de référence choisi est une orthose pure de Madagascar (Allard, T., communication personnelle). Des mélanges binaires quartz-orthose de masse totale égale à 1 mg ont été préparés, les proportions en masse des deux minéraux variant respectivement de 20 % d'un échantillon à l'autre. L'intensité de la réflexion la plus intense de l'orthose (raie (040) à 3.24 Å) est exprimée en fonction de la masse de minéral dans l'échantillon (en mg).

La droite d'étalonnage obtenue (figure 33) présente une rupture de pente pour un pourcentage en masse d'orthose supérieur à 60, ce qui traduit certainement un effet d'absorption. La quantité d'orthose présente dans les échantillons étant largement inférieure à cette valeur, seule la première partie de la droite nous est utile. Dans cette partie, les paramètres de la droite sont égaux à 317.25 cps/mg pour la pente et à 0.98 pour le coefficient de régression linéaire.

La masse totale de chaque échantillon étant connue (par pesée), le pourcentage en masse d'orthose dans l'échantillon peut être déterminé. Cette quantité est ensuite introduite dans le calcul normatif afin d'estimer la contribution de l'orthose au potassium total. La quantité de potassium restant est utilisée pour fixer la quantité d'illite.

### 2.2.3. Détermination des proportions relatives des différents minéraux présents dans nos échantillons de référence

Les résultats, exprimés en pourcentage en masse normé à 100 %, sont présentés dans le tableau 7. La composition minéralogique des échantillons obtenue par ce calcul normatif est comparable avec celle publiée par Moberg *et al.* (1991), reportée en dernière colonne du tableau. Ces estimations reposent aussi sur un calcul normatif, mais contraint par différentes données expérimentales telles que des analyses par thermogravimétrie (TGA, Thermo-Gravimetric Analysis, en anglais) ou encore la mesure de la capacité d'échange cationique (CEC, Cation Exchange Capacity, en anglais).

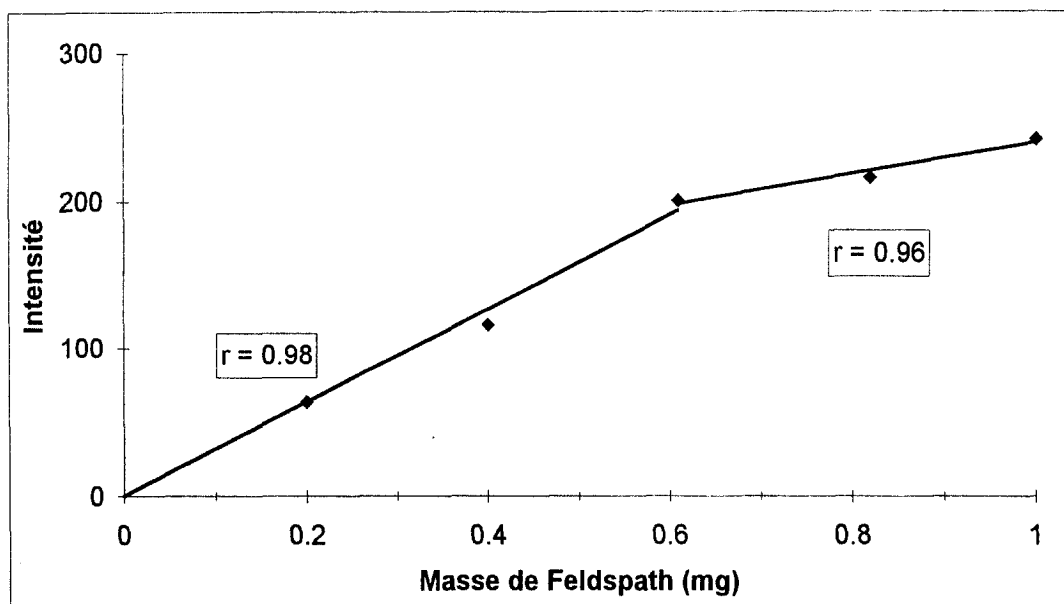


Figure 33 : Droite d'étalonnage de la raie (040) de l'orthose (feldspath potassique).

**Tableau 7.** Composition minéralogique en % en masse des échantillons de référence, calculée à partir de leur composition chimique globale.

	<b>Ref 1</b>	<b>Ref 2</b>	<b>Ref 3</b>	<b>Moberg <i>et al.</i> (1991)</b>
<b>feldspath K (orthose)</b>	2.7	2.5	3.2	2.7
<b>feldspath Na (albite)</b>	4.2	6.3	6.3	2.7
<b>plagioclase Ca (anorthite)</b>	10.8	7.5	8.1	
<b>illite</b>	16.8	17.5	15.5	28.7
<b>kaolinite</b>	39.9	36.3	35.6	46.5
<b>quartz</b>	18.2	24.2	24.1	19.4
<b><math>\Sigma</math> %</b>	92.7	92.7	92.8	100

Les quelques différences observées, notamment la surestimation des minéraux non argileux et la sous-estimation des argiles par notre calcul, peuvent s'expliquer par le fait que les fractions granulométriques analysées ne sont pas strictement identiques. En effet, disposant d'une quantité de matière importante, Moberg *et al.* (1991) ont effectué une séparation granulométrique des échantillons par sédimentation humide. Le calcul normatif s'applique donc à la fraction  $<$  à  $2 \mu\text{m}$  de l'aérosol. A l'inverse, nos échantillons sont représentatifs d'un plus large domaine granulométrique, compris entre  $0.2$  et  $20 \mu\text{m}$ . Aussi, il n'est pas étonnant que les proportions de minéraux argileux, déduites de nos échantillons, soient plus faibles que dans la fraction granulométrique la plus fine ( $< 2 \mu\text{m}$ ).

Excepté la quantité d'orthose, *les proportions relatives de tous les minéraux ont été déterminées indépendamment de leur analyse en diffraction de rayons X*. Les % en masse des minéraux majeurs des échantillons, qui sont *l'illite, la kaolinite et le quartz*, vont donc servir à calculer les facteurs d'intensité (*ki*). Ces facteurs, calculés une fois pour toutes à partir de ces échantillons de référence, seront ensuite appliqués à l'interprétation semi-quantitative des diffractogrammes de rayons X des échantillons collectés en zone de retombées (Cap-Vert et Barbade).

### 2.3. Calcul des facteurs d'intensité : *ki*

Les facteurs d'intensité permettent de convertir un rapport d'intensité en un rapport de masse, ou un rapport de pourcentage en masse. Ils sont calculés à partir de la relation (2) définie au paragraphe III.2.b. de ce chapitre et rappelée ici :

$$k_i = \frac{I_i}{I_r} \times \frac{X_r}{X_i} \quad (2')$$

où  $k_i$  est le facteur d'intensité d'un minéral  $i$  pour une raie donnée,  $I_i$  est l'intensité diffractée par cette raie du minéral  $i$ ,  $I_r$  est l'intensité d'une raie du minéral de référence,  $X_i$  est le % en masse du minéral  $i$  et  $X_r$  est le % en masse du minéral de référence.

Dans cette étude, la raie (101) du quartz (qz) a été choisie comme référence. Aussi, le terme  $I_r$  représente-t-il l'intensité de la raie (101) du quartz et le terme  $X_r$  le pourcentage en masse de ce minéral. L'équation (2') s'écrit donc sous la forme :

$$k_{i-qz} = \frac{I_i}{I_{qz}} \times \frac{X_{qz}}{X_i} \quad (2'')$$

Un facteur d'intensité est calculé pour chacun des minéraux majeurs des échantillons, c'est à dire l'illite, la kaolinite et le quartz. Les intensités diffractées par ces minéraux sont directement mesurées sur les diffractogrammes de rayons X ; les pourcentages en masse sont ceux déduits du calcul normatif et précédemment présentés dans le tableau 7. Les raies de diffraction choisies, la notation adoptée ainsi que la valeur moyenne des facteurs d'intensité, ainsi calculés sont présentées dans le tableau 8.

**Tableau 8.** Valeur des facteurs d'intensité ( $k_i$ ) relatifs à la raie (101) du quartz pour l'illite, la kaolinite et le quartz, déterminée à partir des échantillons de référence.

	<b>(hkl)</b>	<b>Position (Å)</b>	<b>Notation</b>	<b><math>k_i \pm \sigma</math></b>
<b>illite</b>	(001)	9.9	$k_{ill}$	$0.100 \pm 0.008$
<b>kaolinite</b>	(001)	7.10	$k_{ka1}$	$0.330 \pm 0.008$
	(002)	3.55	$k_{ka2}$	$0.228 \pm 0.015$
<b>quartz</b>	(100)	4.25	$k_{qz}$	$0.180 \pm 0.021$

Les valeurs des facteurs d'intensité reportées dans le tableau 8 correspondent aux valeurs moyennes obtenues à partir des trois échantillons de référence (tableau 7).

On remarque que deux facteurs d'intensité ont été calculés pour la kaolinite. En effet, seul ce minéral présente deux raies de diffraction suffisamment intenses pour être



systématiquement mesurées. Pour le quartz, la raie la plus intense est utilisée comme référence pour le calcul des facteurs d'intensité. Aussi, son propre facteur d'intensité représente en fait l'intensité relative de la raie (100), le rapport des pourcentages en masse,  $X_i / X_{qz}$  dans la relation (2"), étant alors égal à 1. Une autre présentation consisterait à poser le facteur d'intensité du quartz égal à 1 et de s'affranchir ainsi de la mesure de l'intensité de la raie (100). L'illite, quant à elle, ne présente qu'une seule réflexion suffisamment intense.

*L'estimation des facteurs d'intensité pour les minéraux sélectionnés (illite, kaolinite et quartz) n'est qu'un préalable indispensable à l'analyse semi-quantitative des échantillons. Mais comme nous l'avons mentionné précédemment, le soin apporté à leur détermination conditionne entièrement la qualité de l'analyse qui en découle, ce qui justifie pleinement l'importance consacrée à cette partie.*

#### **2.4. Application de la méthode de Chung aux échantillons collectés à Sal et à la Barbade**

Disposant maintenant de facteurs d'intensité représentatifs des minéraux présents dans les aérosols collectés en zone de retombées (Cap-Vert et Barbade), l'interprétation quantitative de leurs diffractogrammes de rayons X peut être réalisée. Tous les échantillons sont préparés et analysés en suivant le mode opératoire précédemment décrit. Les conditions d'analyses appliquées sont identiques pour tous les échantillons. La première étape consiste à déterminer les minéraux présents dans chaque échantillon (caractérisation qualitative). La mesure des intensités diffractées n'est effectuée qu'en dernier lieu, après s'être assuré que les réflexions nécessaires au calcul des proportions relatives sont exemptes d'interférences.

Les intensités diffractées par la raie (001) de l'illite, les raies (001) et (002) de la kaolinite et les raies (100) et (101) du quartz sont systématiquement mesurées. Ces données sont ensuite introduites dans la relation (3), définie au paragraphe III.2.b. :

$$X_i = \left( \frac{k_i}{I_i} \times \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{k_i} \right)^{-1} \quad (3)$$

Pour plus de clarté, un exemple complet de calcul est présenté dans le tableau 9. Rappelons ici que l'équation (3) conduit à un résultat normé à 100 % sur les trois minéraux retenus, c'est à dire l'illite, la kaolinite et le quartz. La mesure effectuée sur deux réflexions distinctes de la

kaolinite permet d'obtenir deux analyses de chaque échantillon. L'analyse finale correspond à une moyenne de ces deux résultats.

**Tableau 9** : Exemple de calcul des proportions relatives d'illite, de kaolinite et de quartz, à partir des intensités diffractées, mesurées dans un échantillon d'aérosol, et des facteurs d'intensité  $k_i$  (relation (3) dans le texte).

	<i>(hkl)</i>	$k_i$	Intensité	Intensité / $k_i$	% en masse
illite	(001)	0.100	57.8	578	52
kaolinite	(001)	0.330	119	361	32.5
quartz	(100)	0.180	30.1	173	15.5
				$\Sigma = 1112$	100
illite	(001)	0.100	57.8	578	51
kaolinite	(002)	0.228	86.5	379	33.5
quartz	(100)	0.180	30.1	173	15.5
				$\Sigma = 1130$	100

On notera que les résultats obtenus à partir des deux pics de la kaolinite ne sont pas strictement identiques, ce qui est probablement dû aux incertitudes sur la mesure du bruit de fond pour chacun des pics. En effet, en diffraction de rayons X, les principales incertitudes proviennent essentiellement de la qualité des préparations (planéité, homogénéité ou encore reproductibilité du dépôt) et de la lecture des intensités sur le diffractogramme. Or, les tests de validation méthodologique précédemment réalisés ont montré que nos préparations étaient de bonne qualité et présentaient un degré de reproductibilité satisfaisant (partie III).

Par conséquent, l'incertitude majeure concerne la mesure de l'intensité, c'est à dire la mesure de la surface des pics de diffraction après retrait du bruit de fond. Cette incertitude peut être estimée en effectuant des comptages répétés de l'intensité des pics de diffraction de l'illite, de la kaolinite et du quartz, utilisés pour le traitement semi-quantitatif.

En effectuant 5 mesures successives de ces pics de diffraction, on obtient des écarts relatifs de l'ordre de 6.5 % pour la raie (001) de l'illite, de 4 à 5 % pour les deux raies de la kaolinite et de 2 % pour la raie (100) du quartz. On observe une variation relative de l'ordre de 2 % des intensités diffractées par les raies (001) et (002) de la kaolinite et mesurées après deux analyses distinctes. La reproductibilité de la mesure de l'intensité diffractée est donc tout à fait satisfaisante.

Rappelons par ailleurs que notre objectif n'était pas de déterminer les proportions absolues des minéraux dans les échantillons mais de disposer d'une base de comparaison des échantillons entre eux. C'est pourquoi nous avons adopté une méthode d'analyse semi-

---

quantitative, conduisant à des résultats normés à 100 % sur les trois minéraux illite, kaolinite et quartz, et ne tenant pas compte des minéraux secondaires (feldspaths, calcite, ...) et des phases amorphes.

*Nous disposons d'un outil pertinent d'analyse minéralogique des aérosols qui sera appliqué à l'étude de nos échantillons sahariens.*

**IV - LOCALISATION ET CARACTERISATION DES SOURCES DES  
AEROSOLS SAHARIENS TRANSPORTES AU DESSUS DE L'OCEAN  
ATLANTIQUE TROPICAL NORD**

---

## I. CARACTERISATION MINERALOGIQUE DES AEROSOLS SAHARIENS COLLECTES A SAL ET A LA BARBADE

### 1. Choix des échantillons

La figure 34 présente les concentrations journalières (exprimées en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en aérosols minéraux mesurées à Sal (a) et à la Barbade (b) entre 1992 et 1994. Pour les échantillons collectés à Sal, ces concentrations en poussières sont déduites des concentrations globales en silicium. En effet, d'après le modèle de sol de Bowen (1966), cet élément représente 33 % de la concentration totale en poussière minérale. Par contre, à la Barbade, les concentrations en aérosols sont déterminées par pesée de la matière restant après incinération à 500 °C des échantillons (les supports de prélèvement sont des filtres en papier sans cendres) (Prospero *et al.*, 1981). On remarquera que l'enregistrement des concentrations à Sal présente quelques interruptions, qui correspondent à des arrêts momentanés et accidentels des prélèvements. Le suivi des concentrations à la Barbade est plus continu.

Les concentrations présentant des maxima entre décembre et mars à Sal (Chiapello *et al.*, 1995) et entre mai et octobre à la Barbade (Prospero, communication personnelle) coïncident bien avec la saisonnalité du transport au-dessus de l'océan Atlantique Tropical Nord (Prospero et Carlson, 1972; Chiapello *et al.*, 1995). On notera que les concentrations mesurées à la Barbade sont globalement 6 fois moins élevées qu'à Sal, ce qui est lié à la distance séparant ces deux sites des régions source ainsi qu'au type de transport très différent en hiver et en été.

On observe une différence importante dans la fréquence des apports sahariens enregistrés à ces deux sites. Les apports à Sal se caractérisent par des pulses très intenses (souvent  $> 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et de courte durée (4 à 5 jours en moyenne). Entre deux épisodes successifs, les concentrations redeviennent relativement faibles. A l'inverse, les apports de poussières sahariennes à la Barbade se caractérisent par des arrivées quasi continues entre les mois de mai et d'octobre. En effet, à cette période de l'année, on observe à la Barbade une augmentation générale des concentrations en poussières minérales dans l'atmosphère ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne). Ceci est de nouveau lié au type de transport très différent entre l'hiver et l'été.

Mentionnons néanmoins l'épisode particulièrement intense observé en avril 1994 à la Barbade, pour lequel les concentrations en poussières ont été supérieures à  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  le jour du maximum. Depuis 30 ans que cette station de collecte des aérosols est installée, de telles concentrations n'avaient jamais été atteintes (Li *et al.*, 1996). Cet épisode a aussi été

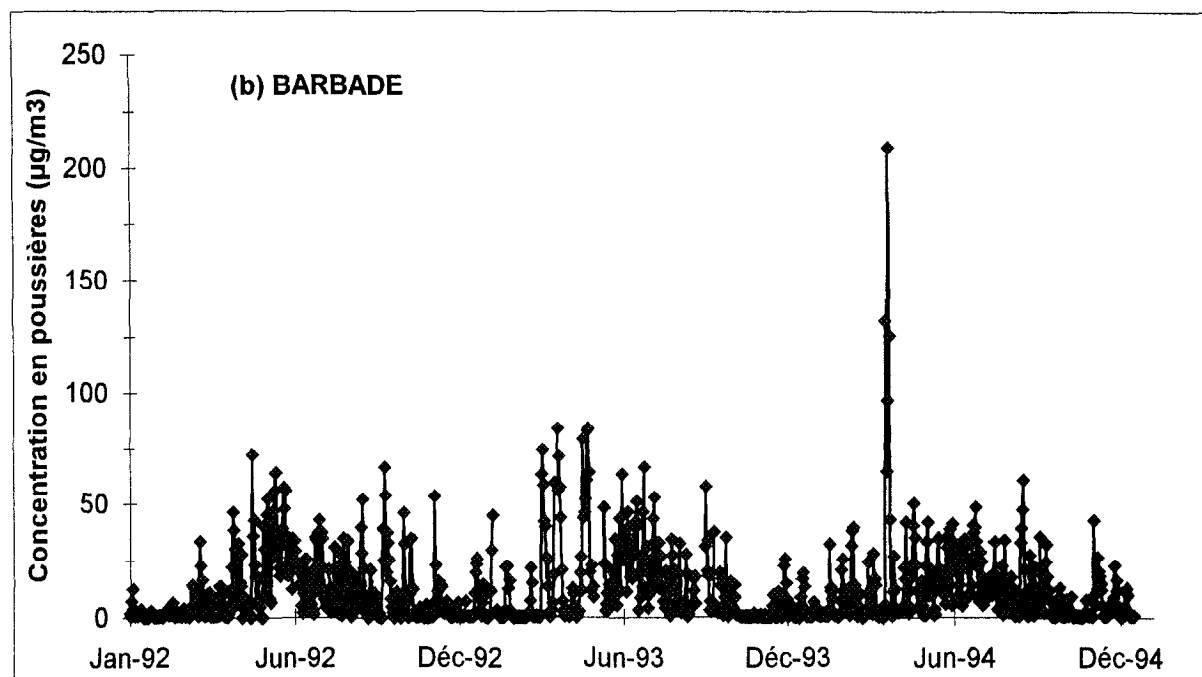
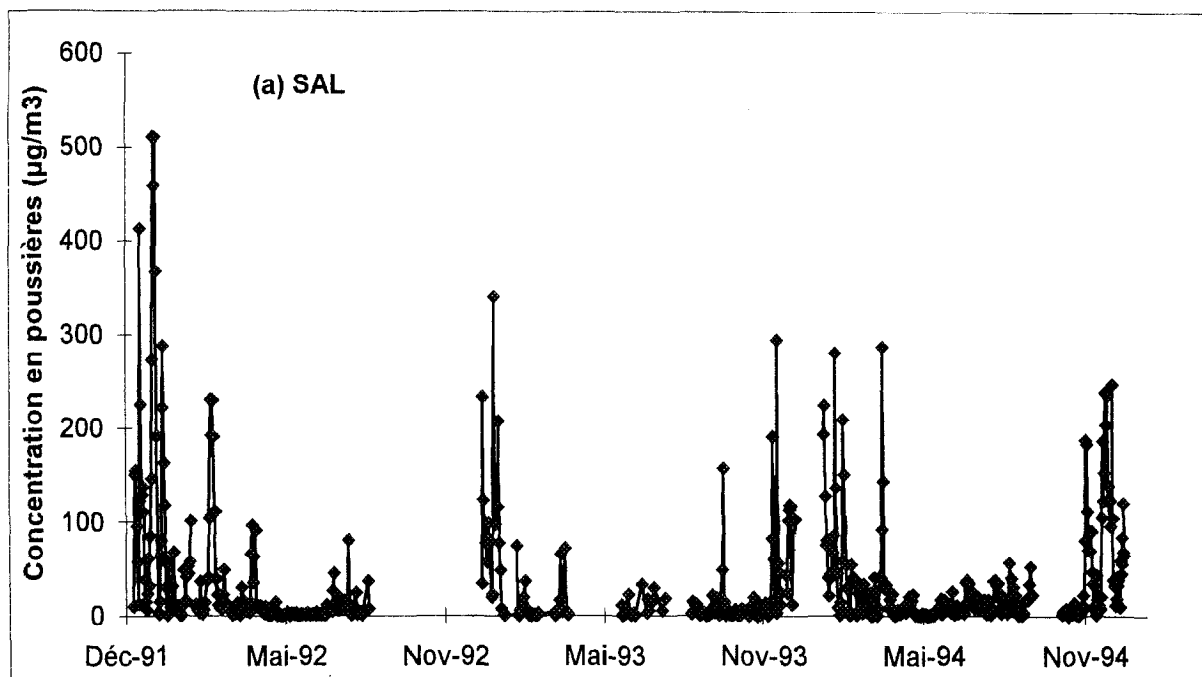


Figure 34 : Concentrations journalières en aérosols minéraux mesurées à Sal (a) et à la Barbade (b) entre 1992-94.

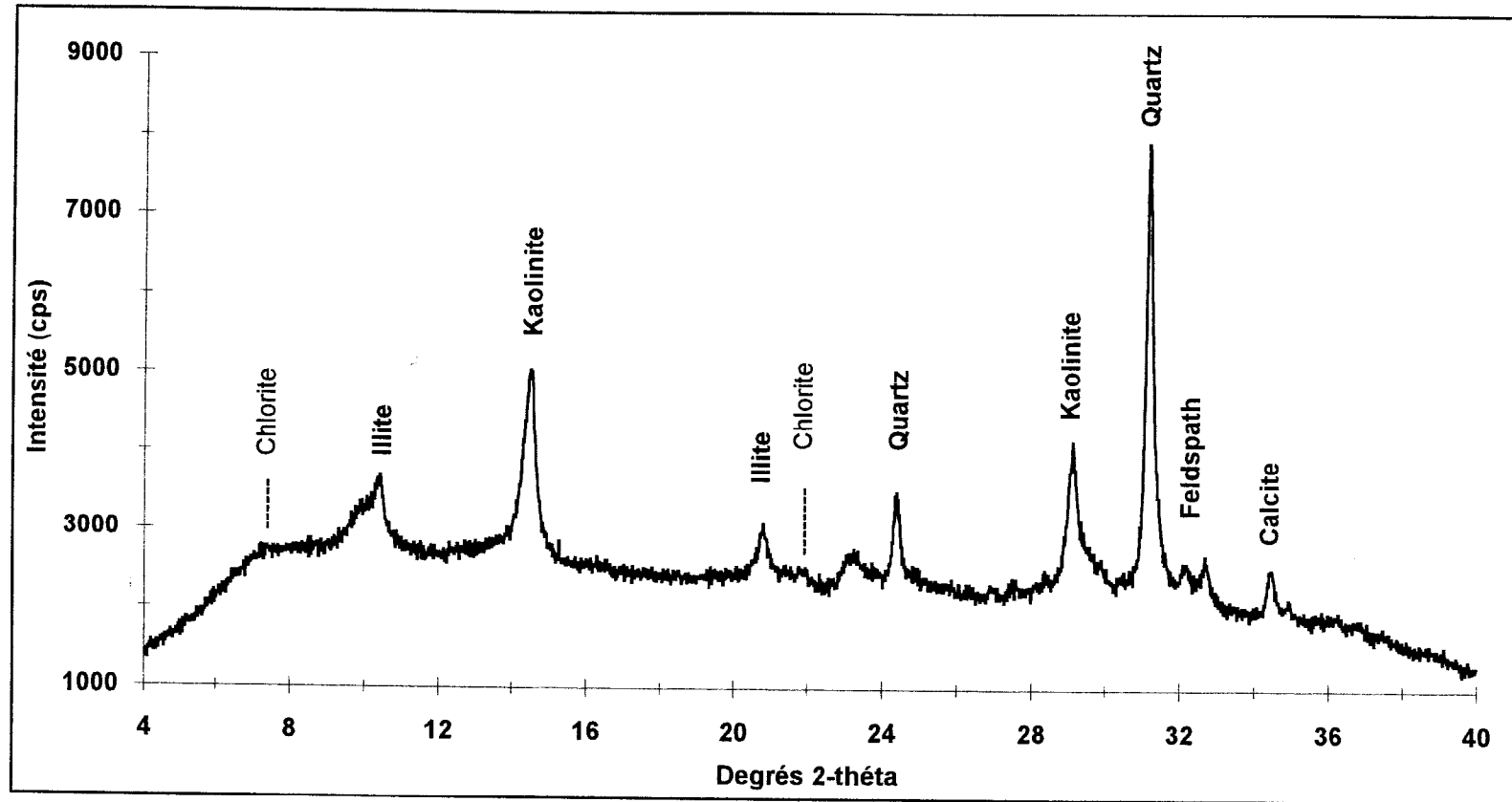


Figure 35 : Diffractogramme de rayons X type d'un aérosol saharien montrant la présence de chlorite, d'illite, de kaolinite, de quartz, de feldspaths et de calcite.

enregistré à Sal, mais les niveaux de concentrations sont restés du même ordre de grandeur que ceux couramment observés en hiver. Il faut préciser ici que cet épisode très exceptionnel ne sera pas traité dans ce travail car son étude nécessite l'utilisation d'outils supplémentaires.

Il semble que les événements de poussières sahariennes au-dessus de l'Atlantique Tropical Nord soient plus sporadiques pendant les mois d'hiver qu'en été (Savoie *et al.*, 1989; Arimoto *et al.*, 1992).

A partir de ces enregistrements continus des concentrations en aérosols, nous avons choisi certains échantillons afin d'en effectuer l'analyse minéralogique. Aussi, tous les échantillons collectés en hiver à Sal et correspondant aux événements les plus intenses ont été retenus. Cela équivaut à 13 épisodes représentés chacun par 4 ou 5 échantillons, dont les concentrations varient entre 100 et 500  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Pour la période d'été (échantillons collectés à la Barbade) les remarques faites précédemment sur la continuité des apports nous ont conduit à ne sélectionner que les échantillons correspondant à la concentration maximale de chaque mois, qui est de l'ordre de 50 à 80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . On dispose ainsi d'une quinzaine d'échantillons d'été, correspondant à une dizaine d'épisodes. Les résultats de l'analyse minéralogique de ces échantillons, réalisée en suivant le protocole présenté au chapitre III, sont présentés dans la suite de ce chapitre.

## 2. Assemblages minéralogiques

Le nombre total d'échantillons analysés en diffraction de rayons X (70) ne nous permet pas de présenter ici l'intégralité des diffractogrammes de rayons X réalisés au cours de cette étude. Aussi, pour illustrer l'identification des principales phases minérales rencontrées dans les échantillons nous nous appuierons essentiellement sur deux exemples. Rappelons que l'interprétation d'un diffractogramme consiste, d'une part, à affecter chaque pic de diffraction à un ou plusieurs minéraux et, d'autre part, à déterminer leurs proportions relatives.

Un diffractogramme type d'un aérosol saharien est présenté sur la figure 35, sur lequel les différentes phases minérales identifiées ont été reportées. On constate que le principal minéral détecté est *le quartz*, associé à un cortège argileux essentiellement composé d'*illite* et de *kaolinite*. Rappelons ici que la hauteur des pics de diffraction ne traduit pas directement la teneur des minéraux dans les échantillons. En particulier, nous verrons plus loin que le quartz, qui présente le pic le plus intense, n'est pas majoritaire en masse. Cet assemblage est toujours accompagné de *feldspaths alcalins* et de *plagioclases*. Ces 5 minéraux constituent donc le



cortège minéral de base des aérosols sahariens puisqu'ils sont présents dans tous les échantillons analysés.

Cette association minérale est quelque fois enrichie de minéraux dont l'occurrence a un caractère fortement variable comme *la calcite* ou encore *la palygorskite*.

Cependant, les teneurs en calcite produites par une source donnée sont fortement dépendantes des conditions de soulèvement (chapitre I, § *fractionnement à l'émission*). En particulier, les proportions relatives de ce minéral diminuent lorsque la vitesse du vent augmente (Gomes, 1990). De plus, la calcite réagit au cours du transport (Loÿe-Pilot *et al.*, 1986) et peut se transformer en gypse (Glaccum et Prospero, 1980; Schütz et Sebert, 1987). Par ailleurs, outre ces phénomènes de fractionnement, il semble qu'une partie de la calcite initialement présente dans les échantillons puisse être solubilisée lors de la préparation des échantillons pour l'analyse en diffraction de rayons X. En particulier, la mise en suspension dans l'eau déionisée (chapitre III, § *extraction de la matière*) ne permettrait pas de conserver l'intégralité de la calcite. Cette hypothèse est soutenue par la comparaison de préparations dupliquées à partir d'un filtre initial, la calcite étant présente dans l'un des aliquotes et absente du second, tandis que les proportions relatives de tous les autres minéraux sont conservées.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons comparé les résultats obtenus en utilisant deux types de solvants : du cyclohexane qui permet de conserver l'intégrité de l'échantillon et l'eau déionisée qui a été utilisée ici. Cette comparaison a porté sur les échantillons collectés à Sal au cours de l'année 1992, qui ont fait l'objet d'une étude préliminaire, dans l'objectif d'évaluer dans quelles conditions la diffraction de rayons X pouvait être appliquée à l'étude d'échantillons d'aérosols faiblement chargés (Caquineau, 1993). On a constaté que les échantillons contenant initialement de faibles proportions de calcite n'en contenaient plus après la mise en suspension dans l'eau déionisée. Par contre, sa présence est conservée quelle que soit la méthode de préparation (cyclohexane ou eau déionisée) pour des teneurs plus élevées. Ceci confirme donc la solubilisation partielle de la calcite lorsque l'eau déionisée est utilisée pour la mise en suspension des particules.

Si l'occurrence de la calcite semble aléatoire, la palygorskite présente une occurrence plus régulière dans les échantillons d'été que dans les échantillons d'hiver. Cette observation marque la principale différence qualitative relevée entre les échantillons collectés en hiver et ceux collectés en été.

D'autre part, la présence probable de chlorites et de smectites doit être mentionnée, bien qu'elle soit délicate à évaluer. Par exemple, l'indication des deux principales raies de la chlorite (respectivement à 6.5 et 21.5 °2θ), reportée sur la figure 35 montre clairement la difficulté pour identifier ce minéral. La détection des smectites est encore moins évidente car le seul indice de leur présence est un "bombement" du bruit de fond dans leur domaine angulaire caractéristique (figure 36). Les tests de saturation à l'éthylène-glycol, mettant en évidence un déplacement vers les petits angles de ce "bombement", ont néanmoins permis de confirmer la présence de cette famille d'argile.

Enfin, il faut mentionner l'absence totale de sels comme l'halite (d'origine marine) ou le gypse (d'origine mixte), alors que les prélèvements sont effectués en région océanique. Cette absence est une conséquence directe du mode de préparation des échantillons, puisque les particules sont mises en suspension dans l'eau déionisée lors de leur extraction des supports de prélèvement (chapitre III). L'halite et le gypse sont donc systématiquement solubilisés au cours de cette étape.

