

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

THESE

présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat à l'Université Paris VII

Spécialité: CHIMIE DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE
et Physique de l'Environnement

par

Alexandra SOFIKITIS

Source et évolution des formes redox du fer en phase aqueuse atmosphérique

Soutenue le Mai 2004 devant la commission d'examen composée de:

	<i>Président du Jury</i>
Nadine Chaumerliac	<i>Rapporteur</i>
Lei Chou	<i>Rapporteur</i>
	<i>Examineur</i>
	<i>Examineur</i>
Jean-Louis Colin	<i>Directeur de thèse</i>

RESUME

Le fer atmosphérique dissous est un élément important pour divers processus environnementaux, comme la chimie aqueuse atmosphérique où il est impliqué dans de nombreuses réactions redox, et la biogéochimie où il conditionne la croissance du phytoplancton marin.

La seule source de fer dans le nuage est la dissolution des aérosols. Son état redox Fe(II)/Fe(III) au sein des particules puis dans la phase aqueuse est déterminant pour estimer ses effets. L'objectif de cette étude a donc été d'identifier et de comparer les principaux facteurs (composition de la phase aqueuse, nature de la particule...) intervenant sur la distribution Fe(II)/Fe(III) en phase aqueuse atmosphérique.

Après avoir optimisé une méthode de séparation et d'analyse du Fe(II)/Fe(III) en phase aqueuse, j'ai utilisé cette technique afin de savoir sous quelle forme le fer se solubilise, puis comment le rapport Fe(II)/Fe(III) va évoluer au sein de la phase aqueuse. J'ai donc organisé mes expériences en 2 étapes.

Dans un premier temps, des expériences en réacteur de dissolution ont été réalisées sur différentes particules riches en fer, et communément rencontrées dans des aérosols désertiques. Ces expériences m'ont permis de déterminer la fraction soluble en fer total libéré par chacun de ces matériaux ainsi que le rapport Fe(II)/Fe(III) qui nous intéresse particulièrement. On observe que le Fe(II) se dissout généralement plus vite que le Fe(III) et ce d'autant plus vite qu'il est issu d'un minéral à composante majoritairement ferreuse.

Dans un deuxième temps, j'ai développé un réacteur photochimique homogène permettant de maîtriser les conditions d'irradiation et les paramètres du milieu réactif. Il a alors été montré que la forme redox du fer va être conditionnée par différentes réactions, notamment avec le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Ces réactions, par exemple, la photo-réduction de Fe(III) en Fe(II) ainsi que la réaction de Fenton, paraissent constituer une source importante de production de radicaux OH.

Pour tester ces résultats de laboratoire, la méthode de séparation a également été mise en oeuvre lors de mesures de terrain sur un nuage orographique et sur de la neige de surface au Puy de Dôme. Les rapports Fe(II)/Fe(III) ont ainsi été déterminés dans ces milieux, caractérisés par ailleurs par la mesure du pH et l'analyse complète des espèces ioniques majeures de la phase aqueuse. Ces mesures ont montré que le Fe(II) est majoritaire, ce qui confirme nos résultats de laboratoire.

Finalement, l'ensemble de ces résultats a montré que le cycle du fer est extrêmement dépendant des différents paramètres environnementaux tels que la composition de la phase aqueuse, le pH, la nature de la phase solide ainsi que l'énergie lumineuse.

Un des problèmes principaux des modèles est d'initialiser les concentrations en métaux de transition. Ces résultats sont donc directement utilisables pour contraindre les modèles de chimie aqueuse troposphérique, ainsi que les modèles de biogéochimie marine.

Table des matières

INTRODUCTION :	7
CHAPITRE 1: CONTEXTE GÉNÉRAL DE L'ÉTUDE.....	11
1.Observations : Concentrations en fer dissous:.....	11
2.Dissolution du fer	15
2.1.Généralités.....	15
2.2.Influence de la nature de la phase solide.....	16
2.3.Influence du pH:	17
2.4.Influence des facteurs journaliers ou saisonniers.....	20
2.5.Cinétique de dissolution.....	20
2.6.Bilan.....	26
3.Chimie du fer en phase aqueuse atmosphérique.....	27
3.1.Rappels.....	27
3.2.Etude d'un cas simple :	28
3.3.Mesure de la distribution Fe(II)/Fe(III) dans les eaux atmosphériques.....	29
3.4.Ligands atmosphériques :	31
4.Cinétique.....	32
4.1.Influence de la Photochimie et des oxydants:.....	32
4.2.Influence d'autres métaux de transition :	35
5.Schéma d'étude.....	35
CHAPITRE 2 MISE EN ŒUVRE EXPÉRIMENTALE.....	39
1.Principe et intérêt de la méthode de séparation du Fe(II)/Fe(III).....	39
2.Amélioration de la méthode à concentration élevée.....	42
2.1.Description du protocole de séparation des espèces Fe (II) et Fe (III).....	42
2.2.Amélioration du protocole : optimisation de la rétention de la ferrozine	45
i. Les ions divalents.....	51
ii. Les complexants du Fe(II).....	51
3.Adaptation du protocole aux ultra-traces : Etude à faibles concentrations (10⁻⁸ M).....	52
3.1.Salle blanche :	52
3.2.Le dosage des espèces Fe (II) et Fe (III): La spectrométrie d'absorption atomique à four graphite (G.F.A.A.S)	
.....	54

i. Elimination du méthanol :	57
ii. Utilisation de l'ICP-AES (Inductive Coupled Plasma-Atomique Emission Spectrometry) :	58
iii. Optimisation du programme thermique de la spectroscopie atomique à four graphite :	61
3.3. Qualification pour l'analyse de Fe(II)/Fe(III) en phase aqueuse atmosphérique.....	63
i. Test du protocole avec un « étalon 0 ppb » :	64
ii. Décontamination de la résine Sep Pak :	66
4. Conclusion :	71