Les principaux minéraux détectés dans l'aérosol saharien, ainsi que leur formule structurale théorique et leur occurrence sont reportés dans le tableau 10.

**Tableau 10** : Formule structurale et occurrence des principaux minéraux détectés dans les échantillons d'aérosols sahariens.

Espèce minérale	Formule structurale (théorique)	Occurrence
quartz	SiO <sub>2</sub>	Systématique
feldspaths alcalins	(Na, K)AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Systématique
plagioclases	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Systématique
illite	K <sub>1-1.5</sub> Al <sub>4</sub> (Si <sub>7-6.5</sub> Al <sub>1-1.5</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	Systématique
kaolinite	Al <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	Systématique
calcite	CaCO <sub>3</sub>	Variable
palygorskite	(Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> )Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	Variable selon la saison

Cet ensemble de minéraux représente le cortège minéral le plus caractéristique des aérosols sahariens collectés dans l'océan Atlantique Tropical Nord. D'une façon générale, ces aérosols se composent essentiellement de quartz, de feldspath alcalins et de plagioclases, systématiquement accompagnés des deux minéraux argileux que sont l'illite et la kaolinite. De

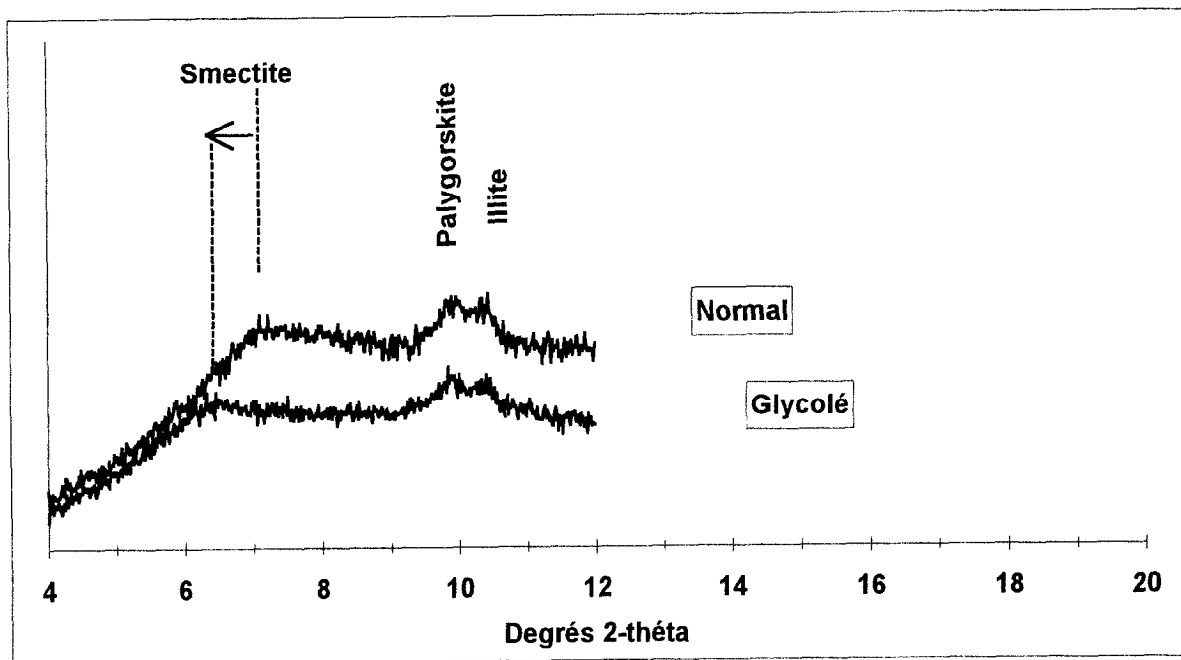


Figure 36 : Diffractogrammes de rayons X montrant dans les petits angles ( $\sim 7^\circ 2\theta$ ) le déplacement caractéristique du bombement correspondant aux smectites, après traitement à l'éthylène glycol.

façon plus occasionnelle, la palygorskite et la calcite sont aussi présentes. Enfin, compte tenu des difficultés intrinsèques de détection des smectites et des chlorites, auxquelles s'ajoute probablement leur faible teneur dans les échantillons, eux-mêmes représentant une faible quantité de matière analysée (~ 1 mg), nous n'avons pas intégré ces deux minéraux au cortège minéral typique des aérosols sahariens.

Ce cortège minéral est en bon accord avec les études antérieures. Les travaux de Chester *et al.* (par exemple, Chester et Johnson, 1971; Chester *et al.* 1972) ou encore de Glaccum et Prospero (1980) montrent que les minéraux majeurs sont les minéraux argileux avec l'association illite, kaolinite, smectite et chlorite. Cette association argileuse est accompagnée de quartz, de feldspaths alcalins, de plagioclases ainsi que de calcite. Contrairement à nos observations, ces auteurs mentionnent systématiquement la présence de smectites et de chlorites. Ceci est dû aux plus grandes quantités de matière analysées, puisque leurs prélèvements sont effectués par impaction sur des "mesh" (Chester et Johnson, 1971) ou par filtration à fort débit (Glaccum et Prospero, 1980), conduisant au recueil d'au moins 10 fois plus de matière.

De même, une analyse minéralogique de la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$  des limons des îles du Cap-Vert met en évidence le même cortège argileux, ce qui confirme par ailleurs la prédominance des apports éoliens dans cette région (Coudé-Gaussen *et al.*, 1994).

En résumé, les aérosols sahariens collectés à Sal et à la Barbade présentent une composition minéralogique relativement homogène. La distinction des différentes sources de ces aérosols n'apparaît donc pas clairement d'un point de vue qualitatif, si ce n'est l'occurrence préférentielle de la palygorskite en été. Par conséquent, nous allons étudier plus en détails les proportions relatives des trois minéraux majeurs des aérosols, c'est à dire l'illite, la kaolinite et le quartz, afin d'accéder à leur degré de variabilité et tenter de déterminer quelle est la relation entre leurs teneurs relatives et les régions source.

### 3. Teneurs relatives des minéraux majeurs

La procédure de traitement semi-quantitatif des données appliquée aux échantillons est celle décrite au chapitre III. Cette procédure consiste à traduire les intensités diffractées en un pourcentage en masse. Pour les raisons déjà détaillées, ce traitement semi-quantitatif n'est appliqué qu'à l'association illite, kaolinite, quartz et conduit à un résultat normé à 100 % sur ces trois minéraux. Les teneurs relatives en illite, kaolinite et en quartz de tous les échantillons sont présentées dans un diagramme ternaire, sur lequel chacun des sommets du triangle représente un pôle pur (figure 37).

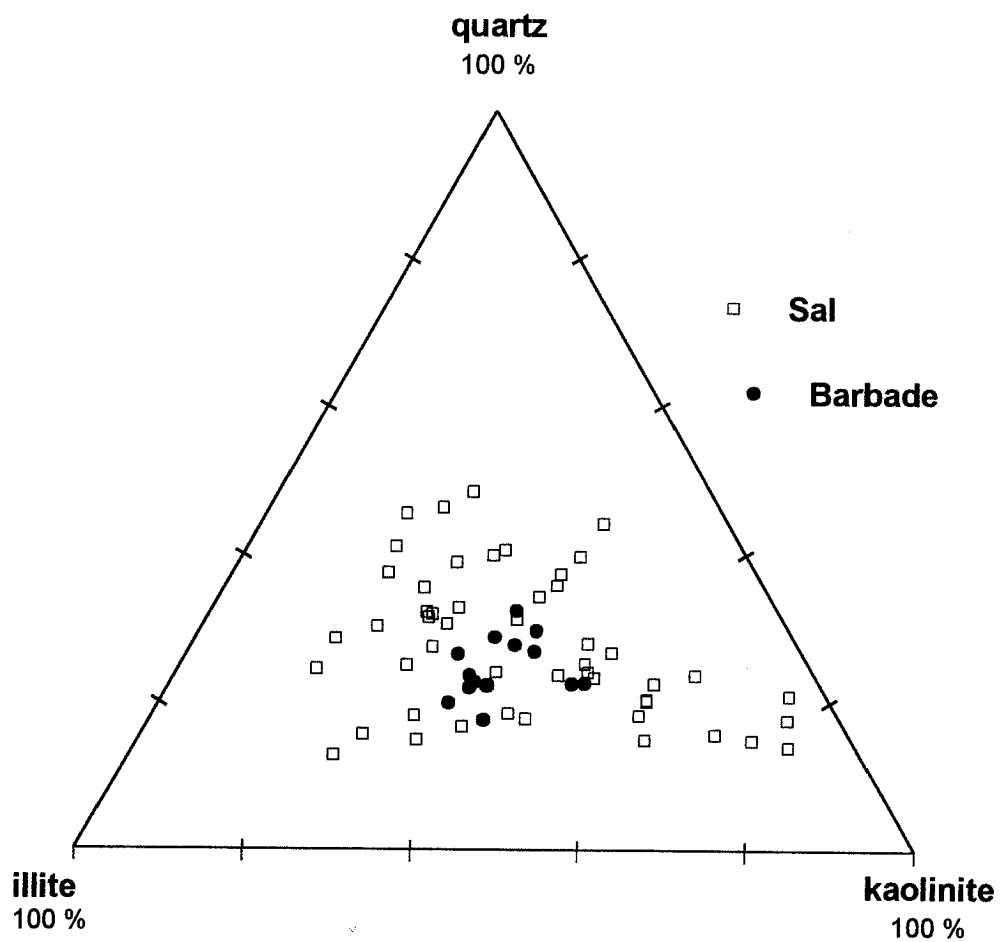


Figure 37 : Teneurs relatives en illite, kaolinite et quartz de tous les échantillons analysés et collectés respectivement à Sal (□) de décembre à mars et à la Barbade (●) d'avril à octobre entre 1992 et 1994.

On observe que les teneurs relatives des trois minéraux présentent globalement une variabilité importante, bien plus marquée pour l'illite (10 à 60 %) et la kaolinite (20 à 75 %) que pour le quartz (15 à 45 %). Ainsi, certains échantillons sont largement dominés par l'illite alors que d'autres sont plutôt dominés par la kaolinite.

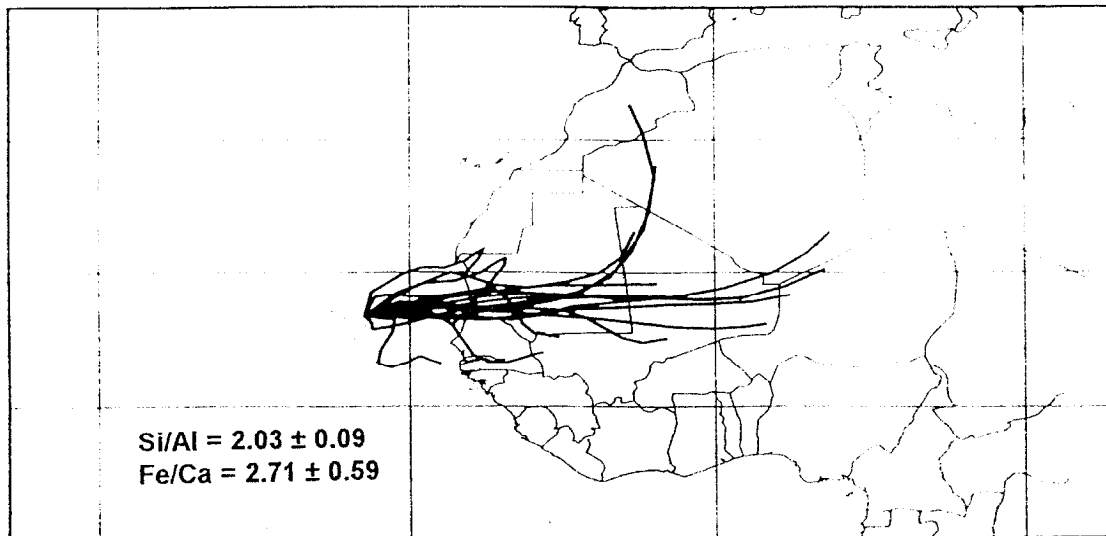
Par ailleurs, si l'on distingue les échantillons collectés en hiver à Sal (□) de ceux collectés en été à la Barbade (•), on remarquera qu'ils n'ont pas la même signature minéralogique : en hiver, les échantillons tendent vers l'un ou l'autre des pôles illite et kaolinite. A l'inverse, en été, ils sont regroupés dans la partie centrale du diagramme, ce qui traduit des teneurs équivalentes en illite et en kaolinite. De même, en été, les teneurs en quartz, qui sont comprises entre 20 et 30 % varient moins qu'en hiver (15 à 45 %). Cependant ces teneurs en quartz ne sont pas systématiquement inférieures à celles déterminées dans les échantillons d'hiver et collectés à Sal (500 km des côtes africaines).

La comparaison des échantillons, en fonction des teneurs relatives en illite, kaolinite et quartz met donc en évidence une saisonnalité de la composition minéralogique des aérosols sahariens :

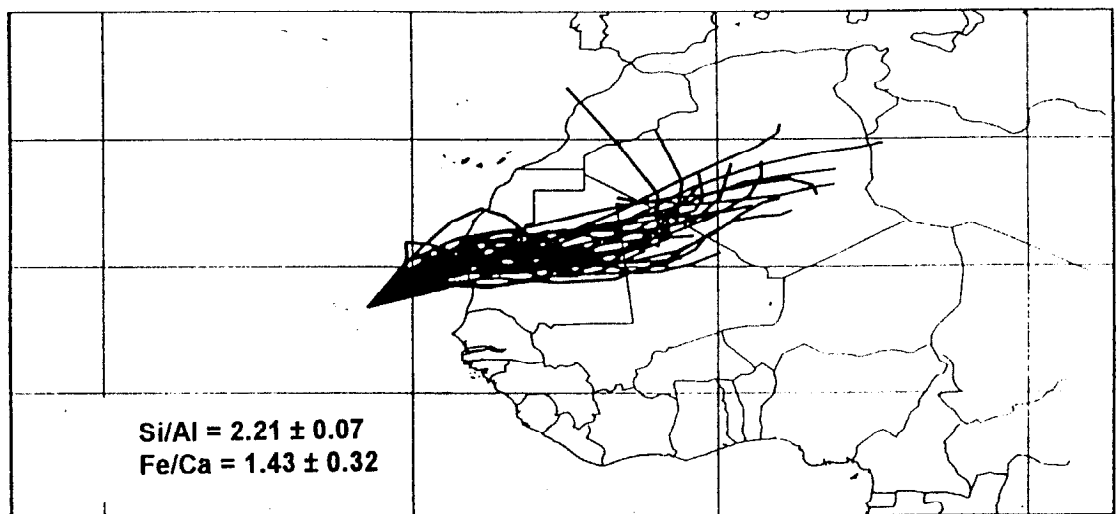
- en hiver, les échantillons présentent une composition minéralogique très variable et qui peut être dominée par l'illite ou par la kaolinite,
- en été, les aérosols ont une composition minéralogique globalement homogène et l'illite et la kaolinite y sont représentées en quantité similaire. La palygorskite s'observe aussi plus fréquemment dans ces échantillons d'été.

Ces résultats peuvent paraître en désaccord avec les données de la littérature, qui tendent à montrer que les aérosols sahariens collectés au-dessus de l'océan Atlantique Tropical Nord ont une composition minéralogique peu variable (chapitre I, tableau 1). Cependant, ces données sont principalement issues d'échantillons collectés au cours de campagnes océanographiques réalisées en été. Aussi, en ne considérant que les échantillons collectés en été, nos résultats indiquent qu'effectivement la composition minéralogique des aérosols est relativement constante. Une différence subsiste néanmoins et concerne les teneurs relatives des minéraux argileux. En effet, les études antérieures indiquent une prédominance de l'illite par rapport à la kaolinite, dont les teneurs relatives moyennes sont respectivement de l'ordre de 60 et 25 %, tandis que nos résultats indiquent des teneurs en illite et en kaolinite similaires. Mais, compte tenu des différences entre les méthodes de préparation des échantillons et de traitement semi-quantitatif appliquées, il n'est pas certain que cette divergence soit réellement significative.

Secteur A



Secteur B



Secteur C

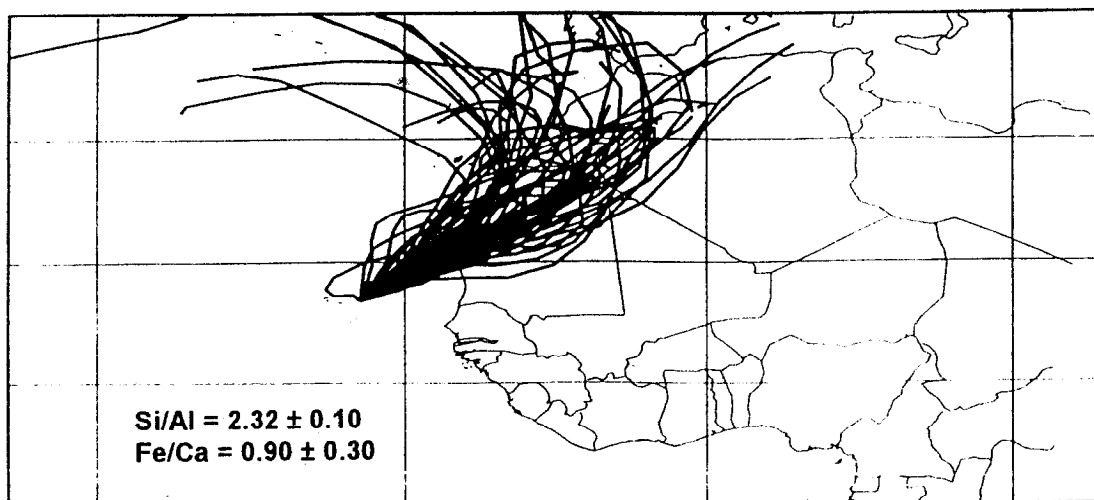


Figure 38 : Classification des rétrotrajectoires de masses d'air relatives aux épisodes de poussières sahariennes observés à Sal (1992-1993-1994), d'après Chiapello (1996).

La variabilité de composition minéralogique que nous observons peut résulter de la saisonnalité du transport au-dessus de l'océan Atlantique Tropical Nord ou des régions source. Nous avons montré au premier chapitre que des processus de fractionnement pouvaient intervenir au cours du transport. En particulier, si la sédimentation préférentielle du quartz (et des feldspaths) n'est pas clairement établie, elle ne peut pas être exclue pour autant. Par contre, la composition minéralogique de la fraction argileuse n'est pas modifiée au cours du transport à longue distance (chapitre I, tableau 2). Par conséquent, *la variation saisonnière de la composition minéralogique de la fraction argileuse des aérosols résulterait de la variabilité spatiale des sources.*

Pour montrer que la variabilité de composition minéralogique de la fraction argileuse des aérosols est bien le reflet de l'activité de sources distinctes, nous avons tout d'abord confronté les résultats de l'analyse minéralogique des échantillons collectés en hiver avec une classification des trajectoires de masses arrivant en hiver à Sal (Chiapello, 1996).

#### **4. Relation entre la composition minéralogique des aérosols et leur secteur d'origine**

Les apports sahariens dans la région orientale de l'océan Atlantique Tropical Nord ont fait l'objet d'une étude récente et bien documentée (Chiapello, 1996), sur laquelle nous nous sommes appuyée dans un premier temps pour mettre en relation la signature minéralogique des aérosols avec l'origine des masses d'air associées à ces échantillons. Cette confrontation ne porte que sur les échantillons collectés à Sal en hiver.

Le travail réalisé par Chiapello a mis en évidence l'existence de trois grands secteurs d'origine des poussières minérales collectées à Sal entre décembre et avril : l'un nord saharien, un autre sud saharien et un dernier situé aux latitudes sahéliennes.

Ces résultats s'appuient sur une classification des trajectoires de masses d'air arrivant à Sal à l'altitude 800 mètres couplée à une étude géochimique des aérosols. Les trois secteurs d'origine des masses d'air ainsi que la signature géochimique des aérosols associés à chacun d'eux sont présentés sur la figure 38. Ces trois secteurs, notés A, B, C ont été définis de la façon suivante :

Secteur A : au sud du vingtième parallèle, Sahel,

Sénégal, sud Mauritanie, sud Mali

Secteur B : au nord du vingtième parallèle, Sahara sud et central,

Mauritanie, nord Mali, sud Algérie



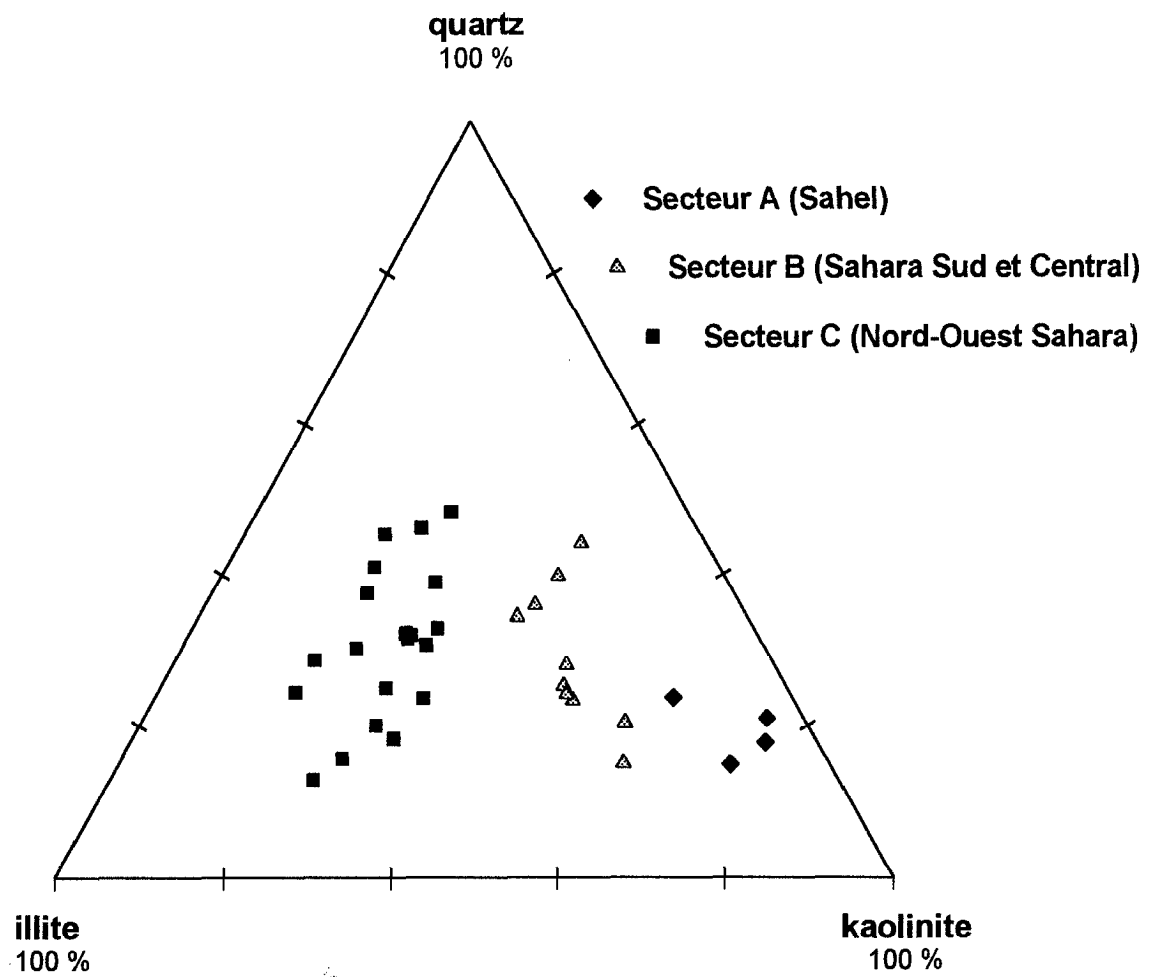


Figure 39 : Composition minéralogique des aérosols collectés à Sal classée selon les secteurs d'origine des masses d'air arrivant à 800 mètres d'altitude, A: Sahel, B: Sahara Sud et Central, C: Nord-Ouest Sahara.

Secteur C : Sahara nord et ouest,  
Sahara occidental, Maroc, ouest Algérie

Cette classification ayant été établie à partir des mêmes échantillons que ceux que nous avons étudiés, il nous est donc possible de la coupler avec la composition minéralogique des aérosols. Nous regarderons dans un premier temps l'évolution des proportions relatives des principaux minéraux, illite, kaolinite et quartz en fonction de l'origine des masses d'air. Le cas des minéraux secondaires, comme la calcite, sera ensuite abordé.

#### **4.1. Teneurs relatives d'illite, de kaolinite et de quartz dans les aérosols selon le secteur d'origine des masses d'air**

Les résultats de l'association de la classification de trajectoires de masse d'air selon les trois secteurs précités avec la composition minéralogique des aérosols sont présentés sur la figure 39. On constate qu'il en résulte une très bonne discrimination des échantillons par rapport aux teneurs relatives des minéraux majeurs, et en particulier celles de l'illite et de la kaolinite. On observe notamment un aérosol largement dominé par l'illite pour les échantillons associés au secteur nord-ouest Sahara tandis que la kaolinite devient le minéral prépondérant lorsque les trajectoires de masses d'air indiquent une origine sahélienne. Par contre, il ne semble pas y avoir de relation entre la variation des teneurs en quartz et le secteur d'origine des masses d'air.

De telles associations minéralogiques expliquent parfaitement la variabilité de composition chimique des aérosols associés à chacun de ces trois secteurs, et en particulier l'évolution du rapport Si/Al (figure 38). En effet, les compositions chimiques (formules structurales) de ces deux minéraux argileux, illite et kaolinite, indiquent que leur rapport Si/Al sont respectivement de l'ordre de 2 et 1 (§ 2., tableau 10). Or, les aérosols les plus riches en illite et présentant des teneurs en quartz sensiblement plus élevées coïncident effectivement avec les valeurs les plus élevées du rapport Si/Al (secteur C, Si/Al = 2.32). De même, les aérosols dominés par la kaolinite correspondent aux valeurs les plus faibles de ce même rapport (secteur A, Si/Al = 2.03).

#### **4.2. Occurrence de la calcite en fonction du secteur d'origine des masses d'air**

Les expulsions de poussières sahariennes originaires du nord du Sahara sont généralement associées à des teneurs élevées en calcite (Bücher et Lucas, 1983; Loÿe-Pilot *et*

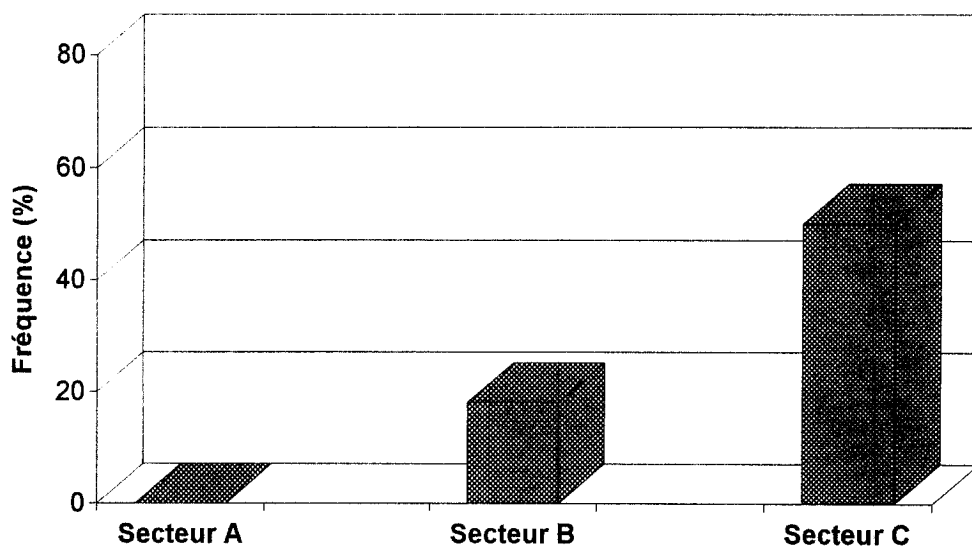


Figure 40 : Fréquence d'occurrence de la calcite dans les aérosols collectés à Sal, classés selon le secteur d'origine des masses d'air arrivant à 800 mètres.

*al.*, 1986; Coudé-Gaussen *et al.*, 1987). Plus précisément, la calcite est présente dans les sols du nord de l'Algérie et en Libye, sous la forme de dépôts marins carbonatés, souvent associée à la palygorskite et occasionnellement à la dolomite (carbonate). Par exemple, en étudiant la fraction inférieure à 5  $\mu\text{m}$  de différents sols sahariens, Schütz et Sebert (1987) ont observé la nette prédominance de la calcite dans les sols nord algériens, qui contrastent de ce fait avec les sols des régions centrales du Sahara. En zones de retombées océaniques, des prélèvements effectués sur l'île de Fuerteventura (îles Canaries) ont montré des teneurs en calcite élevées lorsque les masses d'air avaient été sous l'influence des hamadas algéro-marocaines ou des plaines du Maroc atlantique (Coudé-Gaussen *et al.*, 1987). La calcite est donc considérée comme un traceur des poussières originaires du nord du Sahara, et est généralement utilisée à ce titre pour confirmer l'origine nord saharienne des aérosols minéraux recueillis en Méditerranée (Tomadin et Lenaz, 1989; Molinaroli *et al.*, 1993) ou encore dans les Alpes (De Angelis et Gaudichet, 1991).

De plus, les rapports Fe/Ca associés aux trois secteurs d'origine des masses d'air déterminés par Chiapello (1996) sont respectivement égaux à 2.71, 1.43 et 0.90 pour les secteurs sahéliens (secteur A), sud saharien (secteur B) et nord-ouest saharien (secteur C) (figure 39). Cette évolution traduit une augmentation des teneurs relatives de calcite.

Aussi, malgré les restrictions précédemment formulées (fractionnement à l'émission, réactivité chimique au cours du transport et solubilisation partielle lors de la préparation des échantillons), nous avons tenté d'établir une relation entre la fréquence d'occurrence de la calcite dans nos échantillons et l'origine des masses d'air. La fréquence d'occurrence a été définie, pour chaque grand secteur, comme le rapport entre le nombre d'échantillons dans lesquels la calcite a été détectée en diffraction de rayons-X et le nombre total d'échantillons de ce groupe (figure 40). On constate que la fréquence d'occurrence de la calcite est effectivement beaucoup plus élevée pour le secteur nord ouest Sahara que pour les deux autres secteurs. On remarque néanmoins que 50 % des échantillons associés à ce secteur ne contiennent pas de calcite, ce qui peut être lié aux différents facteurs précédemment mentionnés.

Si la présence de calcite est bien un indicateur de l'origine nord-saharienne des aérosols, son absence ne traduit pas obligatoirement une autre origine.

#### **4.3. Composition minéralogique moyenne des aérosols par secteur d'origine des masses d'air**

Les résultats obtenus en couplant l'analyse minéralogique des aérosols collectés à Sal avec les trajectoires de masses d'air montrent donc clairement que la variabilité minéralogique

observée en hiver reflète globalement la participation des trois secteurs d'origine des masses d'air, qui avaient été définis en relation avec la composition chimique des aérosols (Chiapello, 1996). La composition minéralogique moyenne des aérosols associés à chacun de ces trois secteurs est présentée dans le tableau 11.

**Tableau 11** : Caractéristiques minéralogiques des échantillons collectés en hiver à Sal en fonction du secteur d'origine des masses d'air associées.

Secteur d'origine	Teneurs relatives (% en masse)			Fréquence d'occurrence (% en nombre)
	Illite	Quartz	Kaolinite	Calcite
<b>Secteur A</b>	9.1	19.3	71.6	0
(écart-type)	(3.6)	(3.0)	(4.9)	
<b>Secteur B</b>	23.5	28.2	48.3	< 20
(écart-type)	(3.6)	(8.7)	(7.6)	
<b>Secteur C</b>	45	30.8	24.2	50
(écart-type)	(8.9)	(9.9)	(4.9)	

On note que ce sont les teneurs relatives des deux minéraux argileux, illite et kaolinite, qui sont les plus caractéristiques en montrant de très fortes variations d'un secteur à l'autre. La variation des teneurs en quartz n'est pas significative compte-tenu des écarts à la moyenne observés.