CHAPITRE 3 : FACTEURS INFLUENÇANT LA DISSOLUTION DU FER EN PHASE AQUEUSE ATMOSPHERIQUE.....73

1. Montage expérimental :	73
1.1. Protocole opératoire.....	74
1.2. Choix de la phase solide.....	75
1.1. Description des phases solides :	76
. Oxy-hydroxydes ferriques :	76
. Vermiculite :	78
. Les loess du Cap Vert (LCV): Particules proches d'un aérosol désertique réel.....	80
2. Dissolution du fer: expérience en réacteur hétérogène.....	82
3. Résultats sur la spéciation du fer:	84
3.1. Rôle de la spéciation particulière:.....	84
3.2. Influence du pH sur la spéciation lors d'expérience de dissolution	92
Conclusion sur les facteurs influençant la dissolution du fer :	104

CHAPITRE 4 CHIMIE DU FER EN PHASE AQUEUSE ATMOSPHERIQUE.....105

1. Expériences de chimie homogène :	105
1.1. Montage du réacteur photochimique fermé.....	105
1.2. Protocole opératoire.....	107
1.3. Influence des oxydants et de la lumière:.....	111
2. Conclusion :	116

CHAPITRE 5 EXPERIENCES DE TERRAIN FAITES AU PUY DE DÔME.....119

1. Site de prélèvement :	119
2. Matériel et méthodes.....	120
3. Procédure d'échantillonnage.....	121
4. Campagnes de prélèvement :	122

4.1.Description.....	122
4.2.Traitement analytique des échantillons :.....	124
i. NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ et NH ₄ ⁺ :.....	126
ii. K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ :.....	127
iii. Cl ⁻ :.....	128
iv. Fer total :.....	129
v. Spéciation du fer.....	130
vi. pH :.....	132
vii. H ₂ O ₂ :.....	134
viii. Effet de l'énergie lumineuse :.....	136
5.Finalement :.....	136
CONCLUSION.....	137
BIBLIOGRAPHIE.....	141
ANNEXE 1 :.....	151
ANNEXE 2:.....	152
C = KAT + CONSTANTE.....	154
C=K'T.....	154
ANNEXE 3.....	158
ANNEXE 4.....	162
ANNEXE 5.....	164
ANNEXE 6 :.....	165
ANNEXE 7.....	166
ANNEXE 8:.....	173
ANNEXE 9.....	175
ANNEXE 10 :.....	182
ANNEXE ARTICLES :.....	186
TABLE DES FIGURES.....	187
TABLE DES TABLEAUX :.....	191

Introduction :

La libération en phase aqueuse de métaux de transition inclus dans des particules d'origine naturelle ou anthropique influence de nombreux processus de la chimie atmosphérique (Graedel, 1986). Des études visant à comprendre l'impact de ces métaux sur l'atmosphère ont mis en avant l'importance du fer, tant pour la chimie de la phase aqueuse que gazeuse.

A l'échelle globale, selon Martin & Fitzwater (1988), Martin & Gordon (1988), Brand et al., (1983), Martin et al. (1994) et Coal et al. (1996) de faibles concentrations en fer en surface de certaines régions océanique éloignées des continents dites « HNLC » (high nitrat low chlorophyll) seraient le facteur limitant de la croissance du phytoplancton. La plupart des microorganismes assimile les nutriments (N, P, Si...) sous forme dissoute. A l'instar de l'azote, élément majeur pour le développement de l'activité biologique, le fer est indispensables au développement de la chaîne alimentaire océanique et participent aux étapes clés du métabolisme. Malgré ce rôle déterminant du fer, les premiers travaux sur la biodisponibilité du fer dans les eaux marines ne datent que des années 90. Même si une limitation de la production marine par le fer avait été suggérée dès 1931 (Gran, 1931), les méthodes de « collecte-analyse » n'étaient pas assez élaborées pour doser correctement cet élément en traces, le problème majeur étant la contamination des échantillons empêchant d'obtenir des résultats reproductibles. Ce n'est qu'à partir des années 80, lorsque les méthodes d'échantillonnage, de prélèvement et d'analyse furent plus adaptées, que les premières expériences prouvant le rôle essentiel du fer apparurent : Des expériences d'incubation ont permis alors de vérifier l'importance du fer dans les régions HNLC. Martin et al. (1989,1991) et De Baar et al., 1999 dans les océans subarctique et Pacifique équatorial, et Martin et al., (1990) et Buma et al., (1991) dans l'Océan Sud ont montré que l'addition de quelques nanomoles de fer à ces eaux pouvaient stimuler la croissance du phytoplancton. L'addition de fer d'après Price et al. (1991) augmente l'utilisation du nitrate par les microorganismes, et d'après Green et al. (1994) améliore la photosynthèse.