La composition minéralogique des aérosols sahariens collectés à Sal, et en particulier les *teneurs relatives en illite et en kaolinite*, peut donc être considérée comme *un bon traceur de la typologie des zones de soulèvement*. Il s'agit dès lors de vérifier si cette association minéralogique pourrait être mise en relation plus étroite avec des zones de production mieux localisées.

## II. LOCALISATION ET CARACTERISTIQUES MINERALOGIQUES DES REGIONS SOURCE DES AEROSOLS SAHARIENS

Les résultats obtenus dans la partie précédente montrent qu'il existe une forte corrélation entre la composition minéralogique des aérosols, en particulier l'association illite-kaolinite, et leur secteur d'origine. Nous allons donc maintenant nous attacher, d'une part, à localiser géographiquement les sources responsables des épisodes de poussières sahariennes observés à Sal et à la Barbade, et, d'autre part, à déterminer leurs caractéristiques minéralogiques. Pour cela, nous ferons appel à l'imagerie satellitaire dans l'infrarouge thermique. En effet, bien que les trajectoires de masses d'air soient toujours utiles, elles ne sont plus suffisantes puisqu'elles *n'apportent pas d'indication sur la localisation du soulèvement le long de la trajectoire*. De plus, elles ne sont pas disponibles pour l'étude de l'origine des apports sahariens à la Barbade.

### 1. Outils associés à la minéralogie

#### 1.1. Visualisation des poussières sur les images satellite dans l'infrarouge thermique

Les images satellite dans l'infrarouge thermique permettent de visualiser la présence des poussières minérales au-dessus des continents (Legrand, 1990; N'Doumé, 1993). Les comptes radiométriques, obtenus après traitement des images et représentatifs de la quantité de poussières dans l'atmosphère, sont appelés Index Différence Infrarouge de Poussières (index d'empoussièrement dans la suite du texte).

En pratique, la visualisation des poussières est réalisée en faisant correspondre un code couleur aux différentes valeurs de l'index d'empoussièrement, exprimées en comptes radiométriques. Les valeurs attribuables aux poussières sont comprises entre 1 et 90, sachant que plus elles sont élevées, plus la quantité de poussières dans l'atmosphère est importante. On peut donc raisonnablement supposer que les zones source se distinguent des zones de transport par des index d'empoussièrement plus élevés. Aussi, nous avons découpé cette gamme de valeurs (allant de 0 à 90) en intervalles réguliers, en relation avec les épaisseurs optiques mesurées dans le visible, qui sont aussi directement représentatives de la quantité de poussières dans l'atmosphère. Un code couleur a ensuite été affecté à chacun de ces intervalles (tableau 12).

**Tableau 12** : Correspondance entre niveaux radiométriques infrarouges (comptes numériques) et épaisseur optique (visible) et échelle de couleur associée.

Niveau radiométrique	Épaisseur optique (visible)	Code couleur
0-6	< 0.5	bleu
6-12		vert
12-18	0.5-1	jaune
18-24		orange
24-36	1-1.5	rouge
36-90	>1.5	magenta
200 (mer)		bleu clair
> 250 (nuages)		blanc

L'évolution graduelle de la coloration en fonction de l'épaisseur optique (tableau 12) va donc non seulement nous permettre de visualiser les zones de soulèvement (magenta), mais aussi d'évaluer l'étendue spatiale des nuages de poussières au cours du transport (dégradé du rouge au vert). Par ailleurs, la mer se caractérise par un compte constant et égal à 200, représenté par un code de couleur bleue. De même, les comptes supérieurs à 250 caractérisent les nuages, représentés par un code de couleur blanche. On remarque que les nuages ont des comptes radiométriques plus élevés que ceux attribués aux poussières. Aussi, en masquant la présence des poussières, les nuages constituent une limite pour l'utilisation des images satellite dans le cadre de ce travail.

Le choix des images satellite à visualiser pour réaliser la localisation des régions source correspondant aux épisodes enregistrés à Sal et à la Barbade, nécessite, en toute rigueur, de connaître la durée du transport des aérosols depuis la source jusqu'au site de prélèvement. Or cette durée varie en fonction non seulement de la position géographique de la source, qui détermine la distance parcourue par les aérosols, mais aussi des conditions météorologiques, en particulier la vitesse du vent.

Aussi, pour Sal, nous avons fait l'hypothèse d'un temps de transport de l'ordre de 5 jours. Les images des quelques jours précédents seront néanmoins nécessaires lorsque l'image correspondant à la date du maximum de concentration moins 5 jours indiquera déjà la présence de poussières. Le choix des images satellite pour les épisodes de poussières enregistrés à la Barbade a été réalisé de la même façon, mais en considérant un temps de transport plus long, de l'ordre de 8 à 10 jours.

## 1.2. Rétrotrajectoires de masse d'air

Les rétrotrajectoires dont nous disposons permettent de reconstruire le trajet de la masse d'air pour les 5 jours précédant son arrivée au site de prélèvement.

Pour les épisodes enregistrés à Sal, les trajectoires arrivant à 800 mètres d'altitude seront reportées sur les images satellite correspondantes. La confrontation des trajectoires de masse d'air avec les images satellite ne pourra cependant porter que sur 5 jours, puisque c'est la durée maximale de calcul des rétrotrajectoires. La localisation de la source sera alors réalisée lorsqu'il y aura coïncidence entre une zone de soulèvement à une date donnée et la position de la masse d'air à cette même date, qui nous renseignera par ailleurs sur la durée du transport des poussières.

L'incertitude sur la position de la masse d'air est d'abord liée à la taille relativement importante de la maille du modèle de calcul des rétrotrajectoires,  $2.5^\circ \times 2.5^\circ$ , soit environ  $250 \times 250$  km. D'autre part, il faut mentionner ici que les trajectoires de masses d'air ont dû être recalées avant d'être reportées sur les images satellite. En effet, la position des masses d'air est exprimée en coordonnées géographiques (latitude, longitude) tandis que les images satellite sont obtenues en "coordonnées satellitaires". Aussi, après avoir vérifié la cohérence des deux types de coordonnées, en transformant les coordonnées géographiques de quelques villes côtières, nous avons transformé les coordonnées géographiques des trajectoires de masses d'air en coordonnées satellitaires. Cette transformation entraîne une imprécision de l'ordre de 2 pixels, soit environ 60 km (Legrand, communication personnelle).

En ce qui concerne les épisodes de poussières enregistrés à la Barbade, un temps de transport plus long doit être envisagé, limitant alors l'utilisation des rétrotrajectoires de masse d'air. En effet, la durée du transport des aérosols au-dessus de l'océan Atlantique est estimée à 5-7 jours en moyenne, une fois que le nuage de poussières a quitté le continent africain (Prospero, 1981). A ce temps de transit, il faut ajouter la durée du transport continental, c'est à dire le temps écoulé entre le moment où les poussières sont mises en suspension et celui où elles quittent effectivement le continent. Aussi, il semble raisonnable de considérer un minimum de 7 à 10 jours entre la date du soulèvement et la date d'arrivée à la Barbade.

Cette durée est alors trop longue pour que nous effectuions un calcul de rétrotrajectoires de masse d'air, le modèle que nous avons utilisé étant limité à 5 jours. De plus, la comparaison des rétrotrajectoires calculées par ce modèle (TM2Z) et par le modèle de Météo-France, montre que les écarts augmentent en fonction du nombre de jours précédant le point d'arrivée (Chiapello, 1996). Les divergences observées pour les trajectoires relativement longues sont généralement liées à des incertitudes sur les champs de vents ou introduites par le calcul numérique (Seibert, 1993; Schwikowski *et al.*, 1995).



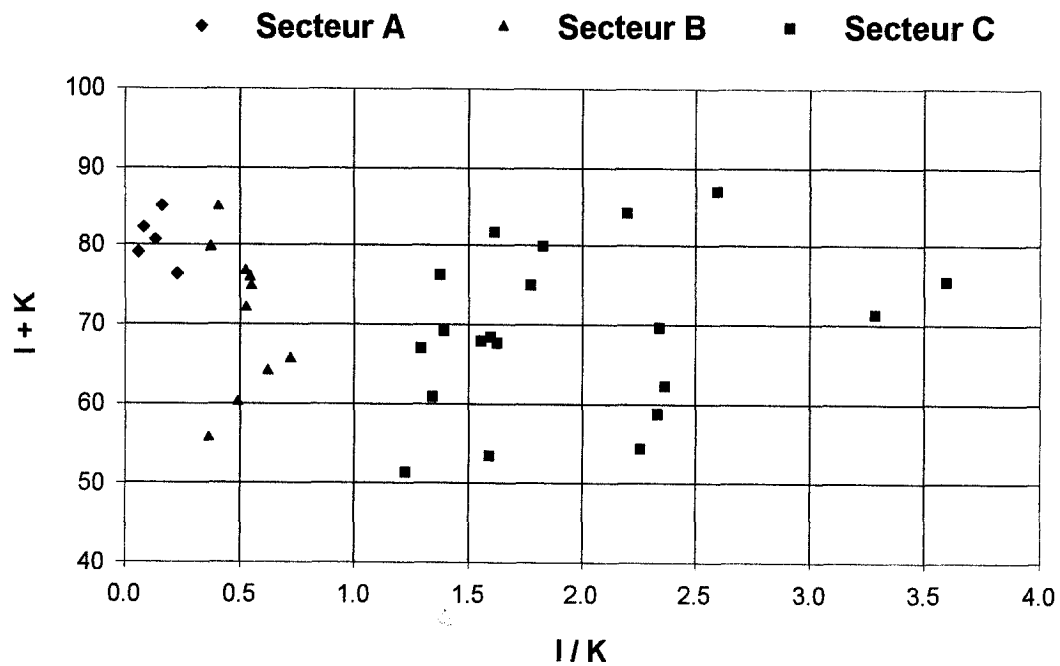


Figure 41 : Rapports Illite/Kaolinite des aérosols collectés à Sal, classés selon les secteurs d'origine des masses d'air arrivant à 800 mètres d'altitude, A : Sahel, B : Sahara Sud et Central, C : Nord-Ouest Sahara.

D'autre part, Ellis et Merrill (1995) ont montré que les phénomènes de sédimentation par gravité devaient être intégrés dans le calcul des rétrotrajectoires pour rendre compte des apports de poussières sahariennes à la Barbade. En effet, lorsque ce phénomène n'est pas pris en compte, seulement 12 % des rétrotrajectoires associées à des concentrations élevées en aluminium, qui sont pourtant contrôlées par les apports de poussières sahariennes (Arimoto *et al.*, 1992), indiquent effectivement une origine saharienne, contre 60 à 80 % dans le cas contraire.

Par conséquent, nous interpréterons les images satellite correspondant aux épisodes de poussières observés à la Barbade sans l'aide des rétrotrajectoires de masse d'air.

Finalement, nous avons visualisé des séries temporelles d'images journalières couvrant les 7 ou 8 jours précédant la date du maximum de concentration en aérosols pour tous les épisodes de poussières observés en hiver (échantillons collectés à Sal). Les séries temporelles d'images satellite pour les épisodes de poussières enregistrés à la Barbade couvrent au moins les 10 jours précédant la date du maximum de concentration.

Dans la suite de ce chapitre, seules les images satellite montrant la localisation des sources seront présentées. *Pour des raisons de commodité pour le lecteur, l'interprétation des différents événements de poussières analysés ci-après se réfère à des figures regroupées sur feuilles libres à la fin de ce mémoire.*

## **2. Etude détaillée de quelques cas correspondant à des échantillons collectés à Sal en hiver**

Les teneurs relatives en illite et en kaolinite ayant montré les plus fortes variations en fonction du secteur d'origine des aérosols, nous avons choisi d'exprimer la variabilité de composition minéralogique des aérosols en fonction du rapport des teneurs relatives de ces deux minéraux, notés I/K dans toute la suite de ce chapitre (figure 41).

Cette représentation permet une meilleure discrimination des échantillons par rapport à leur secteur d'origine, puisque le rapport I/K est de l'ordre de 0.1 pour les régions sahéliennes (secteur A) et largement supérieur à 1 pour le secteur nord et ouest Sahara (secteur C). Les régions sud-sahariennes (secteur B) présentent un rapport I/K centré autour de 0.5. On note que si les secteurs A et B présentent des rapports I/K relativement constants, ce n'est pas le cas

du secteur nord Sahara (secteur C). Cette diversité, qui reflète des compositions minéralogiques différentes, traduit probablement l'existence de plusieurs zones source au sein de ce secteur, que nous allons chercher à localiser et à caractériser.

Nous allons donc, dans un premier temps, tenter de localiser les zones source correspondant aux aérosols présentant les rapports I/K les plus distincts et constants pour un épisode donné. Nous verrons ensuite l'exemple d'un mélange de plusieurs sources. Les résultats sont présentés sous la forme d'une étude de cas.

### 2.1. Episodes de poussières caractérisés par un rapport I/K de l'ordre de 0.1

Au cours des trois années de notre échantillonnage, seulement deux épisodes de poussières ont montré une composition minéralogique caractérisée par un rapport I/K égal à 0.1, traduisant la large prédominance de la kaolinite par rapport à l'illite. Examinons le cas de l'épisode observé à Sal entre le 3 et le 9 janvier 1992, pour lequel tous les échantillons présentent une composition minéralogique similaire (rapport I/K compris entre 0.06 et 0.08). Le passage du nuage de poussières s'est traduit par des concentrations maximales de l'ordre de  $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$  les 05 et 06 janvier 1992. Ces concentrations sont les plus élevées que nous ayons observées au cours des trois années d'échantillonnage.

La suite chronologique des images infrarouges pour la période du 31/12/91 au 02/01/92 et correspondant aux 5, 4 et 3 jours avant l'arrivée des poussières à Sal est présentée sur la figure 42. Les trajectoires de masses d'air arrivant à Sal entre le 05/01/92 à 12h et le 06/01/92 à 12h sont également reportées sur cette figure. Sur chaque trajectoire, l'étoile représente la position de la masse d'air à la date de l'image.

Bien que les régions les plus à l'ouest soient masquées par une importante masse nuageuse, les images montrent que :

- le 31/12/91, trois zones situées à basse latitude et respectivement indexées a, b et c, présentent des index d'empoussièrement très élevés (de couleur magenta). Des poussières sont également présentes au nord-ouest, mais la prédominance de la couleur jaune indique que ce n'est probablement pas une zone de soulèvement.
- les 01 et 02/01/92, les nuages masquent en partie les zones indexées a et b sur l'image du 31/12/91. On observe cependant que les contours du nuage sont de coloration rouge (image du 01/01/92) à magenta (image du 02/01/92). Les poussières parties depuis la zone indexée c (image du 31/12/91) sont transportées vers le sud. Le 02/01/92, on peut observer que ces

poussières atteignent le Golfe de Guinée. Cette source, notée c, ne peut donc pas avoir contribué aux poussières enregistrées à Sal. La visualisation des images infrarouges correspondant à nos échantillons nous a permis de constater que cette source (c), qui se situe au Tchad présentait régulièrement de très forts indices d'empoussièrément. Cependant, le transport vers l'Atlantique Tropical Nord ne semble pas constituer une direction privilégiée depuis cette région, lequel a plutôt lieu en direction du Golfe du Guinée. Ceci est cohérent avec les régimes de vent régnant en surface en hiver (harmattan), qui sont de secteur NE sur le continent (Dubief, 1979).

De fait, les trajectoires de masses d'air reportées sur les images et arrivant à Sal entre le 05 et le 06/01/92, indiquent que c'est la zone notée b qui est à l'origine de cet épisode. En effet, bien que la trajectoire du 05/01/92 à 12h, reportée sur l'image du 31/12/91 (ce qui correspond à 5 jours de transport), soit un peu "courte", la trajectoire arrivant 12 heures plus tard (c'est à dire le 06/01/92 à 00h) passe sur cette zone le 01/01/92. Il en est de même pour la trajectoire arrivant le 06/01/92 à 12h, et reportée sur l'image du 02/01/92.

Aussi, malgré la présence de nuages sur les images des 01 et 02/01/92, l'invariabilité de la composition minéralogique des échantillons (rapport I/K = 0.1) et de l'origine des masses d'air associées à cet épisode, nous permettent de considérer que la source de cet épisode est la zone notée b sur l'image du 31/12/91. La contribution de cette même source à un épisode enregistré à Sal quelques jours plus tard (du 14 au 18/01/92), a conduit à des échantillons présentant un rapport I/K du même ordre de grandeur et compris entre 0.1 et 0.2.

Cette source se situe approximativement au *nord-est du Niger*, au sud du triangle formé par les massifs de l'Adrar des Iforas, du Hoggar et de l'Aïr, et se caractérise donc par la production d'aérosols dont la *composition minéralogique est largement dominée par la kaolinite* (rapport I/K de l'ordre de 0.1). Sa position correspond à une zone intermédiaire aux sources B1 de Bertrand *et al.* (1974) et A2 de d'Almeida (1986), indiquées sur la figure 2 (chapitre I).

La signature minéralogique de cette source, déduite des caractéristiques des aérosols collectés à Sal est en bon accord avec les données de la littérature concernant la composition minéralogique des aérosols collectés dans cette région. Moberg *et al.* (1991) ont en effet mesuré des teneurs en kaolinite de l'ordre de 50 % dans des aérosols collectés au nord du Nigeria, pendant la période de l'harmattan (vents de nord-est). De même, Drees *et al.* (1993) rapportent que la fraction < 2 µm des aérosols collectés au Niger est dominée par la kaolinite.

## 2.2. Episode de poussières caractérisé par un rapport I/K moyen égal à 2.4

Les échantillons présentant un rapport I/K compris entre 2.2 et 2.6 sont associés à un épisode observé entre le 19 et le 21 février 1994. Un tel rapport correspond à une composition minéralogique largement dominée par l'illite. Le maximum de concentration en poussières minérales (de l'ordre de  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) a été enregistré le 20/02/94 à Sal.

Observant l'absence de poussières le 15/02/94 (figure 43a), on considérera un temps de transport de 4 jours, et on détaillera les images satellite couvrant la période du 16 au 18/02/94:

- le 16/02, un soulèvement a lieu au nord-ouest du Sahara, approximativement au sud du Maroc (couleur magenta)
- le 17/02, alors que ce nuage de poussières se déplace vers le sud le long du littoral, un second soulèvement a lieu en Algérie.
- le 18/02, les traces du nuage de poussières parti du Maroc le 16/02 ne sont déjà quasiment plus visibles sur le continent, tandis que les poussières émises depuis le nord de l'Algérie le 17/02 recouvrent maintenant tout le Sahara central.

La trajectoire de masse d'air arrivant à Sal le 20/02/94 (date de maximum) et reportée sur les images des 16, 17 et 18/02/94 (figure 43a) indique que les poussières observées à Sal proviennent très probablement de la zone active dès le 16/02 dans la région marocaine (zone a). La zone de soulèvement active le 17/02 ne semble donc pas avoir contribué aux poussières observées à Sal le 20/02/94.

Pour confirmer si cette source a contribué ou non à cet épisode de poussières, nous avons regardé l'origine des masses d'air arrivant à Sal les jours précédant (19/02/94) et suivant (21/02/94) le maximum de concentration (20/02/94). En effet, les trois échantillons associés à cet épisode de poussières (du 19/02 au 21/02) présentent un rapport I/K similaire, compris entre 2.2 et 2.6, ce qui impliquerait que les poussières ont la même origine pendant les trois jours. Nous avons donc reporté les trajectoires de masses d'air arrivant à Sal les 19, 20 et 21/02 sur les images infrarouges des 16, 17 et 18/02, afin de déterminer quelle était leur zone commune de passage sur le continent (figure 43b).

On observe alors que les masses d'air sont toutes passées sur la zone active le 16/02/94 et située au sud du Maroc. Par contre, seule la trajectoire du 21/02 (trait plein) est passée en bordure de la seconde zone (b). Cependant, à cette date, on observe une diminution de la concentration en poussières à Sal. On peut donc conclure à une contribution mineure des poussières émises depuis la zone (b). De plus, la faible variabilité de la composition minéralogique au cours de cet épisode est plutôt cohérente avec la participation d'une seule source.

Il est en fait fort probable que ces poussières soient transportées à une altitude sensiblement plus haute que celles produites par la source marocaine. On observe d'ailleurs que les trajectoires de masses d'air arrivant à Sal entre les 20 et 22 février et pour des altitudes comprises entre 1.5 et 2.6 kilomètres sont d'origine continentale. Il est donc tout à fait possible que les poussières de la source algérienne passent au-dessus du site de Sal, sans que cela se traduise par une augmentation des concentrations. En effet, les prélèvements effectués au sol, comme c'est le cas à Sal, ne sont représentatifs que des poussières transportées à basse altitude.

Finalement, c'est la source (a) qui est à l'origine des poussières observées entre les 19 et 21/02/94. Sa localisation géographique est donnée par le domaine commun aux trois trajectoires de masses d'air à la date du soulèvement, c'est à dire le 16/02/94. Cette source couvre le *sud du Maroc* et se caractérise par des rapports *I/K compris entre 2.2 et 2.6*. Elle se situe dans la zone A1 de d'Almeida (1986), reportée sur la figure 2 (chapitre I). On notera que le temps de transport des poussières jusqu'au site de prélèvement (Sal) est relativement court puisque pour un soulèvement ayant eu lieu le 16/02, les poussières commencent à arriver dès le 19/02, le maximum de concentration est observé 4 jours plus tard.

### **2.3. Episodes de poussières caractérisés par un rapport I/K moyen égal à 0.5**

A Sal, le mois de janvier 1993 a été marqué par une succession d'épisodes de poussières présentant quasiment tous les mêmes caractéristiques minéralogiques. En effet, la quasi totalité des échantillons correspondant à ces épisodes de poussières présentent des teneurs relatives en kaolinite importantes (48 % en moyenne) tandis que celles d'illite sont loin d'être négligeables (25 % en moyenne). Les rapports *I/K* correspondant à ces échantillons s'échelonnent entre 0.4 et 0.7.

L'observation des images satellite du mois de janvier 1993 nous a permis de constater qu'une zone située au Sahara central avait montré une activité importante pendant tout le mois. Or, il n'a pas été possible, quel que soit l'épisode observé à Sal au cours de ce mois, de faire réellement coïncider les trajectoires de masses d'air avec cette zone. La figure 44 montre néanmoins la suite chronologique des images des 08, 09 et 10 janvier 1993, correspondant à un épisode enregistré à Sal entre le 14 et le 16 janvier 1993. Les trajectoires de masses d'air du 14/01/93 (à 00h et 12h) ainsi que celles du 15/01/93 (à 00h et 12h) sont respectivement reportées sur les images du 09/01 et du 10/01. On observe qu'elles passent effectivement à

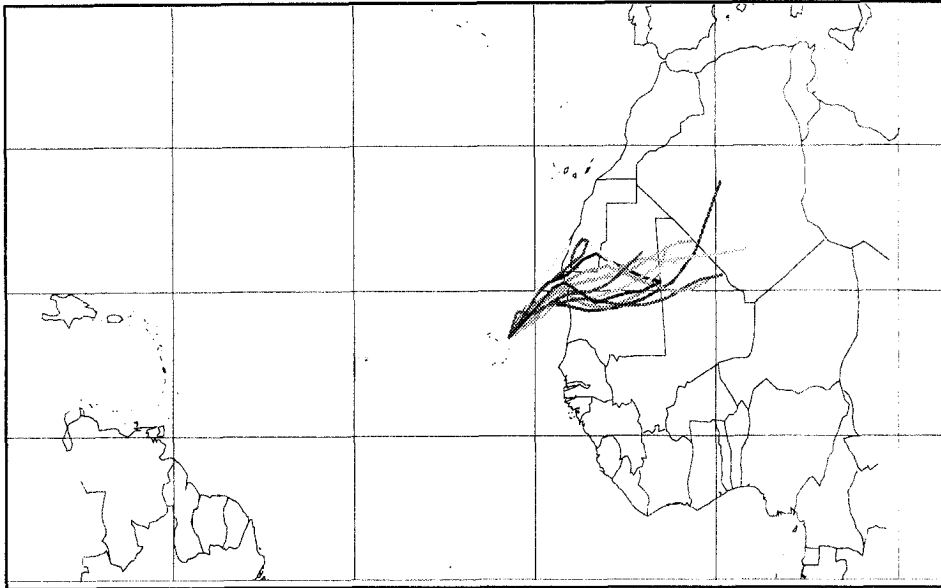


Figure 45 : Trajectoires de masses d'air arrivant à Sal à 800 mètres et correspondant à tous les événements de poussières observés au cours du mois de janvier 1993.

proximité de la source située au Sahara central, qui présente d'ailleurs une activité importante au cours de ces trois jours.

L'image du 09/01 est en partie masquée par la présence de nuages juste sur le trajet de la masse d'air arrivant à Sal le 14/01/93. La présence d'une zone de soulèvement à cet endroit ne doit donc pas être exclue. En effet, on observe que les trajectoires arrivant à Sal le 15/01 (à 00h et à 12h), et reportées sur l'image du 10/01, s'allongent et tendent vers cette source. Il est donc fort probable que la zone située au Sahara central participe à cet épisode. Rappelons de plus que tous les échantillons de cet épisode présentent les mêmes caractéristiques minéralogiques (rapport I/K de l'ordre de 0.5).

La contribution de cette source n'est donc pas clairement établie à l'aide des trajectoires de masse d'air. Cependant, trois arguments semblent indiquer sa contribution aux épisodes de poussières enregistrés à Sal en janvier 1993 :

- l'activité importante, pendant tout le mois, de la même source que celle localisée sur les images des 08, 09 et 10/01/93 (figure 44)
- la faible variabilité des caractéristiques minéralogiques des échantillons associés à ces épisodes : rapport I/K compris entre 0.4 et 0.7
- la faible variabilité de l'origine des masses d'air arrivant à Sal au cours du mois de janvier et associées à ces épisodes (figure 45). Toutes ces trajectoires correspondant au secteur Sahara central (secteur B), défini par Chiapello (1996).

La contribution de cette source à un épisode enregistré à Sal en décembre 1991 a été montrée par Chiapello (1996), en couplant des flux de production de poussières sahariennes simulés (à partir d'un modèle développé par Marticorena, 1995) et les trajectoires de masses d'air. Les images satellite infrarouge que nous avons visualisées pour cet épisode de décembre 1991 sont masquées par des nuages. Cependant, les échantillons associés à cet épisode ont également été analysés pour ce travail : ils présentent la même composition minéralogique que ceux de janvier 1993, avec un rapport I/K égal à 0.4.

Ces différentes observations nous ont donc conduits à considérer que la source située au Sahara central, approximativement au *nord du massif de l'Adrar des Iforas* a contribué aux épisodes de poussières sahariennes enregistrés à Sal en janvier 1993. Elle se caractérise par la production d'aérosols ayant un *rapport I/K moyen de l'ordre de 0.5* (compris entre 0.4 et 0.7). De plus, cette source correspond à la source A2 de d'Almeida (1986).



## 2.4. Episode de poussières caractérisé par un rapport I/K moyen égal à 1.6

L'enregistrement des concentrations en poussières associé à l'épisode caractérisé par un rapport I/K compris entre 1.5 et 1.7 (moyenne 1.6) est reporté sur la figure 46 ci-après.

On observe deux événements successifs de poussières entre le 7 et le 13 février 1994, l'un de faible intensité ( $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) à la date du 09/02 et le second, plus intense ( $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) le 11/02/94. Les 7 échantillons associés à cet épisode de poussières présentent des caractéristiques minéralogiques similaires, avec un rapport I/K compris entre 1.5 et 1.7.

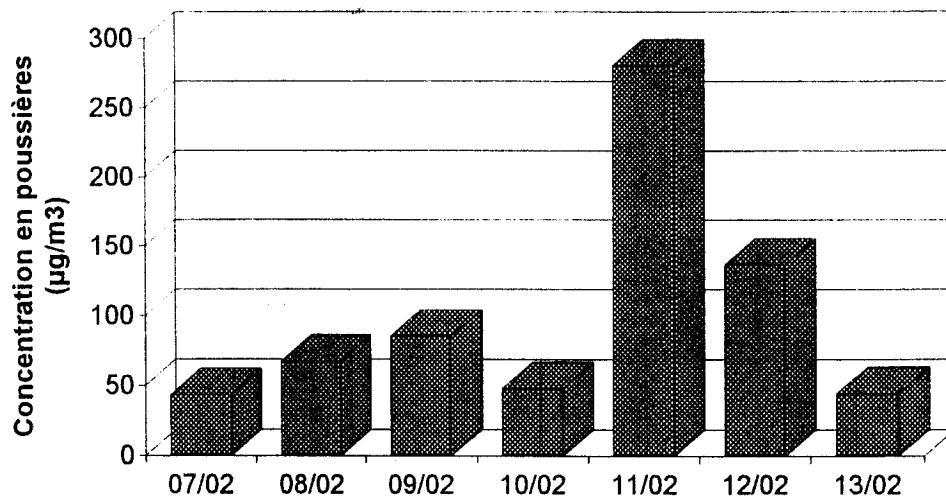


Figure 46 : Teneur en poussières collectées lors de l'événement du 07 au 13 février 1994

### 2.4.1 Le pic du 7 au 10 février 1994

En se basant sur la date du premier pic de poussières (le 09/02/94), et pour un temps de transport de 5 jours, nous avons visualisé les images satellite infrarouge pour la période du 04 au 07/02/94 (figure 47a). Les trajectoires de masses d'air reportées sur chacune des images sont celles du 08 et du 09/02/94 à 12 h. Le point indique la position de la masse d'air à la date de l'image.

Dans un premier temps, on observe que deux zones septentrionales, notées a et b, sont actives et couvrent un axe est-ouest. Initialement jointes (image du 04/02) ces deux zones de poussières se distinguent à partir du 05/02. Ensuite, les poussières issues de la zone la plus occidentale (a) sont expulsées du continent (image du 06/02) tandis que la surface de la zone de soulèvement (b) s'amplifie vers l'est (images des 06 et 07/02). Finalement, le 07/02, bien que le nord-ouest soit masqué par un nuage, on peut voir que les émissions depuis les zones les plus orientales diminuent considérablement.

D'autre part, les deux masses d'air arrivant les 8 et 9 février à Sal et reportées sur toutes les images (figure 47a) sont océaniques avant le 05/02. Par contre, elles sont toutes les deux passées le 05/02/94 sur une même zone présentant un indice d'empoussièrement relativement élevé (couleur rouge). Le 06/02, les deux masses d'air sont proches de la côte et l'image indique qu'il n'y quasiment pas de poussières à cet endroit.

Il est donc tout à fait cohérent que les deux échantillons associés à chacune de ces masses d'air présentent les mêmes caractéristiques minéralogiques (rapport I/K moyen égal à 1.6). La zone source de ces poussières correspond donc à la zone commune à ces deux masses d'air à la date du 05/02/94, c'est à dire la zone (a).

#### 2.4.2. Le pic du 10 au 13 février 1994

Le second pic de poussières de cet épisode, observé deux jours plus tard, c'est à dire le 11/02/94, présente un maximum de concentration notablement plus élevé, égal à 260  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Rappelons néanmoins que ces échantillons présentent les mêmes caractéristiques minéralogiques que ceux des 07, 08 et 09/02/94 et dont l'origine a été localisée précédemment (zone a). De plus, compte tenu du faible écart de temps qui sépare ces deux pics de poussières, et en considérant un transport de 5 jours (à partir de 11/02), la même série temporelle d'images satellite peut être visualisée pour déterminer l'origine des poussières.

Nous avons donc reporté les trajectoires de masse d'air arrivant à Sal les 10 et 11/02/94 à 12 h, sur les images des 05, 06 et 07/02/94 (figure 47b). La trajectoire du 12/02/94 n'a pas été reportée sur l'image du 07/02/94, car elle passe exactement dans le nuage.