Aux pH rencontrés dans les eaux marines ($\text{pH} > 7$), le Fe(III) est très peu soluble sous sa forme libre mais se complexe assez facilement. Sachant que seule la fraction soluble est « consommable » par le phytoplancton (Davis, 1990 ; Rich & Morel, 1990,1991), c'est donc sa forme chimique et sa spéciation qui va déterminer le rôle du fer. Il apparaît cependant que le taux de croissance des microorganismes est proportionnel à la concentration de la forme libre, c'est à dire dissoute et non complexée par des ligands forts (Anderson & Morel, 1982). Les mesures de Rue & Bruland (1995,1997) indiquent qu'en surface d'eau de mer seul 0.1 pmol/L de Fe (III) était présente

ous forme dissoute alors que les cultures en laboratoire montrent que cette concentration est trop faible pour supporter la croissance du phytoplancton. Forec est donc de supposer que le Fe(II) va devoir jouer un rôle primordial. Il semble que la présence de ligands organiques ou encore une irradiation photonique permettent le développement d'organismes lorsque le fer est présent sous la forme d'oxydes ou d'hydroxyde (Sunda & Huntsman, 1995 ; Rue & Bruland, 1997). Mais là encore, il est supposé que le Fe(III) qui se dissout se retrouve alors en phase aqueuse sous sa forme réduite. Il est donc nécessaire de pouvoir quantifier les facteurs influençant la concentration en Fe(II) dans les eaux marines.

Cet apport du fer vers les océans peut se faire de 2 façons différentes :

- ✓ par dissolution dans les fonds océanique et remontée en surface par upwelling
- ✓ par déposition directe de fer atmosphérique sous forme d'aérosols ou de pluies.

Il a été estimé par Duce (1986) et par Martin & Gordon (1988) que la déposition de fer atmosphérique pouvait représenter 95% du fer total disponible dans certaines zones de la mer de Sargasses, ainsi que dans la Gyre du Pacifique Nord.

Pour mieux comprendre l'influence de ce dépôt atmosphérique, il faut savoir sous quelle forme se trouve le métal en phase aqueuse atmosphérique.

La phase aqueuse atmosphérique peut se présenter sous différentes formes : brouillards, nuages, ou pluies. La formation d'un nuage est la conséquence d'un ensemble de processus susceptibles de déclencher la condensation de l'eau sur un petit volume dV dans l'atmosphère. La condensation de cette vapeur d'eau peut être provoquée suivant plusieurs phénomènes, par un refroidissement de la masse d'air : isobare, par détente adiabatique, par turbulence (Monod, 1997), par le dépassement du seuil de saturation.

La présence de supports solides est tout aussi nécessaire pour la formation d'un nuage. Ces particules pourront servir de « noyaux de condensation » en fonction de leur composition et de leur taille avec un diamètre compris en général entre 0.5 et $2\mu\text{m}$. Les micro-gouttelettes nuageuses ont alors des diamètres de l'ordre de 1 à $20\mu\text{m}$. La taille de ces gouttelettes peut continuer à augmenter (0.5 à 2 mm). Devenues plus grosses (par transfert de vapeur d'eau : Bergeron 1933 ; ou par coalescence), elles vont précipiter sous l'effet de la pesanteur. Dans un nuage où les températures sont inférieures à -10°C , des cristaux de glace peuvent apparaître, de l'eau solide et de l'eau liquide coexistent : on parlera alors d'un nuage mixte. Le temps de vie d'un nuage est estimé à quelques heures. Il est important de se rappeler qu'un aérosol pouvant être activé comme CCN va subir ~ 10 cycles d'évapo-condensation avant de précipiter. En effet, tous les nuages ne sont pas précipitants, et, si l'humidité relative à la base du nuage est inférieure à 100%, alors la goutte d'eau va

partiellement ou complètement se ré-évaporer. Les espèces les plus volatiles sont libérées dans l'atmosphère et les autres re-précipitent à la surface de la phase solide. Cette évaporation implique donc une transformation physique et chimique de l'aérosol, avec des implications sur la composition gazeuse de l'atmosphère.

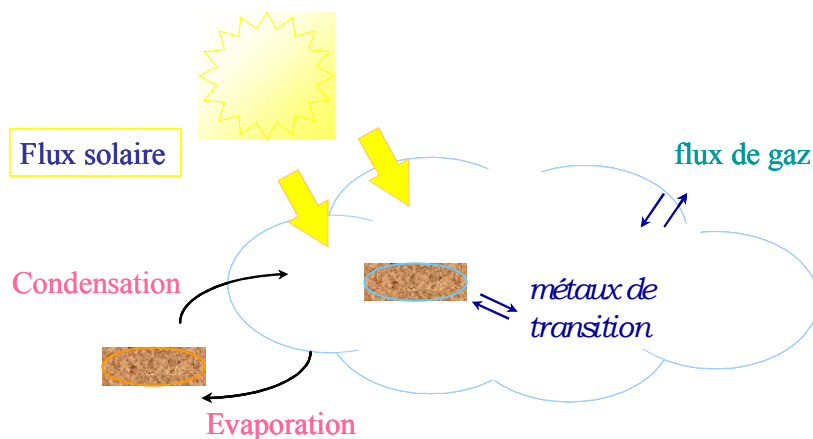


Figure 0-1 : Résumé de la chimie nuageuse

Ces nuages sont le siège de nombreuses réactions entre les particules solides et la goutte d'eau, mais également entre la phase liquide et gazeuse (Figure 0-1). L'étude des mécanismes, permettant de mieux comprendre la production de radicaux OH (et ses dérivés) dans l'atmosphère, ont permis de souligner le rôle de certains éléments de transition. C'est en effet, leur capacité à passer assez facilement d'un état d'oxydation à un autre qui confère à ces éléments de transition des propriétés catalytiques vis à vis de réactions d'oxydoréduction. Le Cu, Mn et le Fe ont été identifiés par exemple comme des catalyseur l'oxydation du S(IV) dans la phase aqueuse atmosphérique (annexe1).