On constate que la trajectoire de masse d'air arrivant le 10/02/94 à 12 h à Sal et reportée sur l'image du 05/02/94 passe effectivement sur la zone (a). Par contre, nous avons dû allonger la trajectoire arrivant le 11/02 à Sal. En effet, bien qu'elle coïncide avec la date du maximum de concentration (figure 47a), la trajectoire à 5 jours, et donc uniquement reportable

sur l'image du 06/02, ne passait sur aucune zone de soulèvement. De plus, compte tenu de la présence de poussières aussi bien au nord-ouest (zone a) qu'au Sahara central (image du 06/02), il était important de préciser son origine.

Aussi, nous avons exceptionnellement calculé un point supplémentaire pour cette trajectoire de masse d'air, afin de remonter au 6ème jour avant son arrivée au site de prélèvement. Nous avons relancé le calcul à partir du point correspondant à la position de la masse d'air une journée avant son arrivée sur le site, c'est à dire le 10/02/94 à 12h.

La trajectoire du 11/02, allongée d'une journée, peut donc être reportée sur l'image du 05/02/94 (figure 47b). On observe alors qu'entre le 05 et le 06/02, elle est effectivement passée au-dessus de la zone (a). Le 07/02 elle se trouve sur une zone ne présentant pas d'indices d'empoussièrément élevé.

Nous pouvons donc considérer que toutes les poussières observées à Sal entre le 7 et le 13 février 1994 ont la même origine (zone a), localisée à partir de l'image du 05/02/94 (figure 47a). Cette source, située au *Nord de la Mauritanie*, se caractérise donc par un rapport I/K compris entre 1.5 et 1.7. Elle occupe une latitude sensiblement plus basse que la source située au sud du Maroc (piedmont de l'Anti-Atlas), précédemment caractérisée par un rapport I/K de l'ordre de 2.4.

## 2.5 Episode de poussières caractérisé par un rapport I/K proche de 1

L'épisode de poussières observé à Sal entre les 9 et 13 mars 1992 (maximum de concentration les 10 et 11/03/92) est particulièrement intéressant car il soulève le problème du mélange de sources. En effet, les 3 échantillons qui constituent cet épisode se distinguent par un rapport I/K compris entre 1 et 1.2, alors que la trajectoire de masse d'air indique une origine nord saharienne (secteur C), précédemment caractérisée par des rapports I/K compris entre 1.6 et 2.4 (figure 41).

Les images satellite des 5, 6, 7 et 8 mars 1992 montrent que deux zones ont été particulièrement actives à cette période (figure 48) :

- bien que la présence de nuages masque en partie l'Afrique du Nord, on peut observer que la zone incluant le Maroc et le Nord de l'Algérie a été effectivement très active du 05 au 08/03,
- une seconde zone, située à une latitude beaucoup plus basse et plus orientale, présente aussi un indice d'empoussièrément très élevé les 05 et 06/03/92.

Ensuite, pendant les 07 et 08/03, les poussières émises depuis ces deux zones sont transportées en direction de l'Atlantique. Finalement, le 09/03 (image non présentée sur la

figure 48), il ne reste quasiment plus de poussières sur le continent, excepté sur une zone couvrant approximativement le Sahara central, et correspondant probablement à un reste de transport depuis les régions plus septentrionales.

Pour cet épisode, notre échantillonnage intègre les poussières amenées à Sal par les masses d'air arrivant les 10 et 11/03/92. Aussi, nous devons tenir compte de ces deux masses d'air pour interpréter la composition minéralogique observée (figure 48) :

- la masse d'air arrivant à Sal le 10/03 (trait plein) passe sur la zone septentrionale les 05 et 06/03, puis sur la zone proche du littoral le 08/03, où des poussières transportées depuis l'est sont présentes. Cette masse d'air a donc pu se charger en poussières au-dessus de ces deux zones. On remarquera néanmoins que sur l'image du 07/03, il n'y pas de poussière (zone bleue) à l'aplomb de cette masse d'air du 10/03. Or, si elle s'est bien chargée en poussières en passant au-dessus de la région la plus septentrionale les 05 et 06/03, on devrait observer le déplacement de ces poussières le long de la trajectoire, ce qui n'est pas le cas. Ces observations laissent donc penser que la masse d'air arrivant à Sal le 10/03 ne s'est en fait chargée en poussières que le 08/03, à proximité du littoral.

- la masse d'air arrivant à Sal le 11/03/92 (trait pointillé) est passée à proximité des poussières émises depuis l'Algérie à partir du 05/03 et transportées vers le sud-ouest les jours suivants. Elle a donc pu se charger en poussières le long de son transport au-dessus du continent, entre les 05 et 08/03.

Au total, ces deux masses d'air ont probablement pris des poussières provenant de deux régions différentes: le 10/03 à proximité du littoral mauritanien et provenant de régions méridionales; le 11/03, au-dessus de l'Algérie. Or, nous avons vu, au travers des différents exemples traités précédemment, que les sources les plus septentrionales se caractérisaient par un rapport I/K compris entre 1.6 et 2.4. De plus, des prélèvements d'aérosols effectués en Algérie au pied de l'Atlas ont montré une composition minéralogique largement dominée par l'illite (Gomes, 1990). Par ailleurs, la zone la plus méridionale, et active au cours de cet épisode englobe les sources sahélienne et sud saharienne précédemment localisées au cours de ce travail, et respectivement caractérisées par des rapports I/K de l'ordre de 0.1 (§ 2.1) et 0.5 (§ 2.3).

Aussi, compte-tenu de ces caractéristiques minéralogiques, le rapport I/K proche de 1 que nous avons déterminé pour cet épisode traduit très certainement le résultat d'un mélange des aérosols émis par ces deux sources. Notons que l'on accède alors de façon indirecte aux caractéristiques minéralogiques de la source située au Nord de l'Algérie, qui présente forcément un rapport largement supérieur à 1.

**Tableau 13:** Localisation et caractéristiques minéralogiques des sources des aérosols sahariens collectés en hiver à Sal

Localisation géographique	Latitude/longitude indicative	Rapport I/K
Nord du Niger (sud de l'Adrar des Iforas)	16 °N ; 6 °E	0.06 à 0.2
Sud de l'Algérie (nord de l'Adrar des Iforas)	22 °N ; 3 °E	0.4 à 0.7
Nord Mauritanie	24 °N ; 10 °W	1.5 à 1.7
Sud du Maroc (piedmont de l'Anti Atlas)	30 °N ; 6-10 °W	2.2 à 2.6
Nord Algérie (sud de l'Atlas saharien)	32 °N ; 1 °W-2 °E	>> 1

**Tableau 14:** Traitement effectué sur les 13 épisodes de poussières observés à Sal en hiver

Date des épisodes	Interprétés (référence au texte)	Non interprétés (raisons)
du 20 au 25/12/1991	-	(1)
du 03/ au 06/01/1992	§ 2.1	-
du 14 au 18/01/1992	non décrit (id §2.1)	-
du 09 au 12/03/1992	§ 2.5	-
du 22 au 25/04/1992	-	(1) et (2)
du 08 au 11/01/1993	-	(1)
du 13 au 18/01/1993	§ 2.3	-
du 21 au 26/01/1993	-	(1)
du 02 au 06/12/1993	-	(3)
du 08 au 11/12/1993	-	(3)
du 07 au 09/02/1994	§ 2.4	-
du 10 au 13/02/1994	§ 2.4	-
du 19 au 22/02/1994	§ 2.2	-

(1): présence de nuages ; (2) trajectoires océaniques ; (3) trajectoires en dehors de zones de poussières

Il faut indiquer que la participation de plusieurs sources à cet épisode observé en mars 1992 a déjà été mentionnée par Chiapello (1996), en couplant les trajectoires de masses d'air et des flux simulés par un modèle de production (Marticorena et Bergametti, 1995). Néanmoins, il s'avère que les aérosols résultant de ce mélange ne présentaient pas une signature géochimique particulière. En effet, le rapport Si/Al, égal à  $2.32 \pm 0.03$ , est identique aux valeurs caractérisant le secteur nord-ouest saharien (secteur C). Le traceur minéralogique s'avère donc être plus sensible à la variabilité des caractéristiques des sources, puisque ces échantillons se distinguent de ceux associés à ce secteur.

## **2.6 Conclusion de l'étude des régions source des aérosols sahariens collectés en hiver à Sal**

L'étude de cas que nous venons de réaliser à partir des épisodes de poussières sahariennes observés à Sal en hiver nous permet finalement d'associer chaque rapport I/K à une source distincte. La localisation des différentes sources, déterminées à l'aide des trajectoires de masses d'air et des images satellite infrarouge, et leurs caractéristiques minéralogiques (rapport I/K) sont résumées dans le tableau 13, ci-contre.

En résumé, les sources que nous avons localisées à partir des épisodes de poussières observés à Sal en hiver se répartissent globalement sur un axe nord-ouest/sud-est, depuis le sud Maroc et l'Algérie jusqu'au nord du Niger. Nos résultats indiquent que la source A1 de d'Almeida (chapitre I, figure 2), qui couvre tout le nord-ouest du Sahara, regroupe trois sources distinctes. Enfin, les sources plus orientales, situées en Libye ou encore en Egypte ne semblent pas participer aux expulsions sahariennes en direction de l'océan Atlantique Tropical Nord pour cette période de l'année.

Par ailleurs, ces sources sont rarement actives simultanément puisqu'au cours des trois années d'échantillonnage seul un épisode a présenté les caractéristiques d'un mélange. En hiver, la production d'aérosols et leur transport à basse altitude a donc un caractère sporadique marqué et concerne des sources relativement bien circonscrites. Ceci se traduit par des apports à Sal sous forme de pulses intenses et de courte durée (3 à 4 jours), comme l'indiquait l'allure générale du suivi en continu des concentrations (§ 1, figure 34a).

Nous avons pu associer un rapport I/K à chacune de ces sources, ce qui confirme que cette association argileuse illite-kaolinite est un bon traceur des sources des aérosols sahariens. L'évolution de ce rapport minéralogique (tableau 13) indique par ailleurs que les aérosols les plus riches en kaolinite ( $I/K < 1$ ) sont originaires des sources situées à basse latitude, tandis

que les proportions d'illite augmentent progressivement pour les latitudes plus élevées ( $I/K > 1$ ).

Finalement, sur les 13 épisodes de poussières analysés au cours de ce travail, 6 d'entre eux n'ont pas pu être interprétés (tableau 14). La présence de nuages sur les images satellite infrarouge, empêchant la visualisation des poussières, est l'une des raisons (3 cas sur 6). Pour l'un des trois autres épisodes non interprétés, les trajectoires de masse d'air sont restées d'origine océanique, bien qu'assez proches du littoral marocain. Compte-tenu de l'erreur sur la position des masses d'air, elles ont probablement effleuré la côte du Maroc, mais la présence de nuages sur les images n'a pas permis de vérifier s'il y avait effectivement des poussières. Enfin, pour les deux autres cas, les masses d'air ne passaient sur aucune zone montrant la présence de poussières.

### **3. Etude de quelques cas correspondant à des échantillons collectés à la Barbade**

Il faut rappeler ici que l'étude des émissions estivales a été réalisée sur les échantillons collectés à la Barbade, en raison de la saisonnalité du transport des aérosols. En effet, alors que les vents d'est sont limités à une altitude inférieure à 2 km entre décembre et mars, ils sont présents jusqu'à au moins 7000 mètres d'altitude en été (Dubief, 1979). Par ailleurs, Prospero et Carlson (1972) ont montré qu'en été les aérosols sahariens étaient transportés dans une couche d'air appelée "Saharan Air Layer", dont la base se situe à environ 1.5 km. Ce transport à haute altitude autorise finalement un transport longue distance, conduisant à des concentrations maximales en poussières minérales à la Barbade entre les mois de mai et d'octobre. A l'inverse, les basses couches de l'atmosphère sont très peu chargées en poussières et les concentrations mesurées au sol à Sal sont alors minimales.

#### **3.1. Composition minéralogique des aérosols sahariens à la Barbade**

Nous avons vu, dans la première partie de ce chapitre (§I.3., figure 37) que la composition minéralogique des aérosols sahariens collectés en été (entre avril et octobre) à la Barbade était sensiblement différente de celle des échantillons collectés en hiver. Ces échantillons se distinguaient de ceux d'hiver d'une part, par une occurrence de la palygorskite plus fréquente et d'autre part, par une faible variabilité des teneurs relatives en illite et en kaolinite. De plus, l'illite et la kaolinite sont présentes en quantités similaires dans la plupart des échantillons, leurs teneurs relatives étant respectivement égales à 37 et 39 % en moyenne. De même, les teneurs en quartz sont elles aussi moins variables, puisqu'elles sont comprises entre 18 et 35 % (contre 15 à 45 % en hiver).

Or, l'étude des cas d'hiver a mis en évidence que la variabilité minéralogique observée sur ces échantillons était le reflet direct de l'activité de sources distinctes. Aussi, nous avons,

dans un premier temps, comparé les valeurs des rapports I/K des échantillons d'été à ceux caractérisant les différentes sources localisées à partir des cas d'hiver, représentées par les valeurs extrêmes de leur rapport I/K (figure 49).

On constate alors que les échantillons collectés à la Barbade se répartissent en deux groupes, l'un avec des rapports I/K proches de 0.5, l'autre avec des rapports compris entre les valeurs moyennes caractérisant les sources B et C et concernant la majorité des échantillons.

Cette composition minéralogique relativement homogène des aérosols collectés à la Barbade avait déjà été remarquée par Glaccum et Prospero (1980). Deux hypothèses peuvent être raisonnablement avancées pour expliquer une telle homogénéité :

- le mélange de sources septentrionales avec des sources de plus basse latitude,
- la contribution d'une source unique, alors forcément différente de celles déjà localisées à partir des émissions hivernales.

Aussi, nous allons tenter de déterminer les raisons d'une telle homogénéité de composition minéralogique. Avant cela, nous regarderons le cas pour lequel les aérosols collectés à la Barbade présentent une composition minéralogique similaire à ceux collectés en hiver.

Rappelons que pour ces cas dits d'été nous ne nous appuyons que sur les images satellite infrarouge. En effet, le temps de transport des aérosols au-dessus de l'océan l'Atlantique est trop long (8 à 10 jours) pour effectuer un calcul de rétrotrajectoires de masses d'air avec le modèle dont nous disposons. La suite de cette partie concerne donc l'étude de quelques exemples représentatifs des différents épisodes de poussières observés à la Barbade entre 1992 et 1994.

\*

### **3.2. Episode de poussières correspondant à une source déjà identifiée**

La comparaison de la composition minéralogique des aérosols collectés en été et en hiver montre qu'un petit nombre d'échantillons présentent des caractéristiques similaires (figure 49). Il est donc important de s'assurer que ces similitudes sont bien le reflet de la participation de sources identiques.

Analysons par exemple l'épisode de poussières observé à la Barbade entre les 10 et 18 mai 1993. Les échantillons des 15 et 16/05/93, correspondant au maximum de concentration ( $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se caractérisent par un rapport I/K respectivement égal à 0.6 et 0.56, ce qui traduit une prédominance de la kaolinite par rapport à l'illite.



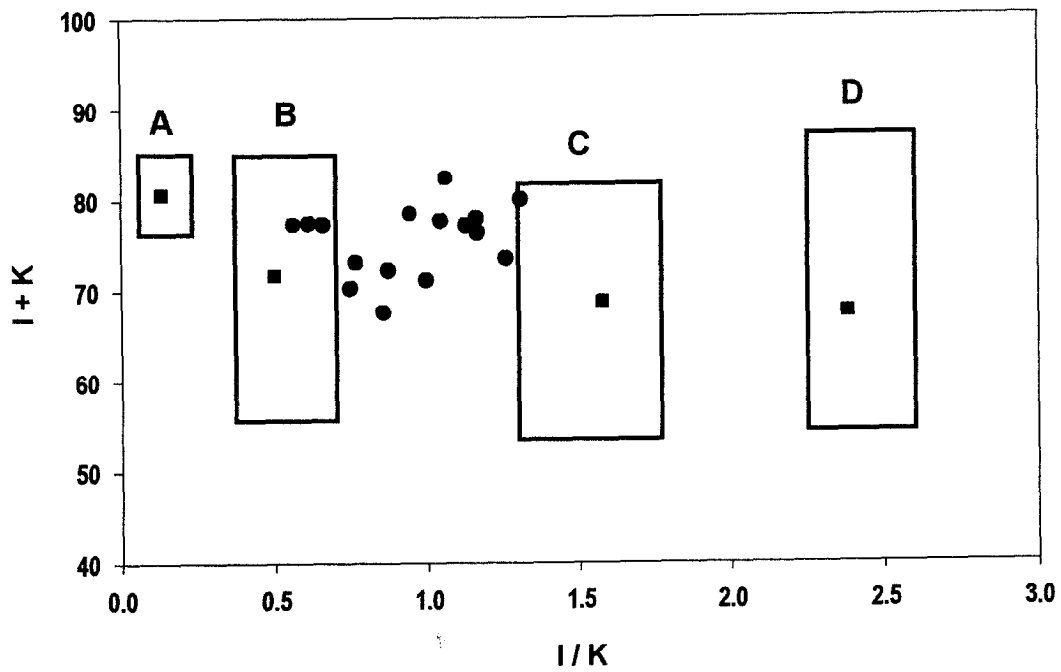


Figure 49 : Comparaison des valeurs du rapport Illite/Kaolinite (I/K) des échantillons de la Barbade (●) avec celles caractéristiques des sources identifiées par l'étude des événements de poussières à Sal (■) : A : Sud de l'Adras des Iforas, Niger; B : Nord de l'Adras des Iforas, Sud Algérie, C : Nord Mauritanie ; D : Piedmont sud de l'Anti-Atlas marocain

Considérant un temps de transport de l'ordre de 8 à 10 jours, examinons la suite chronologique des images satellite infrarouge pour la période du 02 au 08 mai 1993, susceptibles de correspondre à des soulèvements (figure 50). Bien que ces images soient largement masquées par des nuages, en particulier du 02 au 04 mai, on constate que la quasi totalité du Sahara occidental présente des indices d'empoussièrément très élevés. Il n'a pas été possible de déterminer la date exacte du début du soulèvement car le nord de l'Afrique est complètement masqué par les nuages pour les 30/04 et 01/05. Néanmoins, ces images, en particulier celle du 03/05, nous indiquent que c'est une zone s'étendant entre le littoral mauritanien et le sud de l'Algérie qui présente les indices d'empoussièrément les plus élevés et cela sur plusieurs jours.

Compte tenu des niveaux de concentration enregistrés à la Barbade les 15 et 16 mai, et bien que cela induise un temps de transport d'une bonne dizaine de jours, il ne fait pas de doute que ce sont bien les poussières observées entre le 02 et le 06 mai qui sont à l'origine de cet épisode. En effet, il n'y a pas de soulèvement d'une intensité suffisante pour conduire à de telles concentrations dans les jours qui suivent: jusqu'au 12/05, soit trois jours avant le maximum de concentration, les images infrarouges sont similaires à celles du 08/05 pour la partie occidentale du Sahara. Les seules zones avec des indices d'empoussièrément élevés couvrent le sud de l'Égypte et le Soudan, à partir du 09/05 mais surtout les 10 et 11/05. Il est néanmoins peu probable que le nuage de poussières ait pu parcourir, en 5 jours, les 10000 km séparant les régions les plus orientales de l'Afrique de la Barbade.

L'origine la plus probable de cet épisode est donc la zone présentant les indices d'empoussièrément les plus élevés entre les 02 et 08/05/93 et couvrant le Sahara central (figure 50). Cette zone coïncide globalement avec une source identifiée en hiver et caractérisée par des rapports I/K compris entre 0.4 et 0.7. La participation de cette source est donc cohérente avec la composition minéralogique des aérosols collectés à la Barbade les 15 et 16/05/93, présentant des rapports de l'ordre de 0.6.

Aussi, pour cet épisode, la source la plus active correspondrait à une source déjà identifiée en hiver. On notera cependant que la production de poussières a aussi concerné toute la région située entre cette source et le littoral, englobant le Mali et la Mauritanie. Par ailleurs, l'étude de ce cas montre que même pour un soulèvement de forte intensité et d'étendue spatiale assez importante, la signature minéralogique de la source prédominante est conservée après un transport de plus de 8 jours.

### 3.3. Episodes de poussières caractérisés par un rapport I/K de l'ordre de 1

Le suivi continu des concentrations en aérosols minéraux à la Barbade (figure 34b), nous indique que deux types de situation peuvent se présenter. On observe généralement des apports quasi continus entre les mois de mai et septembre, desquels se dégagent de temps à autre des apports un peu plus importants. Plus rarement, des épisodes bien définis dans le temps et présentant des concentrations plus élevées sont aussi observés. Ces concentrations élevées traduisant probablement une activité plus importante des sources, nous avons distingué ces deux types de situations.

#### 3.3.1 Cas d'épisodes de poussières bien circonscrits dans le temps

##### *a. Cas d'un épisode enregistré en octobre 1992*

L'épisode de poussières enregistré à la Barbade entre les 4 et 7 octobre 1992 illustre bien ce type de situation. L'échantillon du 05/10/92, correspondant au maximum de concentration ( $54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) présente un rapport I/K égal à 0.7. De plus, la palygorskite ainsi que la calcite ont été détectées dans cet échantillon.

Les images satellite couvrant la période du 25/09 au 02/10 (figure 51) montrent que du 25 au 27/09 quelques poussières sont présentes au nord-ouest de l'Afrique tandis que tout le reste du continent est dégagé. Par contre, le 28/09, un soulèvement relativement important a lieu au nord-est de l'Egypte. Les images satellite des jours suivants (l'image du 29/09 n'est pas disponible) montrent le transport vers l'ouest des poussières émises par la source égyptienne. On observe qu'il n'y pas d'autre zone de soulèvement dans les jours qui suivent.

Deux zones sources ont donc potentiellement contribué aux poussières observées à la Barbade le 05/10/92 : l'une occidentale et couvrant le Sahara Occidental et le nord de la Mauritanie ; une autre orientale et située au nord-est de l'Egypte. Cependant, l'étude des sources des aérosols collectés à Sal en hiver a montré que les sources situées au sud du Maroc ou encore au nord de la Mauritanie se caractérisaient respectivement par des rapports I/K de l'ordre de 2.4 et 1.6 (§ 2.6., tableau 13). Or les aérosols collectés à la Barbade le 05/10/92 présentent un rapport I/K égal à 0.7. De plus, la calcite, mais surtout la palygorskite sont présentes en quantités non négligeables dans l'échantillon du 05/10, ce qui n'est pas le cas pour les aérosols associés à ces sources situées au nord-ouest du Sahara. Ces caractéristiques minéralogiques tendent donc à exclure la contribution de la source la plus occidentale.

Par contre, si la source située au nord-est de l'Égypte est à l'origine des poussières observées à la Barbade, alors sa signature minéralogique (rapport I/K égal à 0.7, présence de palygorskite et de calcite) est en bon accord avec la composition minéralogique des aérosols sahariens collectés en Méditerranée. En effet, lorsque les régions orientales englobant l'Égypte et la Libye sont concernées, des teneurs en kaolinite relativement importantes et du même ordre de grandeur, voire plus élevées, que celles d'illite sont observées dans ces aérosols (Chester *et al.*, 1984; Tomadin et Leñaz, 1989). Qualitativement, la présence de palygorskite et de calcite est régulièrement mentionnée dans les aérosols transportés vers le nord depuis ces régions (Tomadin et Lenaz, 1989; De Angelis et Gaudichet, 1991; Molinaroli *et al.*, 1993)

### ***b. Cas d'un épisode enregistré en avril 1993***

L'épisode de poussières enregistré à la Barbade entre les 10 et 16 avril 1993 présente un maximum de concentration le 12/04/93 ( $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et se caractérise par un rapport I/K égal à 0.9. La présence de calcite est probable (pic de faible intensité sur le diffractogramme).

Considérant toujours un temps de transport de l'ordre de 10 jours, nous avons regardé les images satellite couvrant la période du 31/03 au 06/04 (figure 52):

- le 31/03, on note la présence de poussières sur le continent mais sans zone source (pas de coloration rouge et magenta)
- l'image du 01/04 est caractérisée au contraire par des indices d'empoussièrement très élevés pour toute une bande latitudinale comprise approximativement entre  $25^\circ\text{N}$  et  $30^\circ\text{N}$ . Les soulèvements semblent s'étendre de la Libye à l'Algérie.
- à partir du 02/04, deux zones s'individualisent : l'une orientale (Libye et nord-ouest de l'Égypte) reste très active pendant 4 à 5 jours et se déplace vers le sud ; la seconde, plus occidentale (Algérie), diminue les jours suivants dans une direction sud-ouest.
- l'image du 03/04 est en partie masquée par des nuages. Cependant, jusqu'au 06/04, les images ne montrent pas d'autre soulèvement. Ce n'est qu'à partir du 08/04 que l'on observe à nouveau une zone avec de forts indices d'empoussièrement (images non présentées sur la figure 52). Mais cette zone, qui se situe à l'est, couvre la même région que celle active le 01/04/93 et 4 jours ne sont pas suffisants pour que les poussières atteignent la Barbade le 12/04.

Considérant les valeurs des rapports I/K déjà déterminés pour d'autres sources, en particulier à 0.7 pour l'Égypte et à plus de 1 pour le Nord Sahara, on peut supposer que l'épisode observé à la Barbade entre les 10 et 16 avril 1993, et caractérisé par un rapport I/K égal à 0.9 résulte du mélange des deux sources : l'une plutôt occidentale, située vers In Salah, qui engloberait la sebkha Mekerrhane ; une seconde centrée au sud de la Libye.

### 3.3.2. Cas d'un épisode de poussières associé à des apports continus

Au cours du mois de juillet 1994, les apports de poussières sahariennes à la Barbade se sont succédés sans discontinuité, se traduisant par des concentrations généralement supérieures à  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (I.1., figure 34b). La plus forte concentration enregistrée pendant ce mois est de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  le 12/07. Les aérosols associés à ce maximum de concentration se caractérisent par une composition minéralogique où l'illite et la kaolinite sont représentées en quantité quasiment similaire, conduisant à un rapport I/K égal à 1.1.

La suite chronologique des images satellite couvrant la période du 30/06/94 au 07/07/94 (figure 53) montre que :

- Le 30/06, un soulèvement a lieu au nord-ouest de la Libye, en bordure côtière et s'étend sur l'Algérie centrale. Parallèlement, on observe des poussières à très basse latitude, entre  $15^\circ\text{N}$  et  $20^\circ\text{N}$ .
- Les 01 et 02/07, les poussières originaires de la Libye sont transportées le long d'un axe E-NE/O-SO, et on peut finalement observer un second soulèvement sur une zone couvrant approximativement le sud du Maroc et l'ouest Algérien le 02/07. Ce même jour, une zone située au Sahara central devient à son tour active.
- Le 03/07, une large zone englobant les deux régions simultanément actives le 02/07 présente un index d'empoussièrement particulièrement élevé (coloration magenta).
- Les images des jours suivants (04 et 05/07/94) permettent de visualiser le transport de ce nuage de poussières en direction de l'océan Atlantique, nuage dont l'expulsion continentale est terminée le 06/07.

Cette série d'images illustre clairement le mélange des aérosols produits par deux sources bien distinctes. Nous avons vu au cours des exemples précédents que la source de plus basse latitude, située au Sahara central, est caractérisée par un rapport I/K compris entre 0.4 et 0.7. Par ailleurs, la palygorskite a été détectée dans l'échantillon du 12/07, ce qui confirme la contribution de la source tunisienne. La présence de la calcite est moins évidente, puisque seul un petit pic de diffraction est observé.

Par conséquent, puisque l'aérosol résultant du mélange de ces deux sources présente un rapport I/K de 1.1, la *source tuniso-libyenne* se caractérise forcément par un *rapport I/K supérieur à 1*. Mentionnons que Tomadin et Lenaz (1989) ont observé des aérosols relativement riches en illite (60 % en masse) lors de prélèvements par bateau au large des côtes tunisiennes, ce qui concorde avec notre hypothèse.

### 3.4 Conclusion de l'étude des sources des aérosols sahariens collectés à la Barbade

Les quelques exemples que nous venons d'analyser montrent que les caractéristiques minéralogiques des aérosols collectés à la Barbade entre les mois de mai et d'octobre résultent de situations multiples. La présence d'importantes masses nuageuses à cette période de l'année sur les zones qui nous intéressent a considérablement limité l'étude de ces épisodes de poussières. Pour 5 des 11 épisodes étudiés, les nuages masquaient la quasi totalité des régions situées au nord du vingtième parallèle Nord. Deux autres cas n'ont pas pu être interprétés en terme de régions source, tant les zones présentant des indices d'empoussièrement élevés étaient nombreuses et variables d'un jour à l'autre.

Aussi, après avoir vérifié qu'une composition minéralogique similaire à celle observée en hiver traduisait bien la participation d'une source déjà identifiée, il s'avère que de nouvelles sources sont le plus souvent concernées. Ces sources se situent pour la plupart dans la partie orientale du Sahara, en particulier au nord-est de l'Égypte, au centre de la Libye ainsi qu'à proximité de la frontière tuniso-libyenne. Par ailleurs, une autre source plus occidentale a été localisée, à proximité d'In Salah (Algérie), et qui engloberait la sebkha Mekerrhane. On remarque que ces différentes sources se situent sur un axe nord-est/sud-ouest.

Parmi ces différentes sources, seule la source égyptienne a pu être caractérisée par rapport I/K égal à 0.7 et la présence de palygorskite, car les autres sources ont été simultanément actives, limitant ainsi l'interprétation des caractéristiques minéralogiques des aérosols, qui indiquaient des rapports I/K de l'ordre de 1.

Cependant, compte tenu des rapports I/K des sources caractérisées en hiver, on peut émettre l'hypothèse que les sources situées à proximité d'In Salah (Algérie) et de la frontière tuniso-libyenne présentent un rapport I/K supérieur à 1. D'autre part, en s'appuyant sur les caractéristiques de la source égyptienne, il semble raisonnable d'affecter un rapport I/K inférieur à 1 à la source centrée sur la Libye. Mentionnons de plus que parmi les sources actives en hiver, celles situées aux latitudes les plus basses participent aussi aux émissions entre les mois de mai et d'octobre.

La difficulté rencontrée pour caractériser ces nouvelles sources est liée au fonctionnement plus continu des émissions entre les mois de mai et d'octobre et depuis plusieurs sources simultanément. Cette succession des soulèvements concorde avec l'allure générale du suivi des concentrations en aérosols minéraux à la Barbade, mettant en évidence des apports continus entre les mois de mai et d'octobre (§3.1., figure 34b).