La dissolution de l'aérosol dans les gouttelettes nuageuses est la source majeure des métaux traces en phase aqueuse atmosphérique. C'est une étape clé de la chimie atmosphérique. Le fer est le métal trace le plus abondant va pouvoir jouer un rôle très important dans de nombreuses réactions redox. Nous savons en effet que des quantités minimales de fer (FeII/FeIII) en phase aqueuse atmosphérique, peuvent modifier considérablement les chemins réactionnels des processus d'oxydoréduction. La photo-réduction de Fe(III) en Fe(II) ainsi que la réaction de Fenton paraissent constituer une source importante de production de radicaux OH dans les pluies, nuages, et brouillards (Faust & Hoigné, 1990 ; Zepp et al., 1992). Ces réactions de transformation du fer déterminent donc en partie la capacité oxydante de la phase aqueuse atmosphérique. Des informations sur le mécanisme et la cinétique du cycle redox du fer sont nécessaires au développement de modèles de chimie en phase aqueuse. Les travaux expérimentaux s'y consacrant sont encore peu nombreux. Les études sur la solubilité du fer atmosphérique sont encore

contradictoires. Certains supposent que le fer est prédominant sous la forme Fe(III), puisque le Fe(II) est thermodynamiquement instable dans un environnement oxydant tel que l'atmosphère. D'autres montrent qu'au contraire une large partie du fer dans la phase aqueuse atmosphérique se trouve sous sa forme réduite soluble, Fe(II).

Mon travail a ainsi essentiellement consisté à mieux comprendre ce cycle du fer en phase aqueuse atmosphérique, encore très mal connu à ce jour malgré son rôle majeur dans la chimie du nuage.

L'objectif de cette étude a été d'identifier et de comparer les principaux facteurs (composition de la phase aqueuse, nature de la particule...) intervenant sur la distribution Fe(II)/Fe(III) en phase aqueuse atmosphérique.

Dans un premier temps j'ai donc fait le bilan des connaissances établies sur la chimie du fer en général et plus particulièrement sur son comportement en phase aqueuse atmosphérique. Ceci constituera la première partie de ma thèse.

Dans un 2^{ème} temps, il est apparu que la mise au point d'une méthode de séparation Fe(II)/Fe(III) adaptée aux traces était nécessaire pour pouvoir étudier finement la chimie du fer dans le nuage. Dans la deuxième partie, je présenterai donc la mise en œuvre expérimentale de cette méthode qui a nécessité une part importante de ce travail.

Après quoi, des expériences en laboratoires et des mesures de terrain ont pu être réalisées.

Les troisième et quatrième chapitres réuniront les principaux résultats obtenus lors des expériences de chimie hétérogène particule/eau d'une part (3^{ème}) et durant des expériences en chimie aqueuse homogène d'autre part (4^{ème}). Ces résultats me permettront de mettre en évidence les principaux facteurs d'influence jouant sur la chimie du fer.

Le dernier chapitre de la thèse sera consacré à l'exploitation de résultats obtenus lors d'une campagne préliminaire de mesures de terrain au sommet du Puy de Dôme.

Chapitre 1 : Contexte général de l'étude.

Avant d'examiner la distribution des différents états redox du fer dans les eaux atmosphériques, il est tout d'abord important de comprendre comment le fer se retrouve sous forme dissoute en phase aqueuse et comment il va y évoluer. Pour cela, je me suis penchée sur la littérature déjà existante afin de faire le bilan des facteurs qui conditionnent les concentrations de Fe(II) et (III) dans l'eau atmosphérique. Malheureusement, peu de données sont disponibles sur la spéciation du fer. C'est pourquoi, j'ai tout d'abord essayé de résumer tout ce qui est connu dans la littérature sur le fer total dissous, en me rattachant plus particulièrement aux processus de dissolution d'aérosols qui sont à l'origine de la présence de fer en phase aqueuse atmosphérique. J'ai ensuite fait le bilan des processus gouvernant l'état redox du fer en fonction des différentes conditions rencontrées en phase aqueuse atmosphérique. Finalement, la discussion sur les travaux déjà existants m'a permis de dégager des hypothèses qui peuvent expliquer la distribution du Fe(II) et (III) dans une goutte d'eau atmosphérique. Je détaillerai alors la stratégie utilisée pour vérifier ces hypothèses par mes travaux expérimentaux.

1.Observations : Concentrations en fer dissous:

Du fait de son rôle sur la chimie atmosphérique et sur la productivité marine, les concentrations en fer dissous ont été souvent mesurées soit en conditions réelles lors de campagnes de terrain soit en conditions simulées lors d'expériences de laboratoire. Dans les campagnes de terrain, la diversité des conditions d'études permet de décrire le comportement du fer dissous sur de nombreux paramètres tels que le pH, les conditions d'ensoleillement, la taille et l'origine des particules et pour chacun d'entre eux sur une grande amplitude. Par contre, les résultats sont difficilement comparables car plusieurs paramètres diffèrent d'un événement à un autre. Outre les études sur les concentrations de fer en phase aqueuse (Tableau 1-1), plusieurs travaux se sont aussi intéressés à sa solubilité¹ (Tableau 1-2).