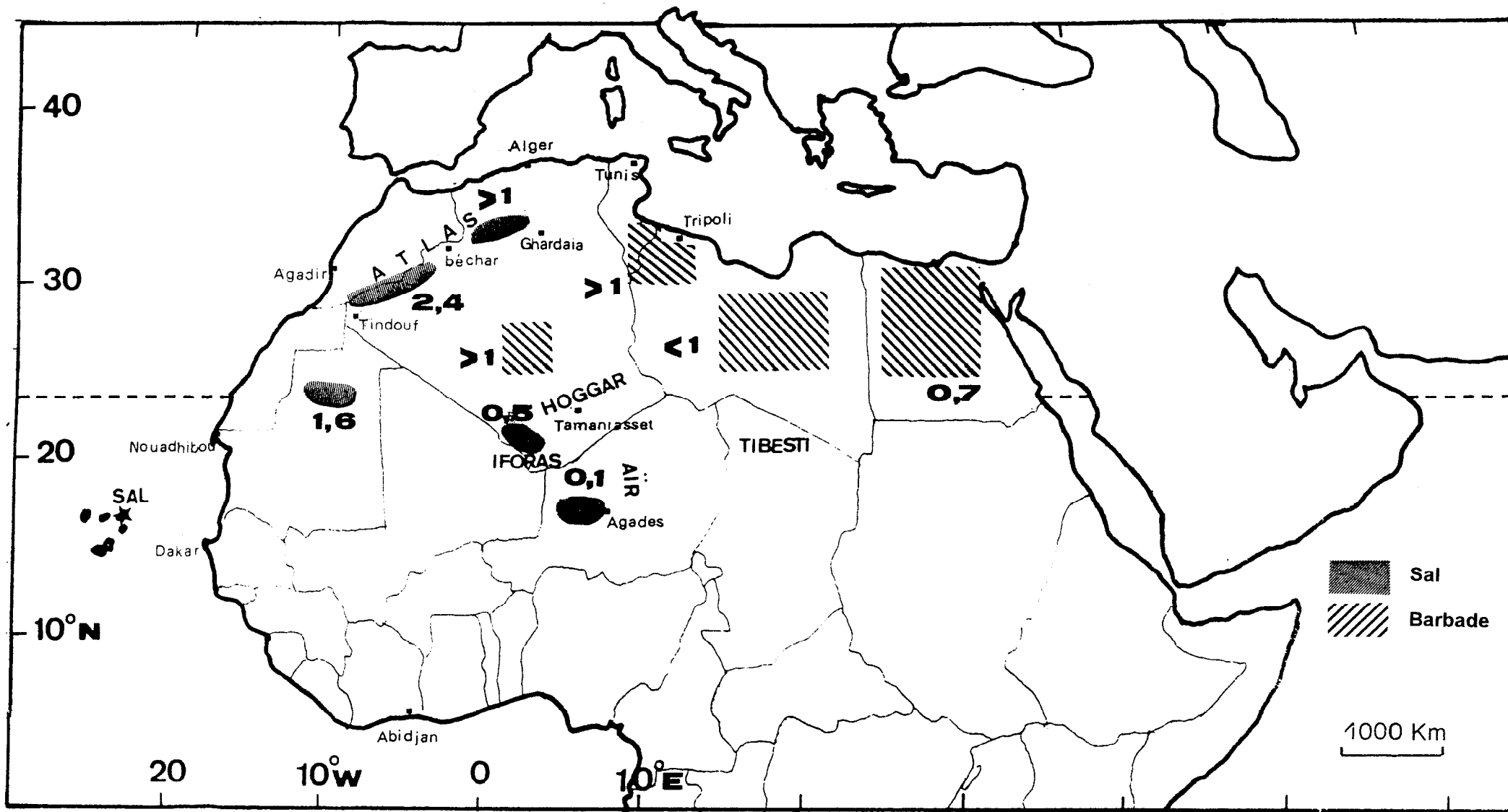


Figure 54 : Localisation et caractéristiques minéralogiques (rapport Illite/Kaolinite) des sources des aérosols sahariens transportés en période hivernale (décembre-mars) vers Sal et en période estivale (d'avril à octobre) à la Barbade.

#### 4. Cartographie et caractéristiques des sources des aérosols sahariens transportés au-dessus de l'océan Atlantique Tropical Nord

L'association du rapport I/K mesuré dans les aérosols avec les trajectoires de masses d'air et les images satellite infrarouge nous a permis d'établir une carte des sources des aérosols sahariens transportés vers l'océan Atlantique Tropical Nord (figure 54). Outre leur localisation géographique, en trait fin pour celles actives entre décembre et mars et en trait épais pour la période avril-octobre, cette carte mentionne aussi leurs caractéristiques minéralogiques. Il faut néanmoins garder à l'esprit que cette carte ne présente que les sources qui ont contribué à des épisodes de poussières à Sal et à la Barbade au cours de notre période d'échantillonnage, c'est à dire de 1992 à 1994.

On notera cependant la variabilité saisonnière bien marquée des émissions. Tandis que les sources actives entre décembre et mars sont plutôt occidentales et se répartissent sur un axe nord-ouest / sud-est, entre avril et octobre elles sont orientales et situées sur un axe est/ouest. Les zones situées aux plus basses latitudes (sud de l'Algérie en particulier), et communes à ces deux axes, se sont avérées actives au cours des deux saisons.

Ces sources se distinguent les unes des autres par leurs caractéristiques minéralogiques. On observe en particulier une forte variation latitudinale des teneurs en illite et en kaolinite, depuis le nord-ouest jusqu'au Sahel. Les régions les plus septentrionales (Algérie, sud du Maroc) présentent les teneurs en illite les plus élevées, avec des rapport I/K largement supérieurs à 1. L'illite est progressivement remplacée par la kaolinite, qui devient le minéral prépondérant dans les aérosols originaires des régions sahéliennes.

Cette variation latitudinale des teneurs en illite et en kaolinite est en bon accord avec des études réalisées en régions sources. Par exemple, l'illite est le minéral prédominant des aérosols collectés en Algérie au sud de l'Atlas (Gomes, 1990). De même, Coudé-Gaussen et Rognon (1993) indiquent que la fraction argileuse des sols prélevés sur le piedmont de l'Anti-Atlas (sud du Maroc) est majoritairement constituée d'illite, tandis que la kaolinite est représentée en faible proportion. Au cours d'un transect nord-sud, entre Oran (35 °N) et In Guezzam (19 °N), Paquet *et al.* (1984) ont observé une augmentation des teneurs en kaolinite vers le sud. Ces auteurs ont conclu à l'influence des paléosols latéritiques à kaolinite, de plus en plus fréquents à l'affleurement dans la zone sahélo-soudanienne (Tobias et Mégie, 1980/81). De même, les aérosols collectés en régions sahéliennes sont majoritairement composés de kaolinite (Wilke *et al.*, 1984; McTainsh, 1986; Moberg *et al.*, 1991; Drees *et al.*, 1993).



Ce gradient latitudinal concorde avec les observations de Chester *et al.* (1972) à partir de prélèvements par bateau, entre 25 °N et 30 °S le long des côtes africaines : l'illite est plus abondante aux latitudes les plus septentrionales et représente la composante majoritaire de la fraction argileuse des aérosols. Ses teneurs relatives montrent ainsi une variation latitudinale opposée à celles de la kaolinite. On retrouve ainsi une forte cohérence avec la répartition de ces deux minéraux dans les sédiments océaniques récents de l'Atlantique Nord (Windom, 1976) : l'illite, dont les teneurs relatives minimales sont de l'ordre de 20 %, représente plus de 50 % de la fraction argileuse des sédiments au nord de 20 °N de latitude. Par contre, à ces latitudes, les teneurs en kaolinite sont comprises entre 10 et 20 % tandis que pour des latitudes plus méridionales elles peuvent dépasser 50 %.

En plus de ce gradient latitudinal, on observe également une *évolution longitudinale* des rapports I/K, mais moins marquée. En effet, d'ouest en est, les teneurs en kaolinite augmentent. Rappelons de plus que cette évolution s'accompagne de l'apparition de plus en plus fréquente de la palygorskite, généralement associée à la calcite. La localisation et la caractérisation de ces sources orientales s'est néanmoins avérée plus difficile que pour les sources actives entre décembre et mars. En effet, elles ont souvent été actives simultanément. Cependant, les hypothèses que nous avons avancées concernant en particulier la source centrée sur le sud de la Libye et la frontière tuniso-libyenne sont en bon accord avec les données de la littérature. Ces données, essentiellement obtenues à partir de prélèvements effectués en Méditerranée, indiquent que les teneurs en kaolinite sont relativement élevées dans les aérosols originaires des régions orientales (Ganor et Mamane, 1982; Chester *et al.*, 1984). Par contre, Tomadin et Lenaz (1989) ont observé d'importantes quantités d'illite au large de la Tunisie, ce qui est cohérent avec les caractéristiques minéralogiques proposées pour la source tuniso-libyenne.

Pour résumer, les émissions sahariennes montrent une variabilité saisonnière marquée, tant en localisation qu'en fonctionnement :

- de décembre à mars, les sources se répartissent en éventail sur un axe nord-ouest / sud-est, et sont relativement bien circonscrites. Les émissions ont alors un caractère sporadique,
- d'avril à octobre, les sources se situent sur un axe est/ouest, et concernent de plus larges surfaces. Les émissions sont alors plus continues.

La carte des régions source que nous avons établie à partir des émissions sahariennes en direction de l'océan Atlantique permet de compléter la carte proposée par Legrand (1990). Une synthèse est présentée sur la figure 55, sur laquelle les sources actives entre décembre et mars sont numérotées de H1 à H5 et celles actives entre avril et octobre de E1 à E4. On

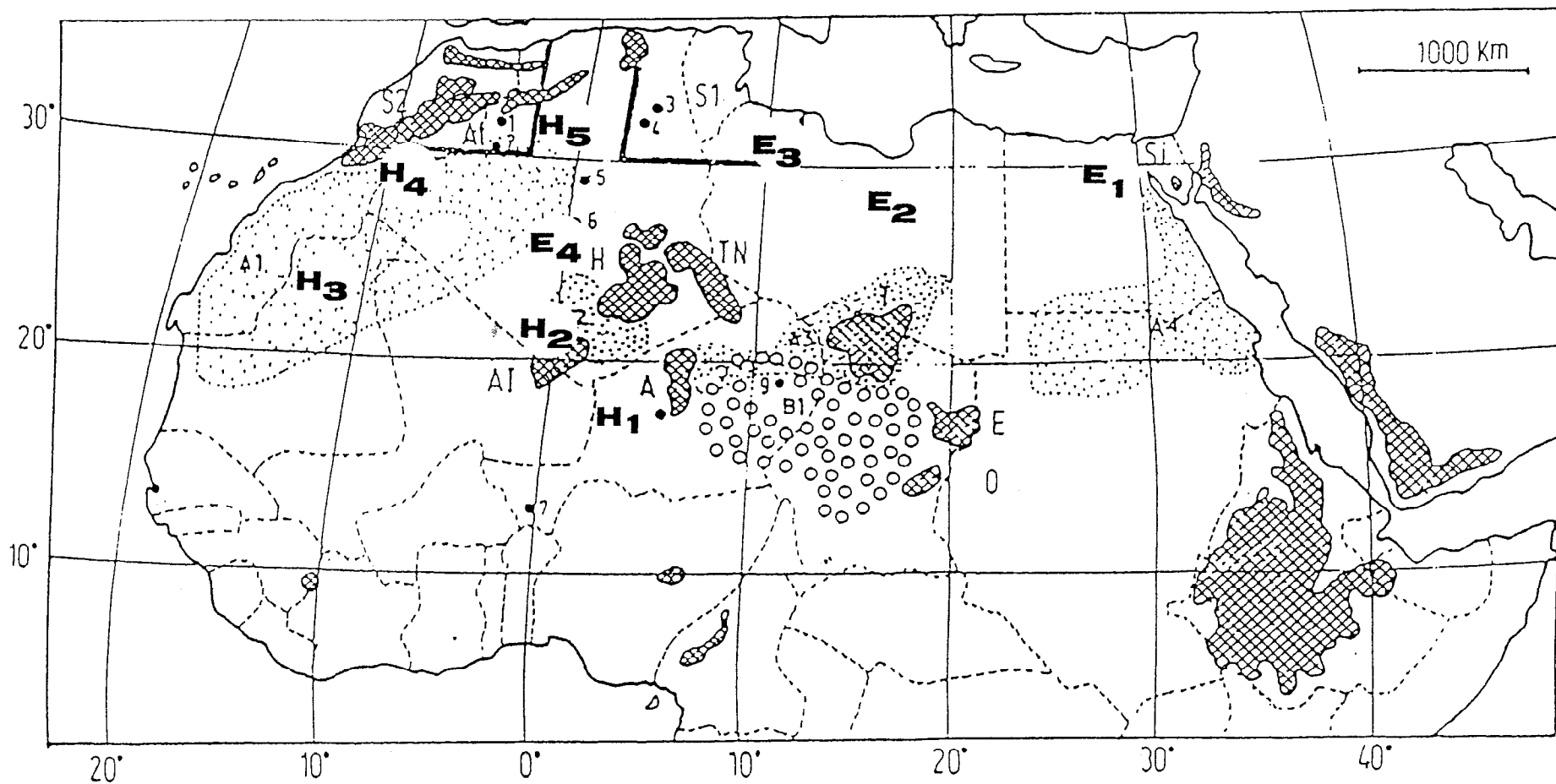


Figure 55 : Synthèse de la localisation des sources sahariennes. La compilation réalisée par Legrand (1990) (cf. Figure 2) est complétée par les sources hivernales (H1 à H5) et estivales (E1 à E4) mises en évidence au cours de ce travail.

---

observe que la localisation des sources les plus occidentales a pu être affinée, puisque les sources A1 et A2, initialement proposées par D'Almeida (1986) regroupent respectivement trois (H3 à H5) et deux (H1 et H2) sources distinctes.

La source située à la frontière du Niger et du Tchad (B1 de Bertrand *et al.*, 1974) ne participe pas aux émissions en direction de l'Atlantique, puisqu'elle ne coïncide avec aucune de nos sources. Nous avons néanmoins observé une activité importante de cette région. Les images satellite indiquent que le transport depuis cette région se fait plutôt dans une direction sud-ouest, vers le Golfe de Guinée, selon la direction de l'harmattan.

D'autre part, aucune source n'était mentionnée pour le Sahara oriental, à l'exception d'une zone couvrant le sud de l'Égypte et le nord du Soudan. Or nous avons vu que les émissions de poussières étaient importantes au nord de l'Égypte et au sud de la Libye. La localisation plus précise de ces sources nécessiterait des investigations supplémentaires. Nous n'avons, en effet, analysé qu'un nombre limité de situations entre avril et octobre.

Finalement, ce travail montre que la diversité des sources des aérosols sahariens concerne non seulement leur localisation géographique mais aussi leurs caractéristiques minéralogiques. Aussi, les aérosols produits par ces différentes sources et transportés dans différentes directions présentent eux aussi des caractéristiques distinctes. On peut alors s'interroger sur les conséquences de ces variables dans l'évaluation de leur effet radiatif direct. Cet effet direct dépend non seulement de la concentration en aérosol, mais aussi de la nature des particules dans l'atmosphère.

## **CONCLUSION GENERALE**

---

## CONCLUSION GENERALE

Notre objectif principal était de localiser les sources des aérosols sahariens transportés au-dessus de l'océan Atlantique Tropical Nord. La variabilité spatio-temporelle des émissions et du transport a été intégrée en se plaçant à distance. Un traceur des sources a été déterminé grâce à l'étude de la composition minéralogique des aérosols transportés à longue distance. Ceci a nécessité au préalable un développement analytique original. Les sources des aérosols ont été localisées et caractérisées en combinant ce traceur minéralogique avec des trajectoires de masses d'air et des observations satellitales.

La première partie de ce travail a consisté à développer un outil d'analyse minéralogique des aérosols sahariens. L'analyse en diffraction de rayons X de nos échantillons, collectés par filtration totale de l'atmosphère comportait deux contraintes majeures : la faible quantité de matière disponible et la prédominance des argiles, minéraux majeurs des aérosols sahariens. L'étude de ces derniers nécessite l'application de traitements spécifiques (orientation des particules en particulier).

Le développement analytique a donc porté dans un premier temps sur la mise au point d'une *méthode de préparation* des échantillons et *l'optimisation des conditions d'analyses*, permettant l'analyse qualitative d'environ 1 mg de matière. L'obtention de préparations reproductibles, puis d'une relation linéaire entre la quantité de matière analysée et l'intensité diffractée, nous a permis de mettre en place un *traitement semi-quantitatif* des diffractogrammes de rayons X.

Cet outil a ensuite été appliqué à la caractérisation minéralogique d'aérosols sahariens transportés au-dessus de l'océan Atlantique, afin de déterminer un traceur des sources sahariennes. Ce travail a été réalisé à partir de prélèvements atmosphériques effectués à Sal (Iles du Cap-Vert) et à la Barbade, couvrant la période 1992-94. Le choix des sites de Sal et de la Barbade pour la collecte des aérosols a permis de prendre en compte la variabilité saisonnière du transport des aérosols sahariens au-dessus de l'océan Atlantique. Le site de Sal est sous l'influence d'un transport dans les basses couches de l'atmosphère entre les mois de décembre et mars, tandis que les apports sahariens sont maximums à la Barbade entre avril et octobre, suite à un transport à plus haute altitude.

L'étude des événements de poussières les plus intenses a montré que la composition minéralogique des aérosols sahariens était relativement *homogène d'un point de vue qualitatif*. En accord avec des études antérieures, nous avons en effet systématiquement observé un

cortège minéral majoritairement constitué d'*illite*, de *kaolinite* et de *quartz*. La palygorskite et la calcite, également présentes dans les aérosols, ont montré par contre une occurrence variable, celle de la palygorskite étant cependant plus régulière dans les aérosols collectés à la Barbade.

A l'inverse, l'analyse semi-quantitative a mis en évidence une *forte variabilité des teneurs relatives d'illite et de kaolinite*. En particulier, les aérosols collectés à Sal se distinguent de ceux collectés à la Barbade par des teneurs relatives d'illite et de kaolinite extrêmement variables, se traduisant par la nette prédominance de l'un ou l'autre de ces deux minéraux.

En confrontant nos résultats à une classification des trajectoires de masses d'air arrivant à Sal et préalablement établie en relation avec la composition chimique globale des aérosols, nous avons alors montré que cette *forte variation des teneurs relatives d'illite et de kaolinite* était directement liée *au secteur d'origine des masses d'air*. Ces trois secteurs, correspondant globalement au Sahel, au Sahara central et au nord-ouest du Sahara, se distinguent respectivement par des rapports illite/kaolinite inférieurs à 1 pour les deux premiers et supérieurs à 1 pour le troisième. *L'association minérale illite-kaolinite*, et en particulier le rapport des proportions relatives de ces deux minéraux, s'avère donc être *discriminant par rapport aux sources* des aérosols. De plus, cette association minérale s'est montrée plus sensible que l'analyse chimique seule à la variabilité des sources, en permettant notamment de distinguer les aérosols résultant d'un mélange de plusieurs sources distinctes.

Disposant alors d'un traceur minéralogique des sources, nous avons couplé différentes approches pour préciser leur localisation géographique. La stratégie adoptée pour cela a consisté à associer le plus souvent possible le rapport illite/kaolinite déterminé dans les aérosols avec des trajectoires de masse d'air et des observations satellitales dans l'infrarouge thermique. A Sal, ceci a pu être réalisé pour les événements de poussières les plus intenses dans la mesure où les nuages ne masquaient pas complètement le nord de l'Afrique. A la Barbade, les images satellite ont dû être interprétées sans l'aide des trajectoires de masses d'air, la durée du transport au-dessus de l'océan Atlantique (8 à 10 jours) étant trop longue pour qu'elles puissent être calculées.

La combinaison de ces trois outils nous a permis de mettre en évidence une *variabilité spatio-temporelle des sources sahariennes* contribuant aux aérosols transportés en direction de l'océan Atlantique :

- *de décembre à mars*, les sources actives se répartissent suivant un axe *nord-ouest/sud-est*, depuis le sud des Atlas (Maroc et Algérie) jusqu'au sud du massif de l'Adrar des Iforas (Niger).

Sur les cinq sources localisées, quatre d'entre elles ont pu être caractérisées par des *rappports illite/kaolinite distincts, compris entre 2.4 et 0.1*.

- *d'avril à octobre*, les sources actives sont plus orientales et se répartissent cette fois plutôt sur un *axe est/ouest*, entre le nord-est de l'Égypte et l'Algérie. Les caractéristiques minéralogiques de ces sources sont plus délicates à évaluer car elles sont régulièrement actives simultanément. Elles se distinguent néanmoins par des *teneurs relatives en illite et en kaolinite similaires et par la présence de palygorskite* pour certaines.

Les caractéristiques minéralogiques (rapport illite/kaolinite) des différentes sources que nous avons localisées indiquent une variation en fonction de la latitude, mais aussi de la longitude de la source. On observe en effet une diminution des rapports illite/kaolinite vers le sud et vers l'est, en bon accord avec la répartition de ces deux minéraux dans les sédiments océaniques récents, retrouvés au large dans l'Atlantique Nord et qui représentent l'image globale des sols aux mêmes latitudes.

Ainsi, ce travail répond à notre objectif principal et permet de compléter l'état actuel des connaissances relatives aux sources des aérosols sahariens. D'autre part, il montre clairement que les associations argileuses peuvent être considérées comme des traceurs pertinents des sources des aérosols terrigènes.

Finalement, il permet d'envisager quelques développements dans différents domaines:

- une application immédiate de la localisation des sources actives en fonction de la saison serait de guider le choix de l'implantation de futures stations d'observations en région source.

- le couplage des outils de télédétection avec le traceur minéralogique est aussi parfaitement adapté à l'étude du transport transatlantique des aérosols sahariens. Par exemple, l'étude détaillée d'événements de poussières particulièrement intenses enregistrés à la fois à Sal et à la Barbade pourrait permettre de mieux documenter la distribution verticale de la typologie des aérosols à l'intérieur de la couche de poussières. On peut supposer que la partie basse de la couche de poussières est plutôt collectée à Sal, alors que les particules transportées dans les plus hautes couches arrivent à la Barbade.

- dans le domaine de la paléoclimatologie, ce travail justifie, a posteriori, l'utilisation de la fraction argileuse des poussières archivées, par exemple dans les glaces, comme traceur des sources actuelles et passées.

---

- dans un tout autre domaine, la fluctuation des caractéristiques minéralogiques des aérosols sahariens mise en évidence dans cette étude pourrait fournir des données d'entrée à des simulations numériques ou expérimentales en soufflerie, afin de tester l'influence de la nature des particules sur les propriétés radiatives de l'atmosphère. En effet, si les aérosols sahariens peuvent sembler relativement homogènes d'un point de vue géochimique, rien ne prouve qu'ils le soient d'un point de vue optique, au regard, en particulier, de la variabilité de leur composition minéralogique.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Alexander, L. et H.P. Klug (1948): Basic aspects of X-ray absorption in quantitative diffraction analysis of powder mixtures. *Analyt. Chem.*, **20**, 886-889.
- Altree-Williams, S., J. Lee et N.V. Mezin (1977): Quantitative X-ray diffractometry on respirable dust collected on nuclepore filters. *Annals of Occupational Hygiene*, **20**, 109-126.
- Andreae M.O. (1994): Climate effects of changing atmospheric levels. in *World Survey of Climatology, Vol. XX, Future Climate of the world*, A. Henderson-Sellers, Ed.
- Arimoto, R., R.A. Duce, D.L. Savoie et J.M. Prospero (1992): Trace elements in aerosols particles from Bermuda and Barbados : Concentrations, sources and relationships to aerosol sulfate. *J. Atmos. Chem.* **14**, 439-457.
- Arora, H.S. et N.T. Coleman (1979): The influence of electrolyte concentration on flocculation of clay suspensions. *Soil Science*, **127**, 134-139.
- Behairy, A.K., R. Chester, A.J. Griffiths, L.R. Johnson et J.H. Stoner (1975): The clay mineralogy of particulate material from some surface seawaters of the eastern Atlantic Ocean. *Mar. Geol.*, **18**, 45-56.
- Bergametti, G. (1987): Apports de matière par voie atmosphérique à la Méditerranée occidentale : aspects géochimiques et météorologiques, *Thèse de doctorat*, Université Paris VII.
- Bergametti, G., L. Gomes, E. Remoudaki, M. Desbois, D. Martin et P. Buat-Menard (1989): Present transport and deposition patterns of African dust to the north-western Mediterranean, dans "*Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport.*", ed. M. Leinen and M. Sarnthein, Kluxer academic, Dordrecht, 227-252.
- Bertrand, J., J. Baudet et A. Drochon (1974): Importance des aérosols naturels en Afrique de l'ouest. *J. Rech. Atmos.*, **8**, 845-860.
- Betzer, P.R., K.L. Carder, A.R. Duce, J.T. Merrill, N.W. Tindale, M. Uemastu, D.K. Costello, R.W. Young, R.A. Feely, J.A. Breland, R.E. Bernstein et A.M. Greco (1988): Long-range transport of giant mineral aerosol particles. *Nature*, **336**, 568-571.
- Biscaye, P.E. (1965): Mineralogy and sedimentation of Recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **76**, 803-831.
- Biscaye, P.E., R. Chesselet et J.M. Prospero (1974): Rb-Sr,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope system as an index of the provenance of continental dust in the open Atlantic Ocean. *J. Rech. Atmos.*, **8**, 819-829.
- Bish, D.L. et J.E. Post (1989): *Modern Powder Diffraction.*, P. H. Ribbe, Washington, D.C., 369 p.

- Blank, M., M. Leinen et J.M. Prospero (1985): Major Asian aeolian inputs indicated by the mineralogy of aerosols and sediments in the western North Pacific. *Nature*, **314**, 84-86.
- Bousquet, P. (1993): Modélisation du transport atmosphérique tridimensionnel du 222radon: Application à la campagne Tropoz II, *Rapport de DEA "Oceanologie, Météorologie et Environnement"*, Université Paris VI.
- Bowen, H.J.M. (1966): Trace elements in biochemistry, ed. Academic Press, New-York,
- Briat, M., A. Royer, J.R. Petit et C. Lorius (1982): Late glacial input of eolian continental dust in Dome C ice core: additional evidence from individual microparticles analysis. *Ann. Glaciol.*, **3**, 27-31.
- Brindley, G.W. (1980): Quantitative X-ray Mineral Analysis of Clays, dans "*Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*", ed. G. W. Brindley and G. Brown, Mineralogical Society, London, 411-438.
- Brindley, G.W. et G. Brown (1980): Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification., M. N. 5. Mineralogical Society, London, 495 p.
- Brown, G. (1953): A semi-micro method for the preparation of soil clays for X-ray diffraction studies. *J. Soil Science*, **4**, 229-232.
- Bücher, A. et C. Lucas (1984): Aeolian intercontinental sedimentation, Saharan dust and geology. *Bull. Centres Rech. Explor.- Proc. Elf-Aquitaine*, **8**, 151-165.
- Calvert, L.D., A.F. Siriani, G.J. Gainsford et C.R. Hubbard (1983): A comparison of methods for reducing preferred orientation. *Advance in X-Ray Analysis*, **26**, 105-110.
- Calvert, C.S., D.A. Palkowsky et D.R. Pevear (1989): A combined X-ray powder diffraction and chemical method for the quantitative mineral analysis of geologic samples, dans "*CMS Workshop Lectures*", ed. D. R. Pevear and F. A. Mumpton, The Clay Minerals Society, Boulder, Colorado, 154-166.
- Caquineau, S. (1993): Etude minéralogique par diffraction des rayons-X d'aérosols d'origine désertique. *Rapport de DEA "Chimie de la Pollution Atmosphérique et Physique de l'Environnement"*, Université Paris VII.
- Caquineau, S., M.C. Magonthier, A. Gaudichet et L. Gomes (1997): An improved procedure for the X-ray diffraction analysis of low-mass atmospheric dust samples. *Eur. J. Miner.*, sous presse.
- Chamley, H. (1988): Contribution éolienne au large du Sahara. *Bull. Soc. Geol. Fr.*, **8** (6), 1091-1100.
- Chamley, H. (1989): Clay Sedimentology. Springer-Verlag ed., 623 p.
- Charlson, R.J., S.E. Schwartz, J.M. Hales, R.D. Cess, J.A. Coakley Jr., J.E. Hansen et D.J. Hofman (1992): Climate Forcing by Anthropogenic Aerosols. *Science*, **255**, 423-430.

- Chester, R. (1982): Regional trends in the distribution and sources of aluminosilicates and trace metals in recent North Atlantic deep-sea sediments. *Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine*, Bordeaux, **31**, 325-335.
- Chester, R. et L.R. Johnson (1971): Atmospheric dust collected off the west African coast. *Nature*, **229**, 105-107.
- Chester, R., H. Elderfield, J.J. Griffin, L.R. Johnson et R.C. Padgham (1972): Eolian dust along the eastern margins of the Atlantic ocean. *Mar. Geol.*, **13**, 91-105.
- Chester, R., E.J. Sharples et G.S. Sanders (1984): Saharan dust incursion over the Tyrrhenian Sea. *Atm. Env.*, **18**, 929-935.
- Chiapello, I., G. Bergametti, L. Gomes, B. Chatenet, F. Dulac, J. Pimenta et E. Santos Soares (1995): An additional low layer transport of Sahelian and Saharan dust over the north-eastern tropical Atlantic. *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 3191-3194.
- Chiapello, I. (1996): Les aérosols atmosphériques au dessus de l'Atlantique Nord Tropical : approche physico-chimique et météorologique. Evaluation de la contribution des différentes espèces à l'épaisseur optique en aérosol., *Thèse de Doctorat*, Université Paris VII.
- Chung, F.H. (1974a): Quantitative Interpretation of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. I. Matrix-Flushing Method for Quantitative Multicomponent Analysis. *J. Appl. Crystal.*, **7**, 519-525.
- Chung, F.H. (1974b): Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic principal of X-ray diffraction analysis of mixtures. *J. appl. Cryst.*, **7**, 526-531.
- Chung, F.H. (1975): Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. III. Simultaneous determination of a set of reference intensities. *J. appl. Cryst.*, **8**, 17-19.
- Coakley, J.A. et F.P. Bretherton (1982): Cloud cover from high-resolution scanner data: detecting and allowing for partial filled fields of view. *J. Geophys. Res.*, **87**, 4917-4932.
- Coudé-Gaussen, G., P. Rognon et N. Fedoroff (1984): Piégeages de poussières éoliennes dans les fissures de granitoides du Sinai oriental. *C. R. Acad. Sc. Paris*, **298**, 369-374.
- Coudé-Gaussen, G. et P. Blanc (1985): Présence de grains éolinisés de palygorskite dans les poussières actuelles et les sédiments d'origine désertique. *Bull. Soc. géol. Fr.*, **8**, 571-579.
- Coudé-Gaussen, G., P. Rognon, G. Bergametti, L. Gomes, B. Strauss, J.M. Gros et M.N. Le Coustumer (1987): Saharan dust over Fuerteventura Island (Canaries) : Chemical and mineralogical characteristics, air mass trajectories and probable sources. *J. Geophys. Res.*, **92**, 9753-9771.