¹ La notion de solubilité employée ici est à ne pas confondre avec celle usuellement utilisée en chimie pour désigner la quantité maximale de phase solide que l'on peut dissoudre. Dans le cas des aérosols atmosphériques, plusieurs formes solides coexistent dans une même particule, ainsi la précipitation ne se fait pas avec la phase solide initiale mais avec les phases qui sont le plus facilement précipitables compte tenu de espèces dissoutes dans la goutte. En pratique, dans cette chimie atmosphérique multiphasique, ni la nature du solide qui se dissout, ni la phase précipitante limitante pouvant en résulter ne sont connues. On définit, dans ce cas, la « solubilité cinétique relative » en % de la quantité de l'élément M soluble sur la quantité totale de M (dissous et particulaire) :

$$\text{Solubilité cinétique relative \%} = 100 * M_{\text{dissous}} / (M_{\text{dissous}} + M_{\text{particulaire}})$$

Dans la littérature, certains résultats peuvent être donnés en solubilité absolue :

$$\text{Solubilité absolue \%} = 100 * (X_{\text{soluble}} / \text{masse totale particulaire})$$

	Site	[Fe] total	Références
Pluie	Marin	$1.5 \cdot 10^2 - 1.1 \cdot 10^3 \text{ nM}$	Helmers & Schrems, 1995
	Côtier	$80 - 3.3 \cdot 10^2 \text{ nM}$	Zhuang et al., 1995
	Côtier	$13 - 1.4 \cdot 10^3 \text{ nM}$	Kieber et al., 2001
	marin	$38 - 2.3 \cdot 10^2 \text{ nM}$	Jickells et al., 1984
	Marin	$53 - 6.1 \cdot 10^2 \text{ nM}$	Church et al, 1984, 1990a,b
	Côtier, marin et continental	$77 - 6.4 \cdot 10^2 \text{ nM}$	Kieber et al., 2001b
	Côtier	$3.9 \cdot 10^2 - 3.0 \cdot 10^4 \text{ nM}$	Losno, 1989
		$9.1 \cdot 10^2 \text{ nM}$	Jaffrezo, 1987
	rural	$9.3 \cdot 10^2 \text{ nM}$	Ross, 1987
	polaire	61 nM	Boutron et al., 1984
	urbain	$0.77 \cdot 10^4 - 7.4 \cdot 10^5 \text{ nM}$	Manoj et al., 2002
	Côtier	$1.4 \cdot 10^2 \text{ nM}$	Lim et al., 1991
	marin	7-60 nM	Arimoto et al, 1987, 1990
	Proche centres urbains	DL- 10^3 nM	Ozsoy & Cemal Saydam, 2001
	Urbain	$3.5 \cdot 10^4 \text{ nM}$ (nonfilt) $1.2 \cdot 10^4 \text{ nM}$ (filt)	Hoffman et al, 1991
	rural	$2.43 \cdot 10^4 \text{ nM}$ (nonflit) $1.65 \cdot 10^4 \text{ nM}$ (filt)	
	marine	2.5-3 nM	Hanson et al., 2001
Nuage	Rural	$7 \cdot 10^2 - 2.4 \cdot 10^4 \text{ nM}$	Sedlak et al., 1997
	Urbain	<DL- $6.9 \cdot 10^3 \text{ nM}$	Siefert et al., 1998
	Proche urbain	$1.1 \cdot 10^2 - 5.8 \cdot 10^2$	Deutsch et al., 2001
	Côtier et continental	<DL- $2.6 \cdot 10^4 \text{ nM}$	Erel et al., 1993
	urbain	$1.2 \cdot 10^3 \text{ nM}$	Arakaki & Faust, 1998
	Volcanique	$2 - 6.4 \cdot 10^3 \text{ nM}$	Benitez-Nelson et al., 2003
	Montagneux	$3.02 \cdot 10^4 - 3.00 \cdot 10^5$	Cini et al., 2002
brouillard	urbain	$1.33 \cdot 10^4 - 6.47 \cdot 10^5 \text{ nM}$	Millet et al., 1995
	Urbain	$6.0 \cdot 10^2 - 3.04 \cdot 10^5 \text{ nM}$	Millet et al., 1996
	urbain	$5 \cdot 10^4 - 2.0 \cdot 10^5 \text{ nM}$	Behra & Sigg, 1990
	urbain	$8 \cdot 10^3 \text{ nM}$	Fuzzi et al., 1991
		$6.0 \cdot 10^4 \text{ nM}$	Jacob et al., 1985
		$2.0 \cdot 10^4 \text{ nM}$	Jacob, 1986

Tableau 1-1 : Mesures de fer en phase aqueuse atmosphérique

Solubilité (%)	Références
16.8	Colin et al., 1990
10-60	Laj et al., 1997
3-98	Millet et al., 1995
1-18	Chester et al., 1993
12-23	Zhuang et al., 1992
<0.1%-36.1	Losno, 1989
<5.0%-49%	Le Bris, 1993