- Coudé-Gaussen, G. et P. Rognon (1988): Caractérisation sédimentologique et conditions paléoclimatiques de la mise en place de loess au Nord du Sahara à partir de l'exemple du Sud-Tunisien. *Bull. Soc. Géol. France*, **8**, 1081-1090.
- Coudé-Gaussen, G. (1989): Local, proximal and distal Saharan dust : characterization and contribution to the sedimentation, dans "*Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport.*", ed. M. Leinen and M. Sarnthein, Kluxer academic, Dordrecht, 339-385.
- Coudé-Gaussen, G. et P. Rognon (1993): Sédimentation éolienne et changements climatiques au Maroc Atlantique entre les oueds Tensift et Massa (30-32°N) depuis 20 000 ans. *C.R. Acad. Sc. Paris*, t. **316**, series II, 1469-1473.
- Coudé-Gaussen, G., P. Rognon et M. Coustumer (1994): Incorporation progressive de poussières sahariennes aux limons des îles orientales du Cap Vert. *C.R. Acad. Sc. Paris*, t. **319**, series II, 1343-1349.
- d'Almedia, G.A. et L. Schütz (1983): Number, mass and volume distributions of mineral aerosols and soils of the Sahara. *J. Clim. Appl. Meteorol.*, **22**, 233-243.
- d'Almedia, G.A. (1986): A model for Saharan dust transport. *J. Clim. Appl. Meteorol.*, **25**, 903-916.
- d'Almedia, C.A. (1987): On the variability of desert aerosol radiative characteristics. *J. Geophys. Res.*, **92**, 3017-3026.
- Davis, B.L. et N.K. Cho (1977): Theory and applications of X-Ray diffraction compound analysis to high-volume filter samples. *Atm. Env.*, **11**, 73-85.
- Davis, B.L. (1978): Additional suggestions for X-Ray quantitative analysis of high-volume filter samples. *Atm. Env.*, **12**, 2403-2406.
- Davis, B.L. (1980): "Standardless" X-Ray diffraction quantitative analysis. *Atm. Env.*, **14**, 217-220.
- Davis, B.L. et L.R. Johnson (1982): On the use of various filter substrates for quantitative particulate analysis by X-Ray diffraction. *Atm. Env.*, **16**, 273-282.
- Davis, B.L. (1984): Reference intensity quantitative analysis using thin-layer aerosol samples. *Advance in X-Ray Analysis*, **27**, 339-348.
- De Angelis, M. et Gaudichet, A. (1991): Saharan dust deposition over Mont Blanc (French Alps) during the last 30 years. *Tellus*, **43B**, 61-75.
- De Angelis, M., N.I. Barkov et V. N. Petrov (1992): Sources of continental dust over Antarctic during the last glacial cycle. *Journal of Atmosph. Chem.*, **14**, 233-244.
- Deer, W.A., R.A. Howie et J. Zussman (1966): Rock-forming minerals, ed. Longmans, London,

- Delany, A.C., A. Delany, D.W. Parkin, J.J. Griffin, E.D. Goldberg et B.E. Reiman (1967): Airborne dust collected at Barbados. *Goechim. Cosmochim. Acta*, **31**, 885-909.
- Dettwiller, J. (1965): Note sur la structure du front intertropical boréal sur le nord ouest de l'Afrique. *Météorologie Nationale*, **80**, 330-347.
- Dhonneur, G. (1974): Nouvelle approche des réalités météorologiques de l'Afrique Occidentale et Centrale, *Thèse de docteur-ingénieur*, Université Dakar.
- Drees L.R., A. Manu et L.P. Wilding (1992): Characteristics of aeolian dusts in Niger, West Africa. *Geoderma*, **59**, 213-233.
- Drever J.I. (1973): The preparation of oriented clay mineral specimens for X-Ray Diffraction analysis by filter membrane peel technic, *Am. mineral.*, **58**, 1973.
- Dubief, J. (1953): Les vents de sables au Sahara français, *XXXVème coll. Intern. du CNRS*, Alger, 45-70.
- Dubief, J. (1979): Review of the north african climate with particular emphasis on the production of eolian dust in the Sahel zone and in the Sahara., dans "*Saharan dust: Mobilization, Transport, Deposition*", ed. C. Morales, John Wiley and sons, Stockholm, 27-48.
- Duce, R.A. et N.W. Tindale (1991): Atmospheric transport of Fe and its deposit in the ocean. *Limnol. Oceanogr.*, **36**, 1715-1726.
- Ellis, W. G. et J. T. Merrill ( 1995): Trajectories for Saharan Dust Transported to Barbados Using Stokes's Law to Describe Gravitational Settling. *J. of Appl. Met.*, **34**, 1716-1726.
- Foster, B.A. et E.R. Wolfel (1988): Automated quantitative multiphase analysis using a focussing transmission diffractometer in conjunction with a curved position sensitive detector. *Advances in X-Ray analysis*, **31**, 325-330.
- Franzen, L.G., J.O. Mattsson, U. Martensson, T. Nihlen et A. Rupp (1994): Yellow snow over the Alps and subarctic from dust storm in Africa, March 1991. *Ambio*, **23**, 233-235.
- Frost, C., R.K. O'Nions et S.L. Goldstein (1986): Mass balance for the Nd in the Mediterranean Sea. *Chem. Geol.*, **55**, 45-50.
- Fukasawa, T., M. Iwatsuki et S.P. Tillekeraine (1983): X-ray diffraction analysis of airborne particulates collected by an Anderson sampler. Compound distribution vs. particle size. *Environmental Science Technology*, **17**, 596-602.
- Ganor, E. et Y. Mamane (1982): Transport of saharan dust across the eastern Mediterranean. *Atm. Env.*, **16**, 581-587.
- Gaudichet, A., M. de Angelis, R. Lefevre, J.R. Petit, Y.S. Korotkevitch et V.N. Petrov (1988): Mineralogy of insoluble particles in the Vostock antarctic ice core over the late climatic cycle 150 kyr). *Geophys. Res. Letters*, **15**, 1471-1474.

- Gaudichet, A., M. de Angelis, S. Joussaume, J.R. Petit, Y.S. Korotkevitch et V.N. Petrov (1992): Comments on the origin of dust in East Antarctica for present and ice age conditions. *J. Atmos. Chem.*, **14**, 129-142.
- Genthon, C. (1992): Simulations of desert dust and sea salt aerosols in Antarctica with a general circulation model of the atmosphere. *Tellus*, **44**, 371-389.
- Gibbs, R.J. (1965): Error due to segregation in quantitative X-ray diffraction mounting techniques. *Am. Mineral.*, **50**, 741-751.
- Glaccum, R.A. et J.M. Prospero (1980): Saharan aerosols over the tropical North Atlantic - Mineralogy. *Mar. Geol.*, **37**, 295-321.
- Gluskoter, H.J. (1965): Electronic low-temperature ashing of bituminous coal. *Fuel*, **44**, 285-291.
- Golberg, S. et R.A. Glaubig (1987): Effect of saturating cation, pH and aluminum and iron oxide on the flocculation of kaolinite and montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **35**, 220-227.
- Gold C.M., P.A. Cavell et D.G.W. Smith (1983) Clay minerals in mixtures: sample preparation, analysis, and statistical interpretation. *Clays and Clay Minerals*, **31**, 191-199.
- Gomes, L., G. Bergametti, G. Coudé-Gaussen et P. Rognon (1990): Submicron desert dust : A sandblasting process. *J. Geophys. Res.*, **95**, 13,927-13,935.
- Gomes, L. (1990): Approche géochimique du soulèvement des aérosols à l'interface sol-atmosphère en zone désertique, *Thèse de Doctorat*, Université Paris 7.
- Gomes, L. et D.A. Gillette (1993): A comparison of characteristics of aerosol from dust storms in central asia with soil-derived dust from other regions. *Atm. Env.*, **27A**, 2539-2544.
- Goudie, A.S. (1983): Dust storms in space and time. *Prog. Phys. Geog.*, **7**, 502-530.
- Grousset, F.E., P.E. Biscaye, A. Zindler, J.M. Prospero et R. Chester (1988): Neodymium isotopes as tracers in marine sediments and aerosols. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, **70**, 221-236.
- Grousset, F.E. et P.E. Biscaye (1989): Nd and Sr isotopes as tracers of wind transport in Atlantic aerosols and surface sediments, dans "*Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport.*", ed. M. Leinen and M. Sarnthein, Kluxer academic, Dordrecht, 385-400.
- Grousset F.E. , P.E. Biscaye, M. Revel, J.R. Petit, K. Pye, S; Joussaume et J. Jouzel (1992a): Antarctic (Dome C) ice-core dust at 18 Kyr B.P.: isotopic constraints on origins. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, **111**, 175-182.

- Grousset, F.E., P. Rognon, G. Coude-Gaussen et P. Pedemay (1992b): Origins of peri-Saharan dust deposits traced by their Nd and Sr isotopic composition. *Paleogeog. Paleoclim. Paleoecol.*, **93**, 203-212.
- Hamelin, B., F.E. Grousset, P.E. Biscaye, A. Zindler et J.M. Prospero (1989): Lead isotopes in trade wind aerosols at Barbados: evidence of impacts from anthropogenic sources in Europe and of strong isotope gradients over the North Atlantic. *J. Geophys. Res.*, **94C**, 16243-16250.
- Heath, G.R. et N.G. Pisias (1979): A method for quantitative estimation of clay minerals in North Pacific deep-sea sediments. *Clays and Clay Minerals*, **27**, 175-184.
- Hodgson, M. et A.W.L. Dudeney (1984): Estimation of clay proportions in mixtures by X-ray diffraction and computerized chemical mass balance. *Clays and Clay Minerals*, **32**, 19-28.
- Jaenicke, R. et L. Schütz (1978): Comprehensive study of physical and chemical properties of the surface aerosols in the Cape Verde Islands region. *J. Geophys. Res.*, **83**, 3585-3599.
- Jankowiack, I. et D. Tanré (1992): Satellite climatology of saharan dust outbreaks. *J. of Climate*, **5**, 646-656.
- Johnson, L.R. (1979): Mineralogical dispersal patterns of North Atlantic deep-sea sediments with particular reference to eolian dusts. *Mar. Geol.*, **29**, 335-345.
- Johnson, L.J., C.H. Chu et G.A. Hussey (1985): Quantitative clay mineral analysis using simultaneous linear equations. *Clays and Clay Minerals*, **33**, 107-117.
- Joussaume S. (1990): Three-Dimensional Simulations of the Atmospheric Cycle of Desert Dust Particles Using a General Circulation Model. *J. Geophys. Res.*, **95**, 1909-1941.
- Joussaume S. (1993): Paleoclimatic Tracers: An investigation Using an Atmospheric General Circulation Model Under Ice Age Conditions 1- Desert Dust., *J. Geophys. Res.*, **98**, 2767-2805.
- Junge, C. (1979): The importance of Mineral dust as an atmospheric constituent, dans "*Saharan dust: Mobilization, Transport, Deposition*", ed. C. Morales, Wiley and Sons, New York, 49-60.
- Kalu, A.E. (1979): The african dust plume: Its characteristics and propagation across West Africa in winter, dans "*Saharan Dust: Mobization, Transport, Deposition*", ed. C. Morales, Wiley and Sons, New-York, 95-118.
- Kiehl, J.T. et B. P. Briegleb (1993): The relative roles of sulfate aerosols and greenhouse gases in climate forcing. *Science*, **260**, 311-314.
- Kinter, E.B. et S. Diamond (1956): A new method for preparation and treatment of oriented-aggregate specimens of soil clays for X-Ray diffraction analysis. *Soil Science*, **81**, 111-120.



- Klug, H.P. et L.E. Alexander (1974): X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, ed. John Wiley and Sons, New-York,
- Kolla V., P. E., Biscaye, A.F. Hanley (1979): Distribution of quartz in late quaternary Atlantic sediments in relation to climate. *Q. Res.*, **11**, 261-277.
- Laird, D.A. et R.H. Dowdy (1994): Simultaneous mineralogical quantification and chemical characterization of soil clays. *Clays and Clay Minerals*, **42**, 747-754.
- Legrand, M., J. Bertrand, M. Desbois, L. Ménenger et Y. Fouquart (1989): The potential of infrared satellite data for the retrieval of saharan dust optical depth over Africa. *J. Appl. Meteorol.*, **28**, 309-318.
- Legrand, M. (1990): Etude des aérosols sahariens au dessus de l'Afrique à l'aide du canal à 10 microns de météosat : visualisation, interprétation et modélisation. *Thèse de doctorat d'état*, Université des Sciences et Techniques de Lille.
- Legrand, M., T. N'Doume et I. Jankowiack (1994): Satellite-derived climatology of the saharan aerosols, *Passive Infrared Remote Sensing of Clouds and the Atmosphere II: Proc. SPIE*, 127-135.
- Leinen, M., J.M. Prospero, E. Arnold et M. Blank (1994): Mineralogy of aeolian dust reaching the North Pacific Ocean. 1. Sampling and analysis. *J. Geophys. Res.*, **99**, 21017-21023.
- Lennox, D.H. (1957): Monochromatic diffraction-absorption technique for direct quantitative X-ray analysis. *Analyt. Chem.*, **29**, 766-770.
- Leroux, J., D.H. Lennox et K. Kay (1953): Applications of X-ray diffraction analysis in the environmental field. *Anal. Chem.*, **25**, 740-748.
- Li, X., H. Maring, D. Savoie, K. Voss et J.M. Prospero (1996): Dominance of mineral dust in aerosol light-scattering in the North Atlantic trade winds. *Nature*, **380**, 416-419.
- Liou C., J.E. Penner, C. Chuang, J.J. Walton, H. Eddelman et H. Cachier (1996): A global tridimensional model study of carbonaceous aerosols., *J. Geophys. Res.*, **101**, 411-432.
- Losno, R., G. Bergametti et P. Carlier (1992): Origins of atmospheric particulate matter over the North Sea and the Atlantic Ocean. *J. Atmos. Chem.*, **15**, 333-352.
- Loÿe-Pilot, M.D., J.M. Martin et J. Morelli (1986): Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. *Nature*, **321**, 427-428.
- Maring, H., D. Settle, P. Buat-Menard, F. Dulac et C. Patterson (1987): Stable lead isotope tracers of air-mass trajectories in the Mediterranean. *Nature*, **330**, 154-156.
- Marticorena, B. et G. Bergametti (1995): Modeling the atmospheric dust cycle : 1- Design a soil-derived dust emission scheme. *J. Geophys. Res.*, **100**, 16415-16430.

- Marticorena, B. et G. Bergametti (1996): Two-year simulations of seasonal and interannual changes of the saharan dust emissions. *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 1921-1924.
- Mc Tainsh, G.H. et P.H. Walker (1982): Nature and distribution of Harmattan dust. *Z. Geomorph. N. F.*, **26**, 417-435.
- Meigs, P. (1953): World distribution of arid and semi-arid climates, dans "*Review of research on arid zone hydrology*", ed. UNESCO, Paris, 203-210.
- Middleton, N.J. (1985): Effect of drought on dust production in the Sahel. *Nature*, **316**, 431-434.
- Millot, G. (1964): Géologie des argiles, ed. Masson, Paris,
- Moberg, J.P., I.E. Esu et W.B. Malgwi (1991): Characteristics and constituent composition of Harmattan dust falling in Northern Nigeria. *Geoderma*, **48**, 73-81.
- Molinaroli, E., S. Guerzoni et G. Rampazzo (1993): Contribution of saharan dust to the central mediterranean bassin. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, **284**, 303-312.
- Moore, D.M. et J.R.C. Reynolds (1989): X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, Oxford, 332 p.
- N'Doumé, T. (1993): Traitement de l'imagerie Météosat IR pour l'observation des aérosols désertiques au-dessus de l'Afrique : optimisation, validation et application à l'établissement des distributions spatio-temporelles. *Thèse de Doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille.
- Nagelschmidt, G. (1941): Identification of clays by aggregate diffraction diagrams. *J. Sci. Instrum.*, **18**, 100-101.
- Nickling, W.G. (1994): Aeolian sediment transport and deposition, dans "*Sediment transport and depositional processes*", ed. K. Pye, Blackwell Scientific, 292-349.
- O'Connor, B.H. et J.M. Jaklevic (1980): X-ray diffractometry of airborne particulates deposited on membrane filters. *X-Ray Spectrometry*, **9**, 60-65.
- O'Connor, B.H. et J.M. Jaklevic (1981): Characterization of ambient aerosol particulate samples from the St. Louis area by X-ray powder diffractometry. *Atm. Env.*, **15**, 1681-1690.
- Paquet, H., G. Coudé-Gaussen et P. Rognon (1984): Etude minéralogique de poussières Sahariennes le long d'un itinéraire entre 19° et 35° de latitude nord. *Revue de Géologie Dynamique et de Géographie Physique*, **25**, 257-265.
- Patterson, E.M. et D.A. Gillette (1977): Commonalities in measured size distributions for aerosols having a soil-derived component. *J. Geophys. Res.*, **82**, 2074-2082.
- Pearson, M.J. (1978): Quantitative clay mineralogical analyses from the bulk chemistry of sedimentary rocks. *Clays and Clay Minerals*, **26**, 423-433.

- Pedro, G. (1984): La genèse des argiles pédologiques, ses implications minéralogiques, physico-chimiques et hydriques. *37*, 333-347.
- Penner J.E., R.E. Dickinson et C. A. Neil (1992): Effects of aerosol from Biomass Burning on the global radiation budget. *Science*, **256**, 1432-1433.
- Petit, J.R., M. Briat et A. Royer (1981): Ice Age aerosol content from East Antarctica ice core samples and wind strength. *Nature*, **293**, 391-393.
- Prodi, F. et G. Frea (1979): A case of transport and deposition of saharan dust over the italian peninsula and southern Europe. *J. Geophys. Res.*, **84**, 6951-6960.
- Prospero, J.M. et E. Bonatti (1969): Continental dust in the atmosphere of the eastern equatorial Pacific. *J. Geophys. Res.*, **74**, 3362-3371.
- Prospero, J.M., E. Bonatti, C. Schubert et T.N. Carlson (1970): Dust in the Caribbean atmosphere traced to an African dust storm. *Earth Planet. Sc. Lett.*, **9**, 287-293.
- Prospero, J.M. et T.B. Carlson (1972): Vertical and areal distribution of saharan dust over the western equatorial north Atlantic ocean. *J. Geophys. Res.*, **77**, 5255-5265.
- Prospero, J.M. et R. Nees (1977): Dust concentration in the atmosphere of the equatorial North Atlantic: Possible relationship to the sahelian drought. *Science*, **196**, 1196-1198.
- Prospero, J.M. (1981): Arid regions as sources of mineral aerosols in the marine atmosphere. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, **186**, 71-86.
- Prospero, J.M., R.A. Glaccum et T.N. Nees (1981): Atmospheric transport of soil from Africa to South America. *Nature*, **289**, 570-572.
- Prospero, J.M. et R. Nees (1986): impact of north african drought and El Nino on mineral dust in the Barbados trade winds, *Nature*, **320**, 735-738.
- Pye, K. (1987): Aeolian dust and dust deposition, ed. Academic Press, London, pp.334.
- Quisefit, J.P., P. de Chateaubourg, S. Garivait et E. Steiner (1994): Quantitative analyses of aerosol filters by wavelenght-dispersive X-ray spectrometry from bulk reference samples. *X-Ray Spectrom.*, **23**, 59-64.
- Rahn, K., R.D. Borys, G.E. Shaw, L. Schütz et R. Jaenicke (1979): Long-range impact of desert aerosol on atmospheric chemistry: Two examples, dans "*Saharan dust: Mobilization, Transport, Deposition*", ed. C. Morales, John Wiley and sons, Stockholm, 243-266.
- Ramonet, M., P. Le Roulley, P. Bousquet et P. Monfray (1996): Radon-222 measurements during the Tropoz II campaign and comparison with a Global Atmospheric Transport Model. *J. Atm. Chem.*, **23**, 107-136.

- Rao, C.R.N., L.L. Stowe, E.P. McClain, J. Sapper et McCormick (1988): Development and application of aerosol remote sensing with AVHRR data from the NOAA satellites, dans "*Aerosols and climate*", ed. P. V. Hobbs and A. Deepak, Hampton.
- Rassineux, F., D. Beaufort, A. Bouchet, T. Merceron et A. Meunier (1988): Use of linear localization detector for X-ray diffraction of very small quantities of clay minerals *Clays and Clay Minerals*, **36**, 187-189.
- Reynolds, R.C.J. (1985): NEWMOD a computer program for the calculation of one-dimensional diffraction patterns of mixed-layered clays, R. C. Reynolds, Jr., 8, Brook Dr., Hanover, New Hampshire.
- Rhoton, F.E., E.H. Grissinger et J.M. Bigham (1993): An improved suction apparatus for plating clay specimens onto ceramic tiles. *J. Sedim. Petrol.*, **63**, 763-765.
- Rietveld, H.M. (1969): A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65-71.
- Salyn, A.L. et V.A. Drits (1972): Method of quantitative phase analysis of clays, *International Clay Conference*, Madrid (1972), 797-806.
- Sarnthein M. (1978): Sand desert during glacial maximum and climatic optimum. *Nature*, **272**, 43-46.
- Sarnthein M. et Koopman B. (1980): Late quaternary deep-sea record of northwest African dust supply and wind circulation. *Paleoecol. Afr. Surround. Is.*, **12**, 239-253.
- Savoie, D.L., J.M. Prospero et E.S. Saltzman (1989): Non-sea salt sulfate and nitrate in trade wind aerosols at Barbados: evidence for long-range transport. *J. Geophys. Res.*, **94**, 5069-5080.
- Schütz, L. (1980): Long range transport of desert dust with special emphasis on the Sahara. *Annals New York Academy of Sciences*, 515-532.
- Schütz, L. et K.A. Rahn (1982): Trace-element concentrations in erodible soils. *Atm. Env.*, **16**, 171-176.
- Schütz, L. et M. Seibert (1987): Mineral aerosols and source identification. *Journal of Aerosol Sciences*, **18**, 1-10.
- Schütz, L. (1989): Atmospheric mineral dust : Properties and source markers., dans "*Paleoclimatology and paleometeorology: Modern and past patterns of global atmospheric transport.*", ed. M. Leinen and M. Sarnthein, Kluwer Academic, Dordrecht, 359-383.
- Schwikowski, M., P. Seibert, U. Baltensperger et H.W. Gäggeler (1995): A study of an outstanding Saharan dust event at the high-alpine site Jungfraujoch, Switzerland. *Atm. Env.*, **29**, 1829-1842.

- Sebert, M. (1984): Mineralogische Untersuchungen an natürlichen Aerosolen und an definiert ausgeblasenen Staubfraktionen von Bodenproben aus Nordafrika. *Thèse de l'Université Freiburg*.
- Seibert, P. (1993): Convergence and accuracy of numerical schemes for trajectory calculations. *J. Appl. Meteor.*, **32**, 558-566.
- Shaw, H.F. (1972): The preparation of orientated clay mineral specimens for X-ray diffraction analysis by a suction-onto-ceramic tile method. *Clay Minerals*, **9**, 349-350.
- Sturges, W.T., R.M. Harrison et L.A. Barrie (1989): Semi-quantitative X-ray diffraction analysis of size fractionated atmospheric particles. *Atm. Env.*, **23**, 1083-1098.
- Swap, R., S. Ulanski, M. Cobbett et M. Garstang (1996): Temporal and spatial characteristics of Saharan dust outbreaks. *J. Geophys. Res.*, **101**, 4205-4220.
- Tani, B., S. Siegel, S.A. Johnson et R. Kumar (1983): X-ray diffraction investigation of atmospheric aerosols in the 0.3-1.0  $\mu\text{m}$  aerodynamic size range. *Atm. Env.*, **17**, 2277-2283.
- Tanré, D. et M. Legrand (1991): On the satellite retrieval of saharan dust optical thickness over land: two different approaches. *J. Geophys. Res.*, **96**, 5221-5227.
- Taylor K.E. et J.E. Penner. (1994): Response of the climate system to atmospheric aerosols and greenhouse gases, *Nature*, **369**, 734-737.
- Tegen, I. et I. Fung (1994): Modeling of mineral dust in the atmosphere : Sources, transport and optical thickness. *J. Geophys. Res.*, **99**, 22,897-22,914.
- Theisen, A.A. et M.E. Harward (1962): A paste method for preparation of slides for clay minerals identification by X-ray diffraction. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, **26**, 90-91.
- Thompson, B.W. (1965): *The climate of Africa*, ed. Oxford Univeristy Press, pp.132.
- Thompson L.G. et E. Mosley-Thompson (1981): Microparticle concentration variations linked with climatic change: evidence from polar ice cores. *Science*, **212**, 812-814.
- Thompson L.G., E. Mosley-Thompson, P.M. Grootes, M. Pourchet et S. Hastenrath (1984): Tropical Glaciers: potential for ice core paleoclimatic reconstructions. *J. Geophys. Res.*, **89**, 4638-4646.
- Tobias, C. et C. Megie (1980/1981): Les lithométéores au Tchad. *Cahiers ORSTOM, série Pédologie*, **XVIII**, 71-81.
- Tomadin, L. et R. Lenaz (1989): Eolian dust over the Mediterranean and their contribution to the present sedimentation, dans "*Paleoclimatology and paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*", ed. M. Leinen and M. Sarnthein, Kluwer Academic, 267-282.

- 
- Van Olphen, H. (1963): An introduction to clay colloid chemistry. New York Interscience ed., 301 p.
- Wilke, B.M., B.J. Duke et W.L.O. Jimoh (1984): Mineralogy and chemistry of Harmattan dust in northern Nigeria. *Catena*, **11**, 91-96.
- Zevin, L.S. (1977): Quantitative phase analysis without standards. *J. Appl. Crystallogr.*, **10**, 147-150.
- Zevin, L.S. et I.M. Zevin (1987): X-ray diffractometry of low-mass samples. *Powder Diffraction*, **2**, 78-81.

**ANNEXE**

---

## LES MINÉRAUX ARGILEUX

Pour bien comprendre l'identification des minéraux argileux en diffraction de rayons X, il est nécessaire de bien connaître la structure de ces minéraux, ainsi que les multiples variantes de structures et de composition chimique qui les caractérisent. Les documents de référence utilisés pour les rappels qui suivent sont ceux de Brindley et Brown (1980), Wilson (1987) et Moore et Reynolds (1989).

### 1. Structure des minéraux argileux

Chaque feuillet argileux résulte d'un empilement de couches tétraédriques et octaédriques :

- les couches tétraédriques résultent de la soudure des uns aux autres, par trois de leurs sommets, de tétraèdres d'oxygène qui ont tous leur pointe dans un même plan. Le silicium vient se loger au centre de ces tétraèdres et peut être substitué par l'aluminium.
- les couches octaédriques sont formées par deux plans d'atomes d'oxygènes ou de groupes hydroxyles. L'aluminium, ainsi que le magnésium et le fer se logent dans les cavités laissées entre 6 oxygènes (ou OH) voisins.

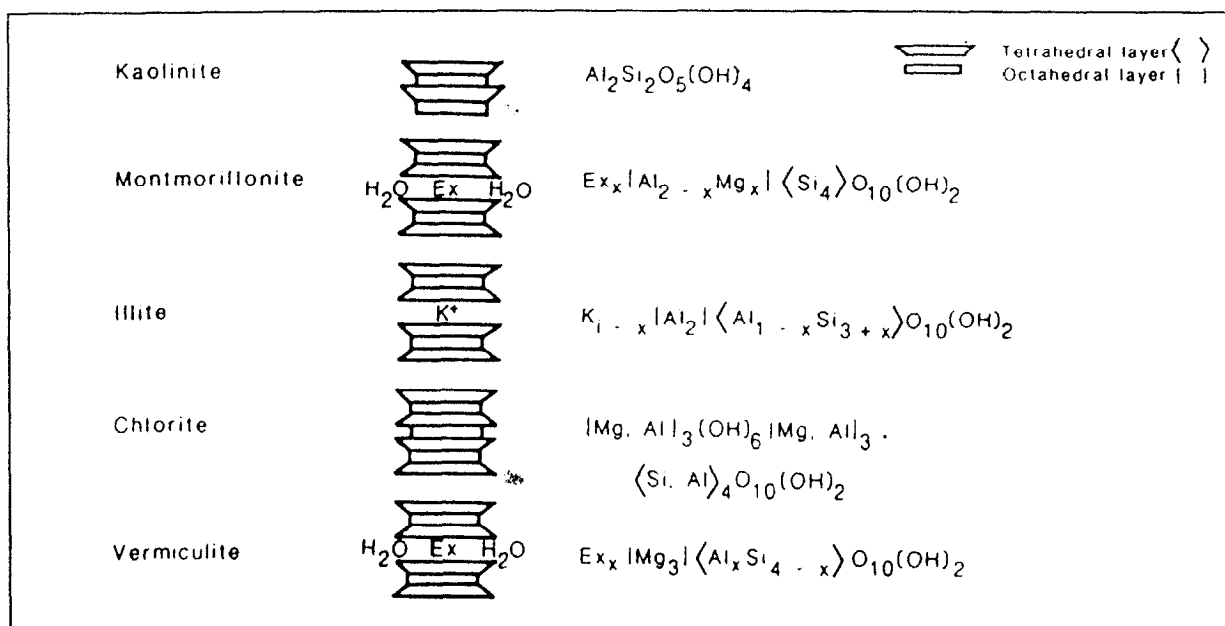
La relation entre les couches octaédriques et tétraédriques se fait par l'intermédiaire du plan oxygène servant de sommet aux tétraèdres et qui, en même temps, représente un des plans oxygène de la couche octaédrique.

L'assemblage de ces couches tétraédriques et octaédriques constitue le feuillet argileux, dont l'épaisseur est une des caractéristiques importantes des minéraux argileux, et est utilisée comme critère de classification :

- *les feuillets de kaolinite* sont constitués par une couche octaédrique superposée à une seule couche tétraédrique (structure de type 1:1). L'épaisseur du feuillet est de 7 Å.
- *les feuillets de micas* sont constitués par une couche octaédrique disposée entre deux couches tétraédriques (structure de type 2:1). L'épaisseur du feuillet est de 10 Å.
- *les feuillets de chlorite* sont constitués par un feuillet de type mica, tel qu'il vient d'être défini, sur lequel vient se placer une couche octaédrique libre (structure de type 2:2). L'épaisseur du feuillet est de 14 Å.



Ce sont sur ces trois types cristallographiques de feuillets que sont construites toutes les variétés de minéraux argileux. Il apparaît ensuite une grande diversité d'espèces au regard des compositions chimiques. Une représentation schématique des arrangements structuraux de base des minéraux argileux les plus couramment rencontrés est présentée ci-après :



Au sein de ces structures, les sites octaédriques et tétraédriques peuvent être le siège de substitutions cationiques qui induisent des charges négatives ou positives dans les couches. Ces charges peuvent se compenser entre couche tétraédrique et couche octaédrique, mais dans le cas le plus fréquent, elles sont compensées par des cations placés dans les espaces interfoliaires. Ces substitutions dépendant fortement du milieu de formation des argiles et des possibles évolutions ultérieures, les minéraux argileux présentent des compositions chimiques très variables.

## 2. Identification des minéraux argileux en diffraction de rayons-X.

L'analyse en diffraction de rayons-X des minéraux argileux est basée sur la détermination des distances réticulaires ( $00l$ ), appelées réflexions basales. En particulier, la position (en Å) de la réflexion basale du premier ordre,  $d(001)$ , représente en fait l'épaisseur du feuillet, laquelle, nous venons de le voir, est caractéristique de chaque famille de minéraux argileux. En première approximation, les réflexions basales suivantes,  $d(002)$ ,  $d(003)$ , ... et dont les distances réticulaires sont égales à  $d(001)/2$ ,  $d(001)/3$ , ... apparaissent à des intervalles réguliers sur un diffractogramme tracé avec une échelle angulaire linéaire.

En pratique, on cherche donc à renforcer les réflexions (00 $\ell$ ) en orientant les particules suivant leur plan (001), qui est le plan de développement de ces minéraux. De plus, pour certains minéraux argileux, les distances réticulaires (00 $\ell$ ) varient d'une manière caractéristique après certains traitements spécifiques. L'identification des minéraux argileux nécessite donc quelques fois l'enregistrement de plusieurs diffractogrammes pour chaque échantillon.

Les deux principaux traitements sont le chauffage à température élevée (450-500 °C) et la saturation à l'éthylène-glycol :

- *Chauffage* : Il détruit les kaolinites (amorphisation) dont toutes les raies disparaissent mais n'affecte pas les chlorites : les interférences entre certaines réflexions basales de ces deux minéraux peuvent ainsi être éliminées. Les minéraux fortement hydratés de types 2:1 tels les smectites par exemple sont déhydratés de façon irréversible, et la distance réticulaire passe alors de 12-14 Å à 10 Å. Les minéraux 2:1 plus faiblement hydratés tels les micas ou l'illite ne sont pas affectés.

- *Ethylène-glycol* : Ce traitement a pour effet d'intercaler les molécules organiques entre les feuillets de certains minéraux de types 2:1 hydratés. Ainsi, la raie basale (001) des smectites est déplacée de 12-14 Å à 17 Å. Les autres minéraux argileux ne sont pas affectés.

## LISTE DES FIGURES

- Figure 1 : Les régions sources majeures de poussières et leurs directions principales de transport (d'après Meigs, 1953, modifié par Coudé-Gaussen, 1984)
- Figure 2 : Position des zones sources d'aérosols sahariens selon différents auteurs ; B1 (Bertrand et al., 1974) ; A1, A2, A3, A4 (d'Almeida, 1986) ; S1, S2 (Bergametti, 1987). Les principaux reliefs sont indiqués ; At : Atlas, H : Hoggar, TN : Tassili N'Ajjer, AI : Adrar des Iforas, A : Aïr, T : Tibesti, E : Ennedi, O : Ouadaï, Si : Sinaï (d'après Legrand, 1990).
- Figure 3 : Fréquences mensuelles d'occurrence de la poussière au Sahara, sur les régions situées au sud et au nord de 20 °N (d'après N'Doumé, 1993).
- Figure 4 : Position moyenne du Front InterTropical (F.I.T.) en février, août et novembre (d'après Detwiller, 1965).
- Figure 5 : Champs des pressions (en mb) et régimes des vents sur l'Afrique ; en surface (a Janvier ; b Juillet) ; à environ 3000 m d'altitude (niveau 700 mb) (c Janvier, d Juillet) ; la position de FIT est indiquée en trait pointillé (d'après Dhonneur, 1974).
- Figure 6 : Extension spatiale des poussières sahariennes et régions de retombées au-dessus de l'océan Atlantique Tropical Nord en hiver et en été (d'après, Schütz, 1980). Les stations de suivis des concentrations sont indiquées; 1: Ile de la Barbade, 2: Cayenne, 3: Ile de Sal (Cap-Vert).
- Figure 7 : Moyennes (arithmétiques) mensuelles de la concentration en poussières minérales à (a) la Barbade, Antilles (selon Prospero et Nees, 1977): les maxima correspondent aux périodes estivales ; (b) à Cayenne, Guyane Française (selon Prospero et al., 1981) ; la courbe indique la moyenne glissante sur trois mois.
- Figure 8 : (a) Moyennes mensuelles de la turbidité mesurée à 500 nm, pour les années 1973-1975, aux îles du Cap-Vert (Sal) (d'après Jaenicke et Schütz, 1978) et (b) moyennes mensuelles (arithmétiques) de la concentration en poussières minérales aux îles du Cap-Vert (Sal), pour les années 1992-1994 (d'après, Chiapello *et al.*, 1995).
- Figure 9 : Distribution verticale de la teneur en aérosols dans l'atmosphère entre 0 et environ 6 km, déduite de mesures réalisées à la Barbade en été lors de la campagne B.O.M.E.X.. Les périodes 1 et 2 correspondent à des périodes claires tandis que les périodes 3 et 4 sont caractérisées par des niveaux de poussières très élevés. D'après Prospero et Carlson (1972).
- Figure 10 : Champs de vents horizontaux climatologiques dans la couche 0-400 m au-dessus de l'Atlantique Tropical Nord pour les mois de juillet (a) et janvier (b). D'après M.S. Foreman-Fowler. *GISS GMC diagnostics, monthly averages of winds for the 9 layers and geopotential heights at 700, 500 and 200 mb. Internal Report. Harvard University. April 1992.* (Extrait de Chiapello *et al.*, 1995).

Figure 11 : Les modes de transport des particules au sol sous l'action du vent; la taille des particules concernées par chacun des processus est indiquée (d'après Pye, 1987, modifié par Nickling, 1994)

Figure 12 : Fractionnement schématique des "sables" au cours de leur transport (d'après Junge, 1979). La distribution granulométrique en masse originelle d'un sable est centrée autour de 200  $\mu\text{m}$  à la source ; au cours du transport, cette distribution se déplace vers des tailles plus petites, de l'ordre du micron.

Figure 13 : Spectres de concentration en nombre de l'aérosol saharien pour différentes situations observées sur le terrain ; (a) atmosphère claire ; (b) brume sèche transportée par les vents et (c) tempête de poussières avec soulèvement local (d'après d'Almeida, 1987).

Figure 14 : Variations estimées des proportions relatives en masses de quartz, d'argiles et de calcite dans des aérosols prélevés à El Abiod (Algérie), en fonction des teneurs en silicium (représentatives de l'intensité du soulèvement) (d'après Gomes, 1990).

Figure 15 : Evolution des rapports Ca/Al et Si/Al dans des aérosols collectés à El Abiod (Algérie), en fonction de la concentration en poussières minérales (représentative de l'intensité du soulèvement) (d'après Gomes, 1990).

Figure 16 : Distribution granulométrique en masse des sols et des aérosols collectés en régions océaniques à différentes distances de la source (d'après, Schütz, 1980).

Figure 17 : Rapports quartz/argiles et feldspath/argiles (en % en masse) pour des prélèvements effectués à différentes longitudes ; les positions des stations sont indiquées ; M: Miami, B: Barbade, C: Cayenne, C.V.: Cap-Vert (île de Sal), D: Dakar (d'après Gomes, 1990).

Figure 18 : Localisation des principales stations de suivi en continu des concentrations en aérosols minéraux dans l'océan Atlantique Tropical Nord. Les deux sites retenus pour la collecte de nos échantillons sont soulignés.

Figure 19 : Moyennes (arithmétiques) mensuelles de la concentration en poussières minérales entre janvier 1992 et décembre 1994 à Sal (a) (Chiapello, 1996) et à la Barbade (b) (Prospero, communication personnelle).

Figure 20 : Spectres DRX d'échantillons de poussières analysés directement sur le filtre de prélèvement: (a) N-filtre Nuclepore, (b) W41-filtre Whatman; G: gypse, K: kaolinite, Q: quartz, H: halite.

Figure 21 : Organigramme du protocole de préparation des échantillons depuis l'extraction des particules par incinération (Whatman 41) ou par lavage (Nuclepore) jusqu'au dépôt sur la céramique d'alumine.

Figure 22 : Observations en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) d'un filtre Nuclepore à différents stades de la préparation : (a) avant extraction de la matière ; (b) après 1 lavage et (c) après deux lavages.

Figure 23 : Comparaison de la réponse de deux échantillons de poussières en fonction du mode d'extraction des particules: (a) lavage d'un Nuclepore à l'eau déionisée ; (b) incinération à basse température d'un Whatman 41 ; I: illite, K: kaolinite, Q: quartz.

Figure 24 : Spectre DRX d'une céramique d'alumine ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Figure 25 : Spectres DRX de kaolinite : (a) 1 mg déposé par sédimentation sur une lame d'aluminium ; (b) simulé avec le programme Newmod ; (c) 1 mg déposé par sédimentation sur une céramique poreuse. L'échantillon de kaolinite déposé sur lame d'aluminium présente un rapport K(002)/K(011) anormal par rapport à la simulation et au dépôt sur céramique.

Figure 26 : Vue du diffractomètre de rayons X (Siemens D500) : microcollimateur (a), échantillon (b), détecteur linéaire (c).

Figure 27 : Spectres DRX d'échantillons de kaolinite (Saint-Austell) préparés suivant deux protocoles : (a) 1 mg déposé par sédimentation sur céramique ; (b) plusieurs dizaines de mg préparés par étalement et pression d'une poudre.

Figure 28 : Spectres DRX d'un échantillon de poussières sahariennes collectées à Sal : (a) après extraction du filtre de prélèvement et dépôt sur une céramique ; (b) directement sur le filtre de prélèvement ; Nuc: filtre Nuclepore, Ill: illite, Gy: gypse, Kaol: kaolinite, Qz: quartz, Ceram: support en céramique, Hal: halite.

Figure 29 : Tests de reproductibilité du protocole de préparation des échantillons : (a) deux préparations de kaolinite strictement identiques et (b) deux aliquotes d'un échantillon de poussières sahariennes collecté à Sal et préparés à partir d'un seul filtre initial suffisamment chargé ; Ill: illite, Kaol: kaolinite, Qz: quartz.

Figure 30 : Relation générale liant l'intensité diffractée par un minéral (I<sub>ij</sub>) et sa masse dans l'échantillon (M<sub>j</sub>), d'après Bradley (1967) (extrait d'Altree-Williams et al, 1977).

Figure 31 : Droite d'étalonnage des deux raies majeures de la kaolinite et du quartz : (a) raies (001) et (002) de la kaolinite ; (b) raies (101) et (100) du quartz.

Figure 32 : Spectres DRX de kaolinite de différentes origines : kaolinite Saint-Austell (hydrothermale) ; kaolinite de Géorgie (hydrothermale) ; kaolinite de Saint-Genest (sédimentaire); L<sub>1/2</sub> : largeur à mi-hauteur.

Figure 33 : Droite d'étalonnage de la raie (040) de l'orthose (feldspath potassique).

Figure 34 : Concentrations journalières en aérosols minéraux mesurées à Sal (a) et à la Barbade (b) entre 1992-94.

Figure 35 : Diffractogramme de rayons-X type d'un aérosol saharien montrant la présence de chlorite, d'illite, de kaolinite, de quartz, de feldspaths et de calcite.

Figure 36 : Diffractogrammes de rayons X montrant dans les petits angles ( $\sim 7^\circ 2\theta$ ) le déplacement caractéristique du bombement correspondant aux smectites, après traitement à l'éthylène glycol.

Figure 37 : Teneurs relatives en illite, kaolinite et quartz de tous les échantillons analysés et collectés respectivement à Sal (□) de décembre à mars et à la Barbade (•) d'avril à octobre entre 1992 et 1994.

Figure 38 : Classification des rétrotrajectoires de masses d'air relatives aux épisodes de poussières sahariennes observés à Sal (1992-1993-1994), d'après Chiapello (1996).

Figure 39 : Composition minéralogique des aérosols collectés à Sal classée selon les secteurs d'origine des masses d'air arrivant à 800 mètres d'altitude, A: Sahel, B: Sahara Sud et Central, C: Nord-Ouest Sahara.

Figure 40 : Fréquence d'occurrence de la calcite dans les aérosols collectés à Sal, classés selon le secteur d'origine des masses d'air arrivant à 800 mètres d'altitude.

Figure 41 : Rapports Illite/Kaolinite des aérosols collectés à Sal, classés selon les secteurs d'origine des masses d'air arrivant à 800 mètres d'altitude, A : Sahel, B : Sahara Sud et Central, C : Nord-Ouest Sahara.

Figure 42 : Eléments d'interprétation de l'événement de poussières des 5 et 6 janvier 1992 à Sal.

Figure 43a : Eléments d'interprétation de l'événement de poussières du 20 février 1994 à Sal (trajectoire de masses d'air du 20/02/1994).

Figure 43b : Eléments d'interprétation de l'événement de poussières du 20 février 1994 à Sal (trajectoires de masses d'air des 19, 20 et 21/02/1994).

Figure 44 : Eléments d'interprétation de l'événement de poussières du 14 janvier 1993 à Sal.

Figure 45 : Trajectoires de masses d'air arrivant à Sal à 800 mètres et correspondant à tous les événements de poussières observés au cours du mois de janvier 1993.

Figure 46 : Teneur en poussières collectées lors de l'événement du 07 au 13 février 1994.

Figure 47a : Eléments d'interprétation de l'événement de poussières du 9 février 1994 à Sal (trajectoires de masses d'air des 08 et 09/02/1994).

Figure 47b : Eléments d'interprétation de l'événement de poussières du 11 février 1994 à Sal (trajectoires de masses d'air des 10 et 11/02/1994).

Figure 48 : Eléments d'interprétation de l'événement de poussières des 10 et 11 mars 1992 à Sal.

Figure 49 : Comparaison des valeurs du rapport Illite/Kaolinite (I/K) des échantillons de la Barbade (●) avec celles caractéristiques des sources identifiées par l'étude des événements de poussières à Sal (■) : A : Sud de l'Adrar des Iforas, Niger; B : Nord de l'Adrar des Iforas, Sud Algérie, C : Nord Mauritanie ; D : Piedmont sud de l'Anti-Atlas marocain

Figure 50 : Chronologie des images satellite infrarouge pour l'interprétation de l'événement de poussières des 15 et 16 mai 1993 à la Barbade.

Figure 51 : Chronologie des images satellite infrarouge pour l'interprétation de l'événement de poussières du 5 octobre 1992 à la Barbade.

Figure 52 : Chronologie des images satellite infrarouge pour l'interprétation de l'événement de poussières du 12 avril 1993 à la Barbade.

Figure 53 : Chronologie des images satellite infrarouge pour l'interprétation de l'événement de poussières du 12 juillet 1994 à la Barbade.

Figure 54 : Localisation et caractéristiques minéralogiques (rapport Illite/Kaolinite) des sources des aérosols sahariens transportés en période hivernale (décembre-mars) vers Sal et en période estivale (d'avril à octobre) à la Barbade.

Figure 55 : Synthèse de la localisation des sources sahariennes. La compilation réalisée par Legrand (1990) (cf. Figure 2) est complétée par les sources hivernales (H1 à H5) et estivales (E1 à E4) mises en évidence au cours de ce travail.

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Composition minéralogique (% en masse) d'aérosols sahariens collectés au cours de campagnes océanographiques dans l'océan Atlantique et la Méditerranée

Tableau 2 : Teneurs en quartz et en minéraux argileux dans des aérosols sahariens recueillis aux îles du Cap-Vert, à la Barbade et à Miami. (d'après les données de Glaccum et Prospero, 1980).

Tableau 3 : Variabilité des facteurs d'intensité ( $k_i$ ) mesurés pour quelques minéraux naturels couramment rencontrés\* (d'après Davis, 1978)

Tableau 4. Largeur à mi-hauteur moyenne des deux raies majeures du quartz et de la kaolinite présents dans les aérosols collectés en zone de retombées (île de Sal, Cap-Vert), en fonction de leur secteur d'origine.

Tableau 5. Largeur à mi-hauteur du quartz et de la kaolinite présents dans les échantillons de référence (collectés en zone source).

Tableau 6 : Formule structurale des minéraux présents dans les échantillons de référence, déterminée par Microscopie Electronique (à Balayage et à Transmission), couplée à la micro-analyse.

Tableau 7. Composition minéralogique en % en masse des échantillons de référence, calculée à partir de leur composition chimique globale.

Tableau 8. Valeur des facteurs d'intensité ( $k_i$ ) relatifs à la raie (101) du quartz pour l'illite, la kaolinite et le quartz, déterminée à partir des échantillons de référence.

Tableau 9 : Exemple de calcul des proportions relatives d'illite, de kaolinite et de quartz, à partir des intensités diffractées, mesurées dans un échantillon d'aérosol, et des facteurs d'intensité  $k_i$  (relation (3) dans le texte).

Tableau 10 : Formule structurale et occurrence des principaux minéraux détectés dans les échantillons d'aérosols sahariens.

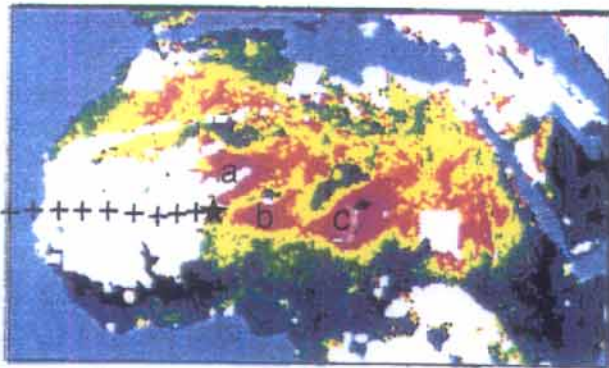
Tableau 11 : Caractéristiques minéralogiques des échantillons collectés en hiver à Sal en fonction du secteur d'origine des masses d'air associées.

Tableau 12 : Correspondance entre niveaux radiométriques infrarouges (comptes numériques) et épaisseur optique (visible) et échelle de couleur associée.

Tableau 13: Localisation et caractéristiques minéralogiques des sources des aérosols sahariens collectés en hiver à Sal

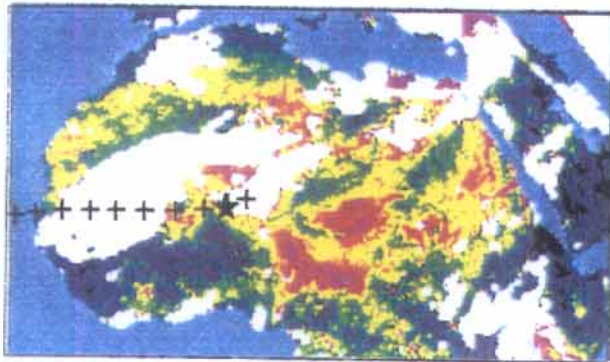
Tableau 14: Traitement effectué sur les 13 épisodes de poussières observés à Sal en hiver.





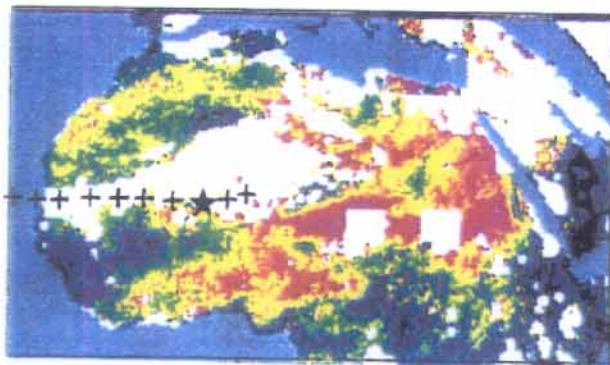
**Image du 31/12/1991**

Trajectoire du 05/01/92 à 12 h  
(800 mètres)



**Image du 01/01/1992**

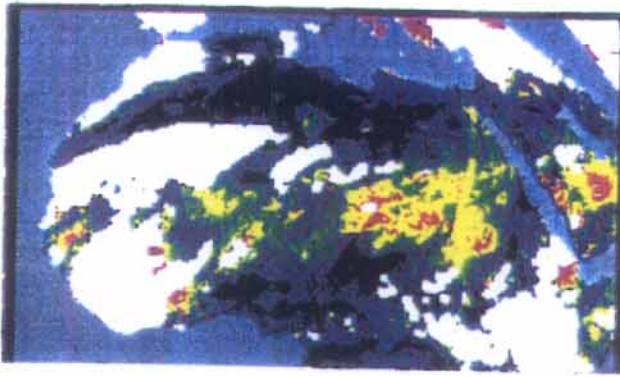
Trajectoire du 06/01/92 à 00h  
(800 mètres)



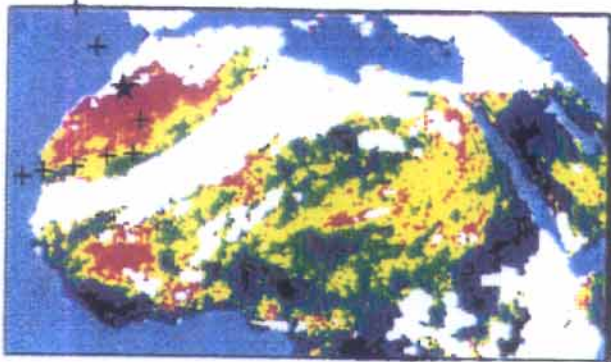
**Image du 02/01/1992**

Trajectoire du 06/01/92 à 12 h  
(800 mètres)

Figure 42 : Eléments d'interprétation de l'événement de poussières des 5 et 6 janvier 1992 à Sal.

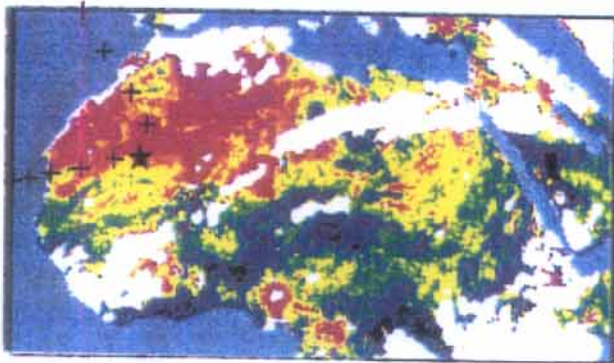


**Image du 15/02/1994**



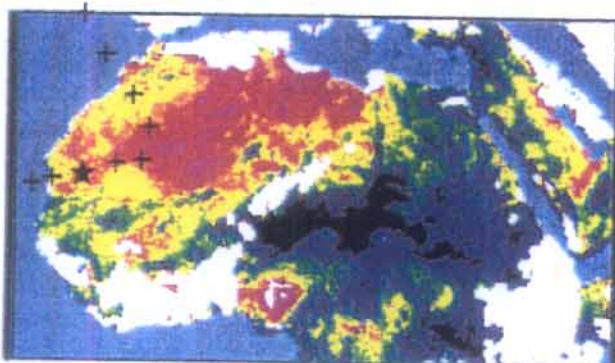
**Image du 16/02/1994**

Trajectoire du 20/02/94  
(800 mètres)



**Image du 17/02/1994**

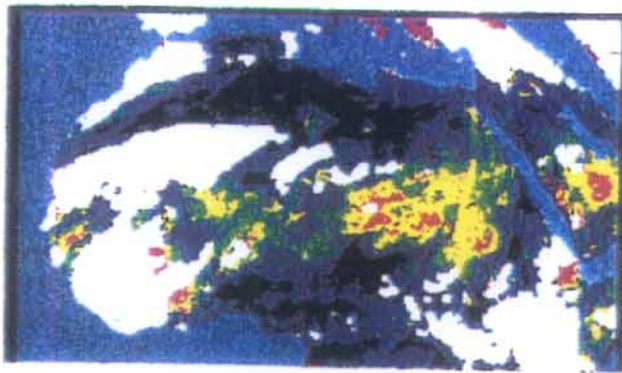
Trajectoire du 20/02/94  
(800 mètres)



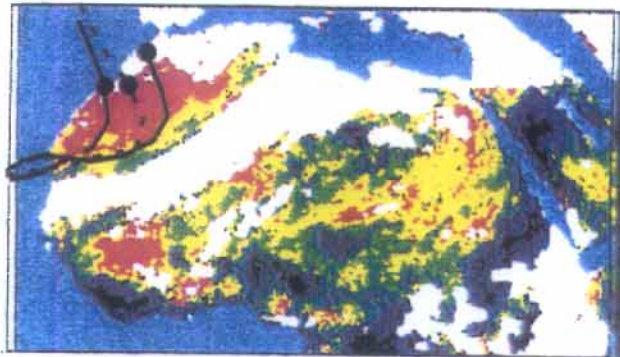
**Image du 18/02/1994**

Trajectoire du 20/02/94  
(800 mètres)

Figure 43a : Eléments d'interprétation de l'événement de poussières du 20 février 1994 à Sal (trajectoire de masses d'air du 20/02/1994).

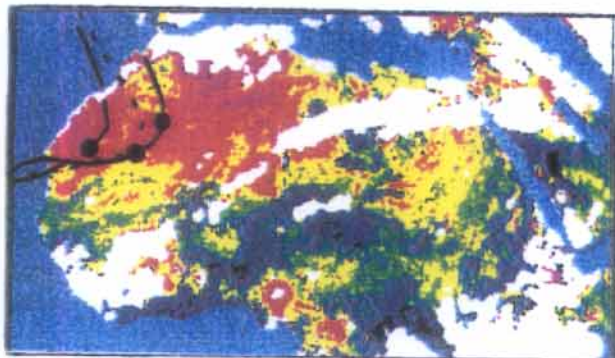


**Image du 15/02/1994**



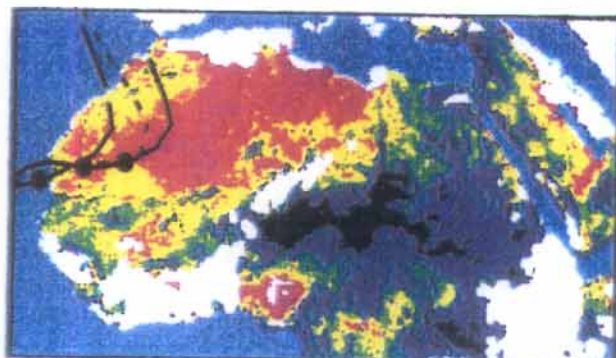
**Image du 16/02/1994**

Trajectoires du 19/02 (— →)  
 du 20/02 (- - - - →)  
 du 21/02 (——— →)



**Image du 17/02/1994**

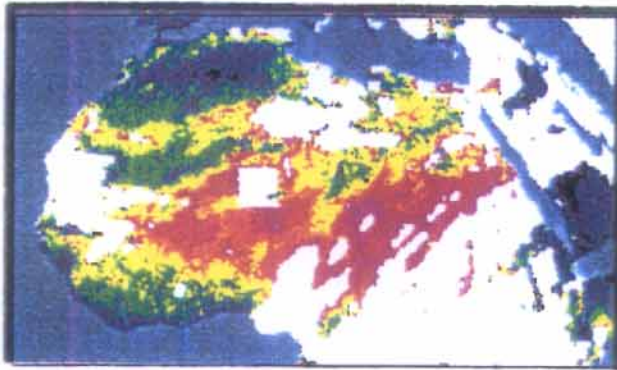
Trajectoires du 19/02 (— →)  
 du 20/02 (- - - - →)  
 du 21/02 (——— →)



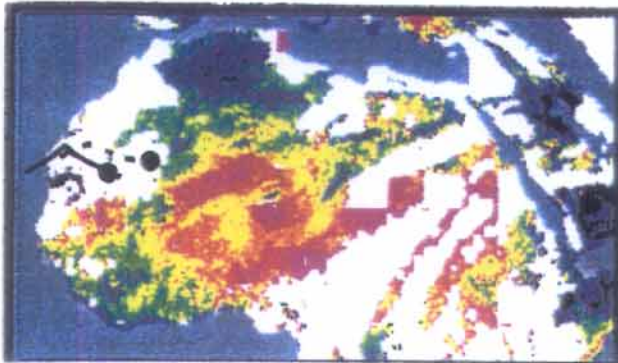
**Image du 18/02/1994**

Trajectoires du 19/02 (— →)  
 du 20/02 (- - - - →)  
 du 21/02 (——— →)

Figure 43b : Éléments d'interprétation de l'événement de poussières du 20 février 1994 à Saï (trajectoires de masses d'air des 19, 20 et 21/02/1994).

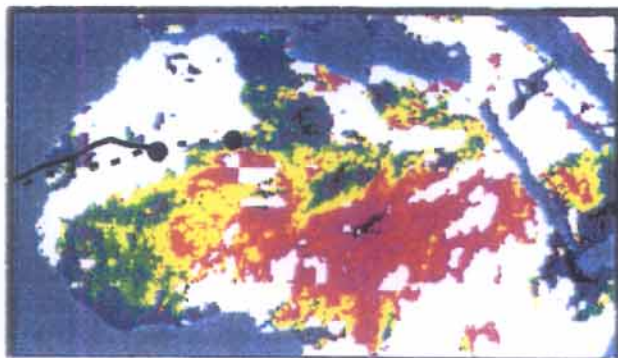


**Image du 08/01/1993**



**image du 09/01/1993**

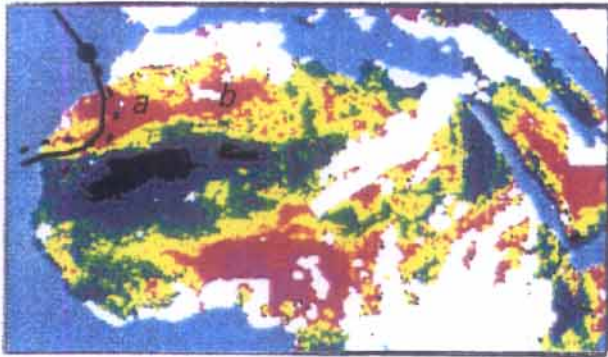
Trajectoires du 14/01 à 00h (——)  
 du 14/01/ à 12 h (-----)



**Image du 10/01/1993**

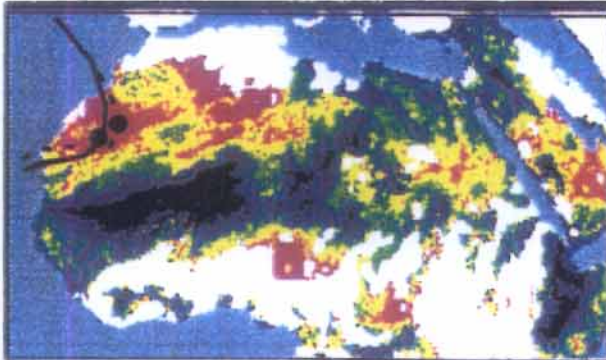
Trajectoires du 15/01 à 00 h (——)  
 du 15/01 à 12 h (-----)

Figure 44 : Eléments d'interprétation de l'événement de poussières du 14 janvier 1993 à Sal.



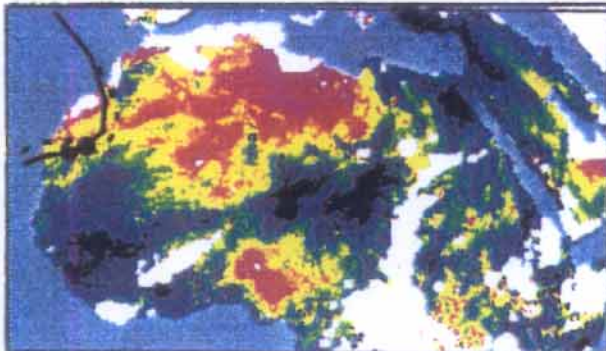
**Image du 04/02/1994**

Trajectoires du 08/02 à 12h (——)  
du 09/02 à 12h (---)



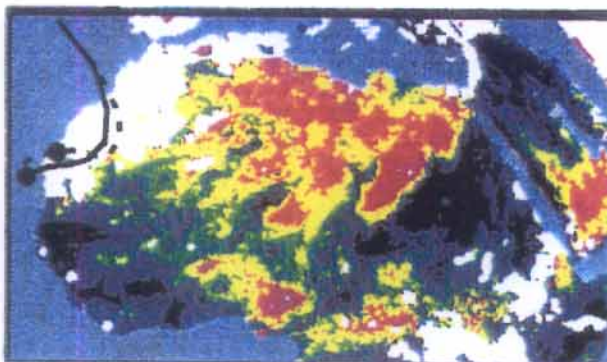
**Image du 05/02/1994**

Trajectoires du 08/02 à 12h (——)  
du 09/02 à 12h (---)



**Image du 06/02/1994**

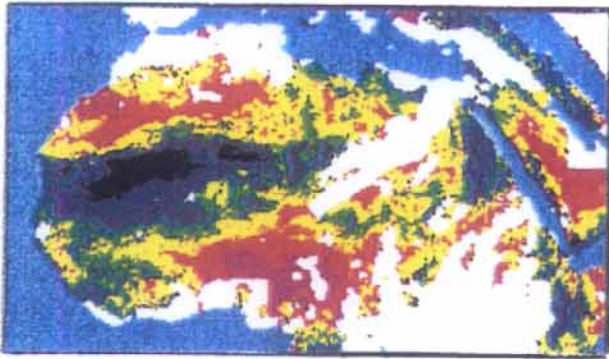
Trajectoires du 08/02 à 12h (——)  
du 09/02 à 12h (---)



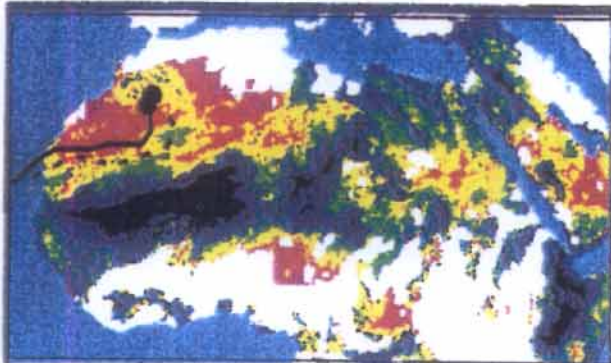
**Image du 07/02/1994**

Trajectoires du 08/02 à 12h (——)  
du 09/02 à 12h (---)

Figure 47a : Eléments d'interprétation de l'événement de poussières du 9 février 1994 à Sal (trajectoires de masses d'air des 08 et 09/02/1994).