Tableau 1-2: Mesures de solubilité du fer trouvées dans la littérature

Comme cela a déjà été mis en évidence sur les concentrations en espèces dissoutes, il apparaît que les concentrations de fer obtenues dans les gouttes de pluie sont bien inférieures à celles mesurées dans les gouttes nuageuses. On définit une goutte de pluie comme une goutte d'eau ayant un diamètre supérieur à 100 μ m. En dessous de ce diamètre, la goutte est dite non précipitante, il s'agit alors d'un nuage. Certains auteurs (Zhuang et al., 1995 ; Millet et al., 1995) considèrent que cette différence de taille de goutte entraîne un facteur de dilution. Les gouttes nuageuses contenant moins d'eau, auront ainsi des concentrations plus élevées. La même remarque peut être faite entre le brouillard et le nuage. Toutefois, le Tableau 1-1 montre qu'il existe également une hétérogénéité de plusieurs ordres de grandeur au sein d'un même type d'eau.

Un des processus principal qui définit la quantité de fer dans la phase aqueuse atmosphérique est la dissolution des particules d'aérosol incorporées dans la goutte. On peut donc essayer de voir quels sont les paramètres qui vont jouer sur la dissolution au niveau atmosphérique.

Pour cela, outre les études de terrain, je vais également m'appuyer sur des expériences de simulation faites en laboratoire qui ont l'avantage de pouvoir fixer les conditions d'étude. Ces études sont résumées dans le Tableau 0-3.

Peu d'études ont été réalisées dans les conditions atmosphériques. J'ai dû, par conséquent, me référer à des études conduites par des géochimistes portant sur des mesures de dissolution des minéraux par les eaux de surface et qui se font donc sur des échelles de temps très longues (plusieurs heures) en comparaison de la durée de vie des nuages (1h environ). Cependant, même s'il est difficile de comparer l'effet des paramètres à ces différentes échelles, il nous a cependant été possible de dégager certains comportements qui peuvent aider à l'interprétation des résultats obtenus. Il est également donné dans ce tableau, certaines références concernant d'autres minéraux que ceux contenant du fer, afin là encore de tenter de mieux cerner les facteurs influençant les mécanismes de dissolution. On notera que la "concentration élémentaire totale" est mesurée par des méthodes analytiques d'analyse élémentaire globale alors que la "spéciation des éléments" donnant les différents degrés d'oxydation et les différentes associations chimiques sous lesquelles chaque élément se répartit, est obtenue par des méthodes spécifiques.

	Références	Phase solide	Fer	Spéciation	hv	Li	pH	t	S	autre
(hydro)oxyde de fer	Gout et al., 1979	H.	++							
	Waite & Morel, 1984	G.	++	++	+	++	+	60-300mn		HCl Seawater
	Bruno et al., 1992	G/H	++							
	Sulzberger et al., 1995	H./G./L.	++		+	+		300-800min		
	Pehkonen et al., 1995	H./G./L./F.	++	++	+	++		1400min		
	Lefebvre-Drouet & Rousseau, 1995	G./H./F.	++	++		++		60sem.		HCl
	Panias et al., 1996	H.	++			+	+	50h		T/Fe ^{II}
	Kraemer & Hering, 1997	H.	++	++		++		4h		
	Xie & Dunlop, 1998	G./H/F	++					200h		HCl
	Bruno & Duro, 2000	H./G.	++							
	Samson & Eggleston, 2000	H.	++	++				28J.		HCl / Fe
	Duckworth & Martin, 2001	H.	++							Fe(II)
	Jeon et al., 2001	H.	++				+			
	Larsen & Postma, 2001	H./G.	++			+				Al.
	Suter et al., 1991	G./F./L	++			+	+			Type Ac.
	Houben, 2003	G.	++			+	+	15000min		
	Holmen & Casey, 1996	G.	++				+		+	
	Boily et al., 2001	G./H./Autre	++							
	Cama et al., 2000	G./H.	++							+
	Nalovic & Segalen	G./H.	++			+		540-1680min		
Zinder et al., 1986										
	Sulzberger & Laubsher, 1995	L.	++	++	+	+		800min		
Argile à base de fer	Acker & Briker, 1992	B.								
	Kalinowski & Schwed, 1996	B.	++							
	Malström & Banwart, 1997	B.								
	Zysset & Schindler, 1996	M.					++	300h		KCl
Argile	Ganor et al., 1995	K.					+	300h	+	T
	Huertas et al., 1998	K.					+		+	I.
	Huertas et al., 1999	K.					+	450J.		I.
	Chou & Wollast, 1984	A.								
	Wollast & Chou, 1985	A.								
Aérosol modèle	Chester et al. (1993)	aérosol Atm.	+				+			
	Spokes et al., 1994	SA/UA	++				++	180h		
	Desboeufs et al., 1999	L./UA/FA	++				++	2h		Type d'acide
	Desboeufs, 2001	FA	++							
	Desboeufs et al., 2003	aérosol	++							
	Hoffmann et al., 1997	Atm.	+	+						

Tableau 1-3 : Facteurs étudiés influençant la dissolution du fer : Li :ligand ; S : Surface ; t durée de l'expérience avec G :Goethite ; H : Hématite ; F : Ferrihydrite ; L : Lepidocrocite ; B : Biotite ; M : Montmorillonite ; K : Kaolinite ; A : Albite ; SA : Saharian Aérosols ; UA :Urban Aérosol ; LCV : Loess du Cap Vert ; sur fond ombré les expériences réalisées avec des aérosols et/ou des aérosols modèles.