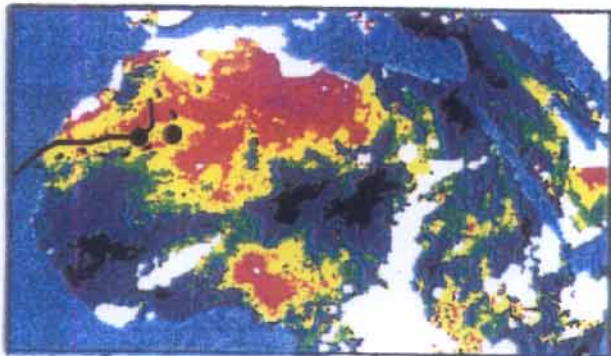


**Image du 04/02/1994**



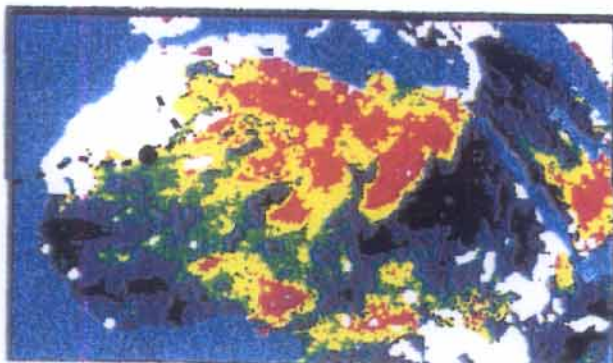
**Image du 05/02/1994**

Trajectoires du 10/02 à 12 h (—)   
 du 11/02 à 12h (- - -)



**Image du 06/02/1994**

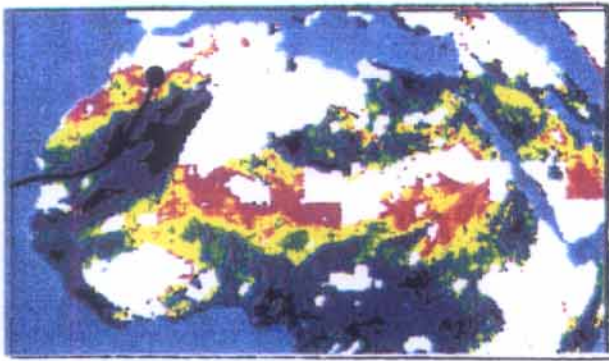
Trajectoires du 10/02 à 12 h (—)   
 du 11/02 à 12h (- - -)



**Image du 07/02/1994**

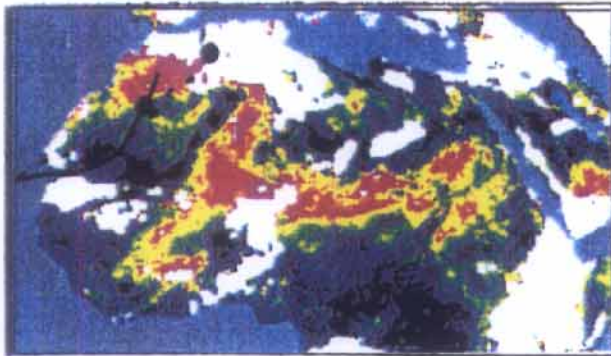
Trajectoires du 11/02 à 12h (- - -)

Figure 47b : Eléments d'interprétation de l'événement de poussières du 11 février 1994 à Sal (trajectoires de masses d'air des 10 et 11/02/1994).



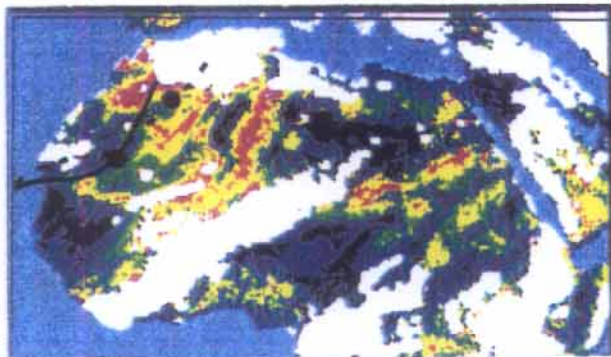
**Image du 05/03/1992**

Trajectoire du 10/03 à 12 h



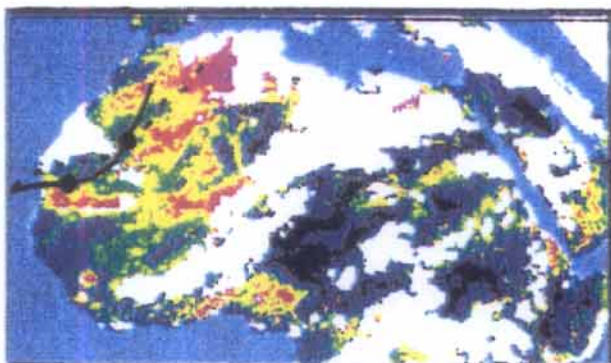
**Image du 06/03/1992**

Trajectoires du 10/03 à 12 h —  
du 11/03 à 12h - - - - -



**Image du 07/03/1992**

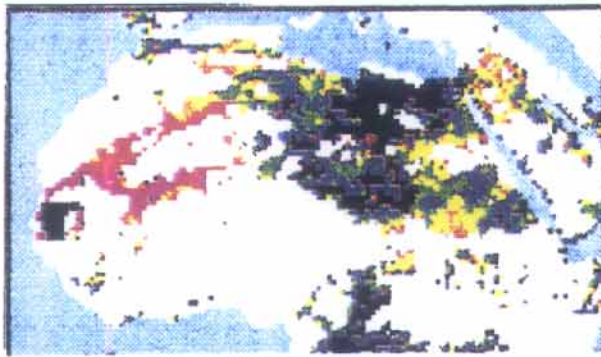
Trajectoires du 10/03 à 12 h —  
du 11/03 à 12 h - - - - -



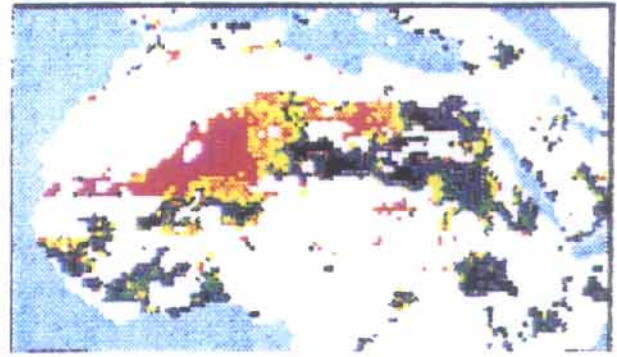
**Image du 08/03/1992**

Trajectoires du 10/03 à 12 h —  
du 11/03 à 12 h - - - - -

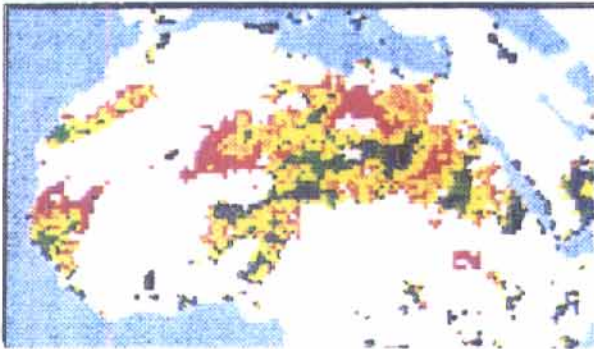
Figure 48 : Eléments d'interprétation de l'événement de poussières des 10 et 11 mars 1992 à Sal.



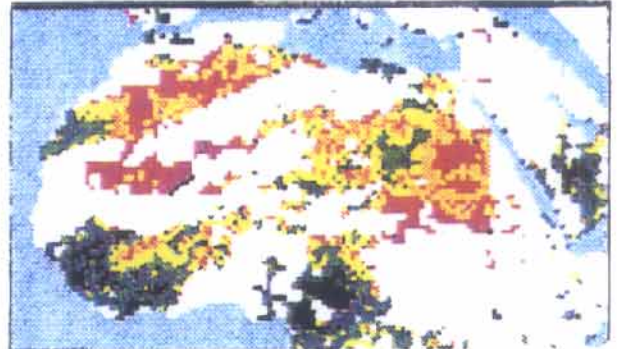
02/05/1993



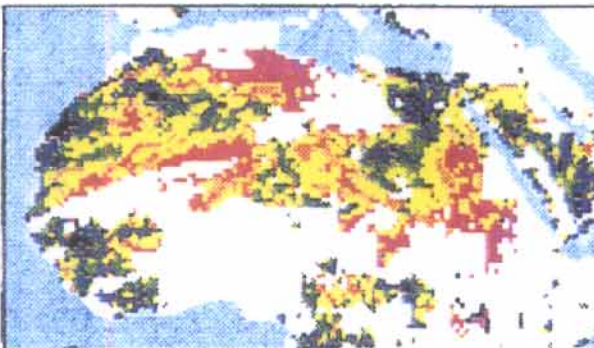
03/05/1993



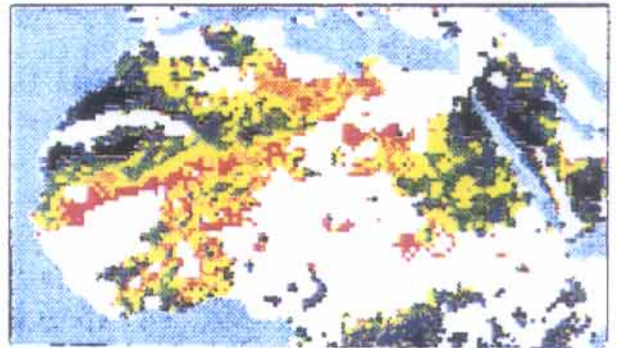
04/05/1993



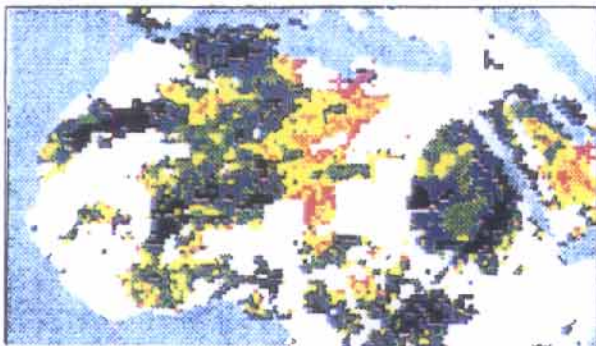
05/05/1993



06/05/1993



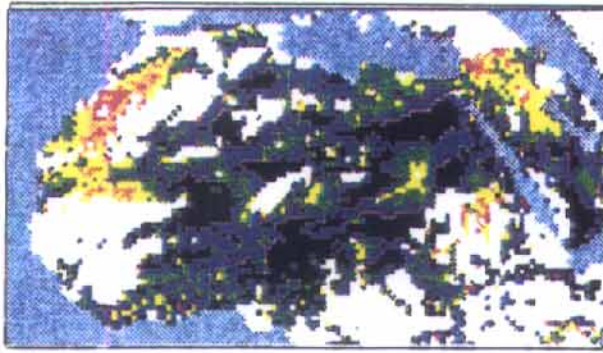
07/05/1993



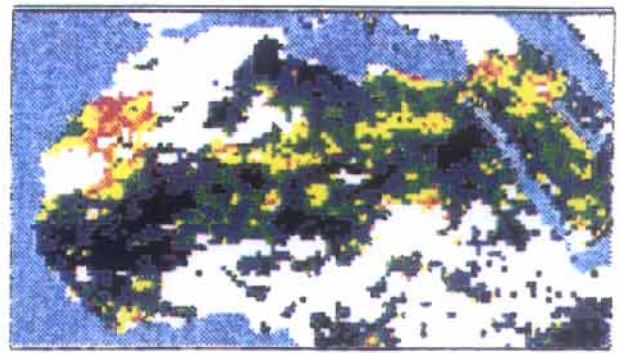
08/05/1993

Figure 50 : Chronologie des images satellites infrarouge pour l'interprétation de l'événement de poussières des 15 et 16 mai 1993 à la Barbade.

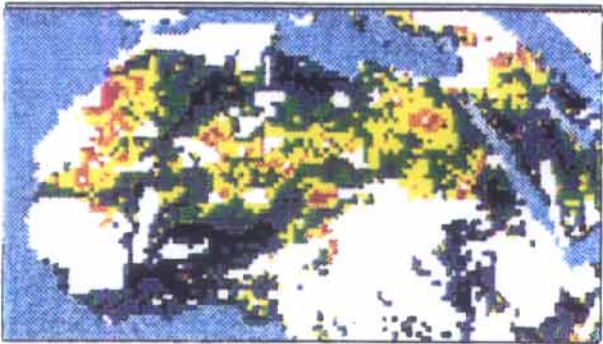




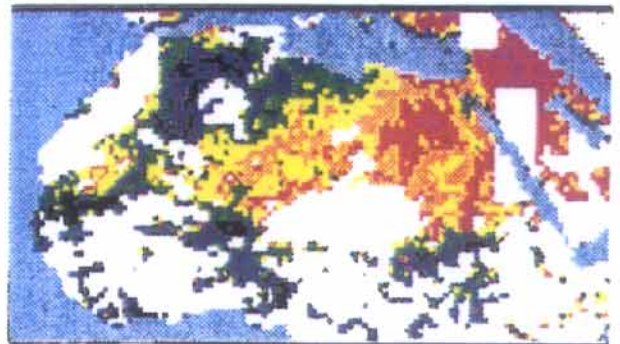
25/09/1992



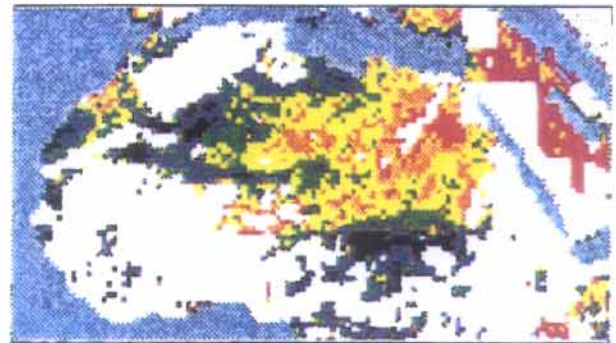
26/09/1992



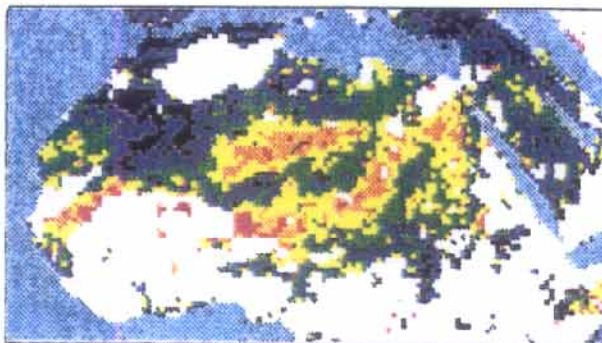
27/09/1992



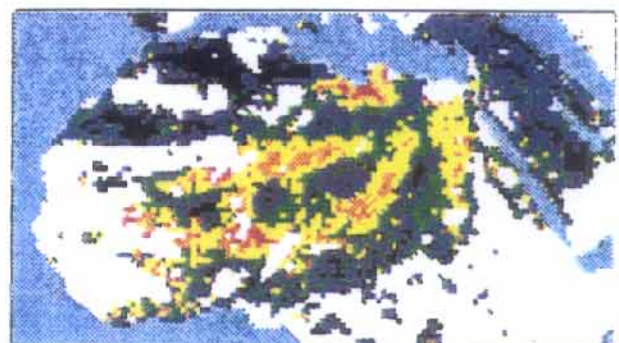
28/09/1992



30/09/1992

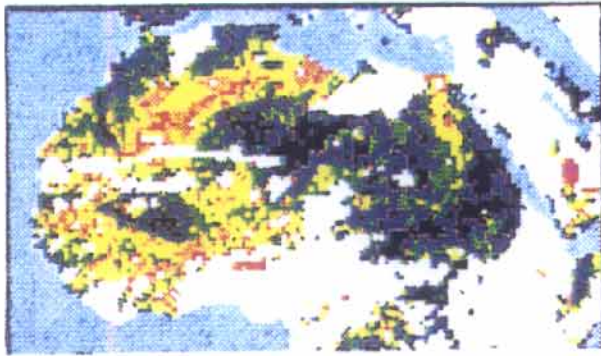


01/10/1992

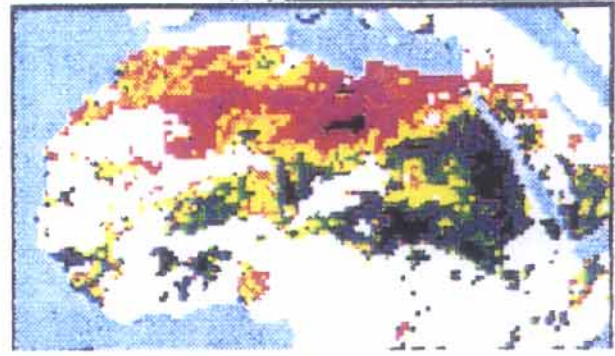


02/10/1992

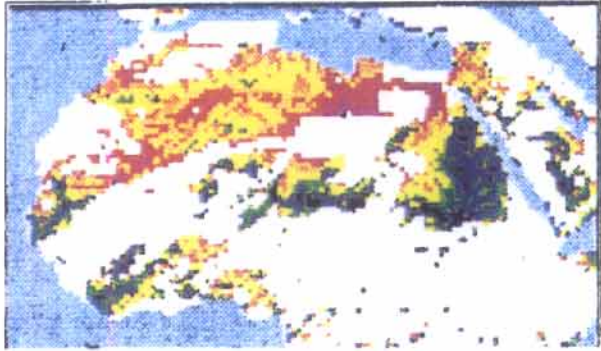
Figure 51 : Chronologie des images satellites infrarouge pour l'interprétation de l'événement de poussières du 5 octobre 1992 à la Barbade.



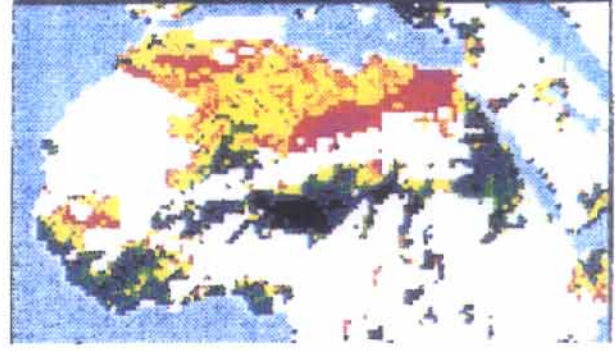
31/03/1993



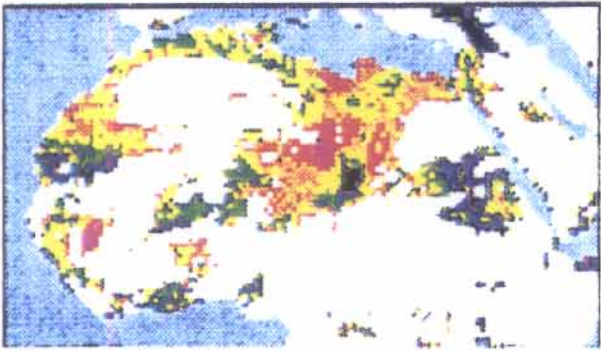
01/04/1993



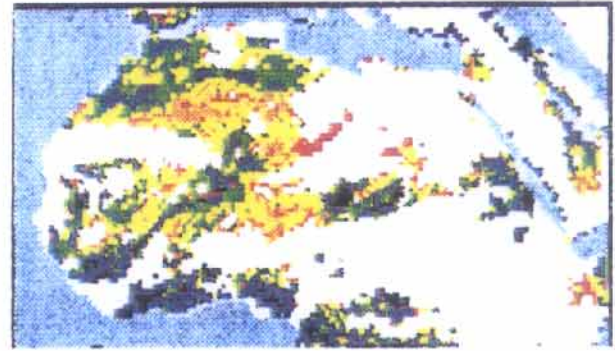
02/04/1993



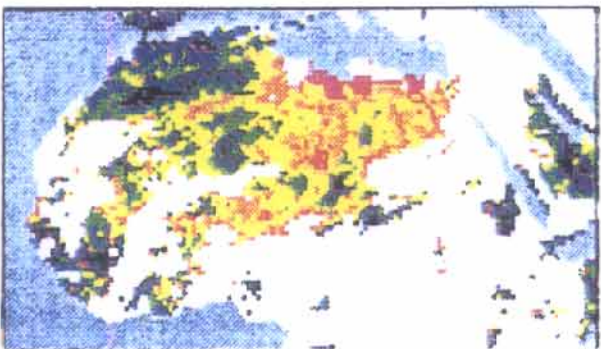
03/04/1993



04/04/1993

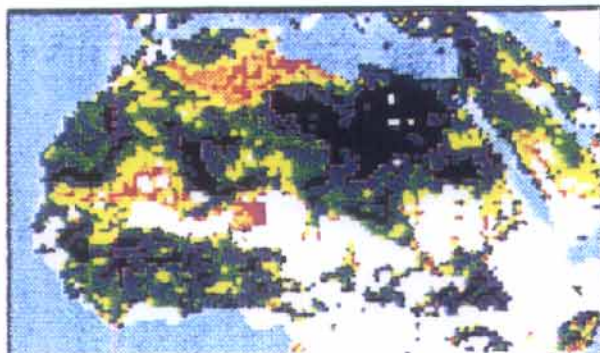


05/04/1993

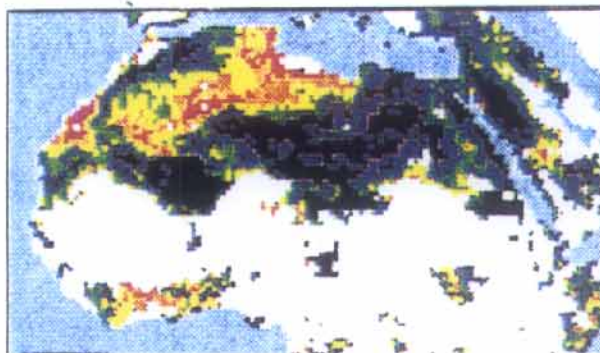


06/04/1993

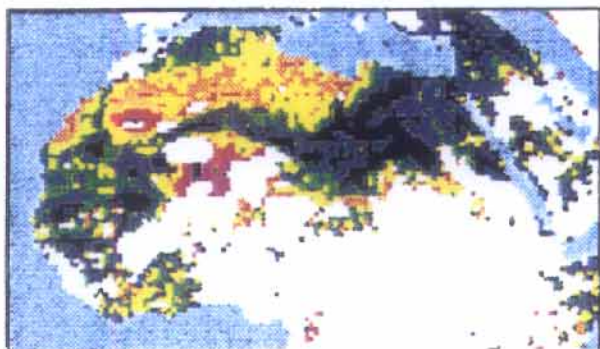
Figure 52 : Chronologie des images satellites infrarouge pour l'interprétation de l'événement de poussières du 12 avril 1993 à la Barbade.



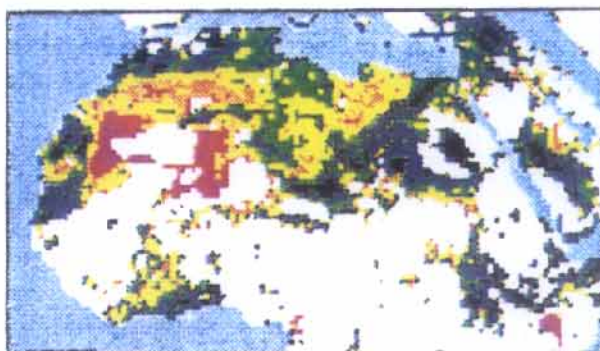
30/06/1994



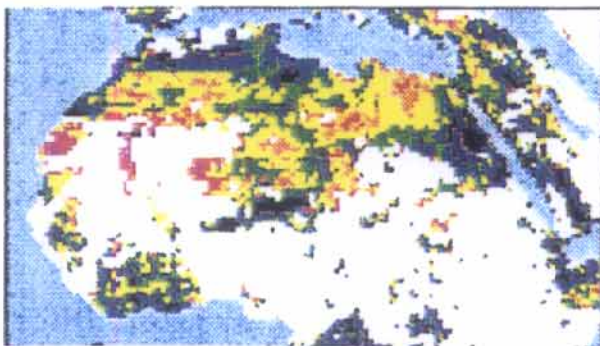
01/07/1994



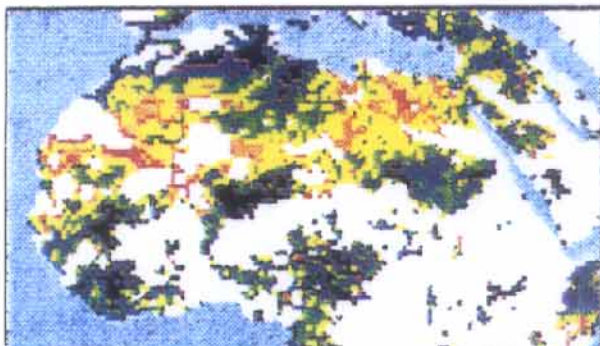
02/07/1994



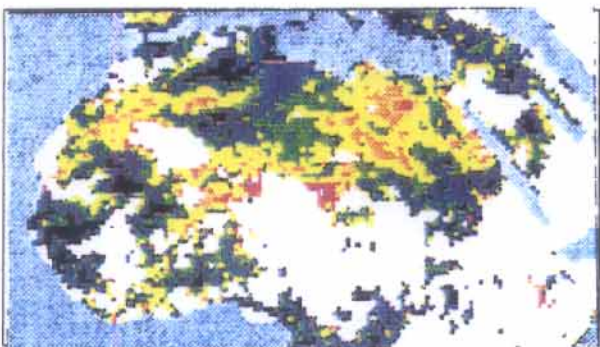
03/07/1994



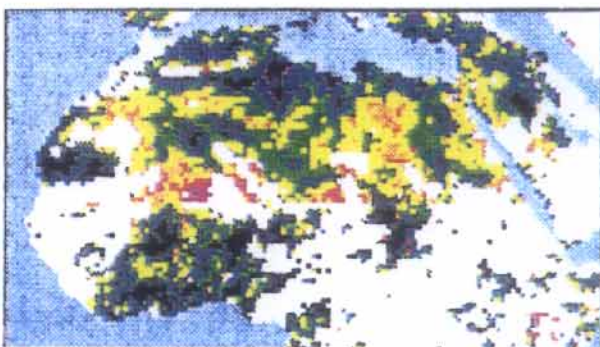
04/07/1994



05/07/1994



06/07/1994



07/07/1994

Figure 53 : Chronologie des images satellites infrarouge pour l'interprétation de l'événement de poussières du 12 juillet 1994 à la Barbade.

## RESUME

Le Sahara est le plus grand pourvoyeur passé et présent de poussières minérales de l'atmosphère. Le principal objectif de ce travail est l'identification des sources sahariennes contribuant aux aérosols transportés à longue distance au dessus de l'océan Atlantique Tropical Nord. La localisation des sources est réalisée en associant un traceur de ces sources à des outils de télédétection et de reconstruction du transport atmosphérique des aérosols sahariens.

Un traceur suffisamment discriminant par rapport aux sources a été recherché à travers les associations minérales de ces aérosols. Ceci a nécessité, au préalable, le développement d'une application originale de la diffraction de rayons X à l'étude d'échantillons faiblement chargés et majoritairement constitués de minéraux argileux. Le protocole de préparation mis en place comprend l'extraction des particules de leur support de prélèvement; leur mise en suspension dans l'eau déionisée; la concentration de cette suspension par ultracentrifugation; le dépôt des particules sur une céramique d'alumine permettant l'orientation des argiles. Un traitement semi-quantitatif, inspiré de la méthode dite des "rapports d'intensité" de Chung (1975) est appliqué aux diffractogrammes de rayons X obtenus à partir de ces préparations faiblement chargées (1 mg de matière).

Cet outil d'analyse minéralogique a été appliqué à la caractérisation des aérosols sahariens collectés à Sal (Iles du Cap-Vert) et à la Barbade (Antilles) pendant trois années consécutives (1992-1994). Ces deux sites permettent de prendre en compte la variabilité saisonnière du transport des aérosols au-dessus de l'océan Atlantique Tropical Nord. Le site de Sal est sous l'influence d'un transport dans les basses couches de l'atmosphère entre les mois de décembre et mars, tandis que les apports sahariens sont maximums à la Barbade entre les mois d'avril et d'octobre, suite à un transport à plus haute altitude.

L'étude des événements de poussières les plus intenses a montré que la composition minéralogique des aérosols sahariens était relativement homogène d'un point de vue qualitatif. Ils se composent essentiellement d'illite, de kaolinite, de quartz et de feldspaths. Ce cortège minéral, systématiquement présent, est quelque fois enrichi de calcite et de palygorskite. Le rapport illite/kaolinite, dont la variabilité a pu être corrélée avec le secteur d'origine des masses d'air arrivant à Sal en hiver, s'avère être un traceur discriminant des sources des aérosols.

La combinaison de ce traceur minéralogique avec des images satellite dans l'infrarouge thermique et des retrotrajectoires de masse d'air a permis d'identifier les sources sahariennes contribuant aux aérosols transportés en direction de l'océan Atlantique :

- de décembre à mars, les sources actives se répartissent suivant un axe nord-ouest/sud-est, depuis le sud des Atlas (Maroc et Algérie) jusqu'au sud du massif de l'Adrar des Iforas (Niger). Ces sources se caractérisent par des rapports illite/kaolinite distincts, compris entre 2.4 et 0.1.
- d'avril à octobre, les sources actives sont plus orientales et se répartissent sur un axe est/ouest, entre le nord-est de l'Egypte et l'Algérie. Ces sources se distinguent par des teneurs relatives en illite et en kaolinite similaires et par la présence de palygorskite et de calcite pour certaines.

Enfin, les caractéristiques minéralogiques (rapport illite/kaolinite) des différentes sources localisées indiquent une variation en fonction de la latitude, mais aussi de la longitude de la source, les rapports illite/kaolinite diminuant du nord au sud mais aussi d'ouest en est.

Finalement, ce travail permet de compléter l'état actuel des connaissances relatives aux sources des aérosols sahariens et montre que les paragenèses argileuses peuvent être considérées comme de bons traceurs des sources des aérosols d'origine crustale.

*Mots clés:* Sahara, aérosols désertiques, sources, analyse minéralogique, diffraction de rayons-X, minéraux argileux, traceur minéralogique, images satellite infrarouge, trajectoires de masse d'air.

## ABSTRACT

The Sahara is believed to be the present and past world's most important source of aeolian dust. The main objective of this work is to localise the Saharan dust sources which contribute to the long range transport of aerosols over the North Atlantic Ocean. Localisation of the source regions is achieved by combining a source tracer and complementary tools, such as infrared satellite imagery and back air mass trajectories.

An accurate source tracer has been searched through the mineralogical composition of Saharan aerosols. Therefore, an original application of X-ray diffractometry has been performed, in order to characterise low-mass atmospheric dust samples, in which clay minerals are dominant. The sample preparation consists in separating particles from their initial filter, concentrating them by ultracentrifugation and depositing them by piping onto a ceramic tile, in order to induce orientation of clay particles. A semi-quantitative treatment of the data obtained on low-mass samples (1 mg) is carried out according to the method of Chung (1975), using reference intensity factors.

This analytical tool is used to characterise Saharan aerosols continuously collected on Sal Island (Caper-Verde Island) and Barbados (West Indies) during three years (1992-1994). These two sampling-sites allow us to take into account the seasonal variability of Saharan dust transport over the North Atlantic Ocean. Transport towards Sal Island occurs in the low atmospheric levels and is maximum between December and March, whereas, in Barbados, dust concentration reaches its maximum between April and October, owing to a transport at higher altitude.

A study of the most intense dust events highlighted that Saharan dust had a rather homogeneous composition. Particles are mainly composed of illite, kaolinite, quartz and feldspars. This ubiquitous mineral association is sometimes enriched in calcite and palygorskite. Conversely, the illite/kaolinite ratio, which varies as a function of the origin sector of the air masses arriving at Sal in winter, constitutes a discriminant tracer of the Saharan dust source regions.

By combining this mineralogical tracer with infrared satellite images and back air mass trajectories, we identified the Saharan dust sources which contribute to the emission of long-range transported dust over the North Atlantic Ocean:

- from December to March, the active sources are located on a North-Western/South-Eastern axis, from Southern Atlas mountains (Morocco, Algeria) to Southern Adrar des Iforas mountains (Niger). Each of these sources is characterised by a distinct illite/kaolinite ratio, ranged between 2.4 and 0.1.

-from April to October, active sources are located on an Eastern/Western axis, between North-Eastern Egypt and Algeria. These sources are marked off by similar amounts of illite and kaolinite, and by the presence of palygorskite and calcite for some of them.

Moreover, the mineralogical characteristics (illite/kaolinite ratios) of the different sources show a marked latitudinal, but also longitudinal, gradient. Indeed, illite/kaolinite ratios decrease from North to South and from West to East.

Finally, this work allows us to complete the previous knowledge about Saharan sources and clearly shows that clayey associations could be considered as a good tracer of terrigenous aerosols sources.

*Key-words:* Sahara, desert aerosols, sources, mineralogical analysis, X-ray diffractometry, mineralogical tracer, infrared satellite images, air mass trajectories.