Au vu de ce tableau, on peut remarquer que s'il existe déjà quelques études sur la dissolution du fer en laboratoire, en revanche il n'y en a pratiquement pas sur la spéciation qui en résulte. Ces rares études ont été, pour la majorité d'entre elles, réalisées dans les 10 dernières années et mettent en évidence une chimie complexe dont on sait peu de choses. Toutefois, la comparaison de ces diverses expériences confirme les hypothèses faites à l'issue de l'étude des mesures de terrain ; une influence certainement très forte de la composition chimique de la phase aqueuse, de la nature de la phase solide et de la présence ou non d'énergie lumineuse sur le cycle du fer. Ces différents paramètres seront donc vus plus en détail dans la suite de ce chapitre.

Lors de ces mesures expérimentales de laboratoire, certains auteurs se sont plus particulièrement intéressés à la solubilité du fer (Tableau 1-4).

Solubilité (%)	Références
1-18	Chester et al., 1993
2	Hoffmann et al., 1997
0.3-12	Spokes et al., 1994
0.05-1.25	Williams et al., 1988
6.1-10.6	Zhu et al., 1993
3.45-12.08	Zhu et al., 1997
12-23	Zhuang et al., 1992
10	Moore et al., 1984
0.04-0.17	Desboeufs, 2001

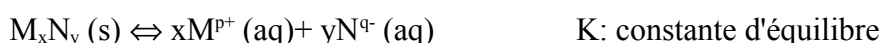
Tableau 1-4: Mesures de solubilité du fer mesurées lors d'expériences en laboratoire

Cette solubilité a été trouvée en général assez faible (<20%) à contrario des mesures de terrain, où elle pouvait atteindre jusqu'à 98%. Ceci montre bien que les facteurs précédemment envisagés peuvent tous fortement jouer sur les résultats obtenus.

2.Dissolution du fer

2.1.Généralités

La réaction de dissolution correspond à l'équilibre suivant :



Avec le plus souvent $p=y$ et $q=x$.

On voit que la dissolution entraîne une libération d'ions en phase aqueuse. La charge ionique des espèces dissoutes est dépendante de l'état redox sous lequel ces espèces sont initialement présentes dans la matrice solide. Dans le cas du fer qui nous intéresse, on pourra distinguer les phases solides ferreuses, c'est-à-dire pour lesquelles le fer est sous forme fer (II), par exemple certaines argiles, des phases solides ferriques où le fer est sous sa forme oxydée (III), comme les hydroxydes ferriques. Les concentrations en espèces dissoutes sont contrôlées par la loi d'action de masse qui s'exprime ainsi :

$$K = (a_{M^{p+}})^x \cdot (a_{N^{q-}})^y$$

$a_{M^{p+}}$ et $a_{N^{q-}}$ représentant les activités des espèces considérées. Ces activités sont le produit des concentrations de M et N et des coefficients d'activité γ , termes correctifs rendant compte des interactions électrostatiques entre ions et dépendant de la force ionique I du milieu. K est caractéristique du solide considéré et ne dépend que de la température. Par conséquent, la nature de la phase solide, la force ionique, la température et la concentration de N^{q-} seront des paramètres susceptibles d'exercer une influence sur la distribution particulière/dissous de M^{p+} .

2.2. Influence de la nature de la phase solide

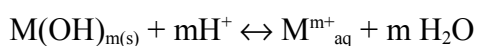
La dépendance de la nature de la phase solide a pu être relevée dans plusieurs cas de mesures de terrain. On observe typiquement des concentrations en métaux dissous plus importantes pour des événements nuageux ou pluvieux correspondant à des masses d'air d'origine anthropique et à l'inverse plus faibles pour ceux correspondant à une origine crustale (Gatz et al., 1984; Guieu et al., 1997; Herut et al., 2001; Sandroni and Migon, 2002). Dans le cas particulier du fer, le même type de comportement a été retrouvé (Erel et al., 1993; Kieber et al., 2001). Ces observations s'expliquent par des solubilités supérieures des métaux dans les aérosols anthropiques (Colin et al., 1990; Lim et al., 1994). Spokes et al. (1994) ont comparé la solubilité d'aérosols urbains à celle d'aérosols désertiques et confirment l'hypothèse selon laquelle la solubilité des particules anthropiques est plus grande que celles d'origine crustale. Chester et al. (1993) ont tenté d'expliquer cette influence de la nature de la phase solide. Ils ont considéré que le type de liaison reliant les éléments entre eux pouvait jouer un rôle primordial. Selon eux, plus les éléments sont fortement liés moins la particule sera soluble. Plus particulièrement pour le fer, Desboeufs et al. (2004) montrent que ce n'est pas l'origine des particules qui est le facteur déterminant sur la solubilité du fer mais la forme minéralogique sous laquelle il est inclus. D'après Zhuang 1992, le fer peut se trouver sous différentes formes dans les particules minérales ; il peut soit être inclus dans la phase aluminosilicatée (argile, feldspath), soit se trouver sous forme d'(hydr)oxydes (goethite, hématite), ou bien encore apparaître sous forme d'impuretés. Les particules anthropiques libèrent en général plus de

fer, car il s'y trouve sous forme d'impuretés facilement solubilisables (Desboeufs et al., 2004). Selon Deutsch et al. (2001), la concentration en fer non anthropique des échantillons nuageux est, en réalité, limitée par la faible solubilité de l'hématite et de la goethite, qui sont les deux minéraux contenant du fer les plus couramment rencontrés dans les aérosols atmosphériques. De son côté, Zhu (1992), appuie cette idée en rappelant qu'il existe un rapport de 10^5 entre la solubilité d'hydroxydes ferriques et l'hématite (cf. tableau de constante de « solubilité »). Selon Gatz et al. (1984), l'aluminium donne une bonne estimation de la part crustale des phases solides, donc plus la concentration en Al insoluble augmente moins l'aérosol sera soluble.

La difficulté pour estimer les concentrations en fer dissous à partir de son type de liaison provient de ce que les aérosols atmosphériques se présentent plutôt sous forme d'un mélange de différents types d'aérosols (Levin & Ganor, 1996 ; Andreae et al., 1986). D'après Zhuang et al. (1992), la solubilité du fer dans des aérosols terrigènes collectés en zone marine est 5 à 17 fois plus élevée que celle observée dans les loess susceptibles d'en être la source principale. Guieu & Thomas (1996) observent également une augmentation de la solubilité du fer entre l'aérosol source et l'aérosol collecté au-dessus de la zone océanique. Des observations faites dans des zones de mélanges entre des masses d'air terrigènes et anthropiques montrent que les poussières terrigènes sont recouvertes par des sels de sulfate ou de nitrate (Anderson et al., 1996; Busek et al., 1999; Gao et al., 2001). Ainsi, il apparaît que les aérosols accumulent à leur surface une variété de produits oxydés et de sels. Pour expliquer ces mélanges, différents processus de chimie hétérogène ont été avancés, comme le piégeage du SO_2 gazeux à la surface des poussières minérales (Dentener et al., 1996), la collision/coalescence entre des poussières et des aérosols marins ou anthropiques (Mori et al., 1998) ou encore l'oxydation d'espèces gazeuses en phase aqueuse (Levin, 1990). Dans ces sels ou espèces oxydées, le fer est peu lié et a donc une solubilité plus élevée. De plus, selon Slinn (1983), la distribution en taille dépend d'une part de l'origine mais également de la distance parcourue lors de son transport dans l'atmosphère. Ainsi, l'"âge" et l'"histoire" de l'aérosol peuvent être des critères importants pour l'étude de la solubilité du fer et donc de sa spéciation.

2.3. Influence du pH:

Le pH est généralement reconnu comme un paramètre essentiel dans la solubilisation des particules atmosphériques. Par exemple, pour les hydroxydes qui sont des minéraux usuellement rencontrés dans les particules d'aérosol, on peut écrire la réaction de dissolution comme suit :



Dans ce cas, la constante d'équilibre de la dissolution sera reliée au pH de la phase aqueuse selon:

$$K' = [\text{M}^{m+}]/[\text{H}^+]^m$$

Comme nous l'avons vu, les concentrations de fer dans une goutte de nuage sont supérieures à celles trouvées dans une goutte de pluie. Selon Millet et al. (1995) plus une goutte est petite plus son pH sera bas. De même, Falconer & Falconer (1980) trouvent que le pH des eaux nuageuses, peut atteindre des valeurs de l'ordre de 2.2, valeurs beaucoup plus basses que celles rencontrées typiquement dans les eaux de pluie, situées entre 4 et 6 (Losno, 1989; LeBris, 1993; Kieber et al., 2001; Sanusi et al., 1996).

		Fe	pH
Millet et al., 1995	terrain	+	2.27-6.16
Hoffmann et al., 1996 et 2001	terrain	+	
Zhu et al., 1997 et 1992	terrain	+	2-5-8
Zhuang et al., 1984 et 1992	terrain	+	2-4.8
Spokes et al., 1994	Terrain et labo	+	2-7
Williams et al., 1988	labo	+	2.5-5
Moore et al., 1984	labo	-	5.4-8
Bruno & Duro, 2000	labo	+	5.2-7.3
Samson, 2000	labo	+	3-6
Balmer, 1999	labo	+	3-7.5
Houben, 2003	labo	+	0-2
Jeon et al., 2001	labo	+	4.1-6.6
Schwertmann, 1991	labo	+	3-5
Taxiarchou et al., 1997	labo	+	0.4-7.5
Desboeufs, 2001	labo	+	3-5.3
Brimblecombe et Spedding, 1975	labo	+	2-4.5

Tableau 1-5 : Dépendance de la solubilité du fer au pH dans les précipitations ou par expérience de dissolution, avec + signifiant une forte sensibilité au pH et -- une insensibilité au pH.

La dépendance au pH de la solubilité du fer (Tableau 0-5) n'est pas uniforme sur l'ensemble de la gamme des pH observés dans les pluies. Les simulations expérimentales comme les mesures de terrain mettent en évidence que la solubilité du fer dans les aérosols crustaux dépend plus fortement du pH de la phase aqueuse dans la gamme pH 2 et 5.5 (Zhu et al., 1992; Zhuang et al., 1992; Spokes et al., 1994), mais en devient indépendante entre pH 5.5 et 8 (Moore et al., 1984) . Sur la Figure 1-2, Zhuang et al. (1992) a reporté la concentration de fer dissous en fonction du pH de la phase aqueuse, pour des aérosols minéraux.

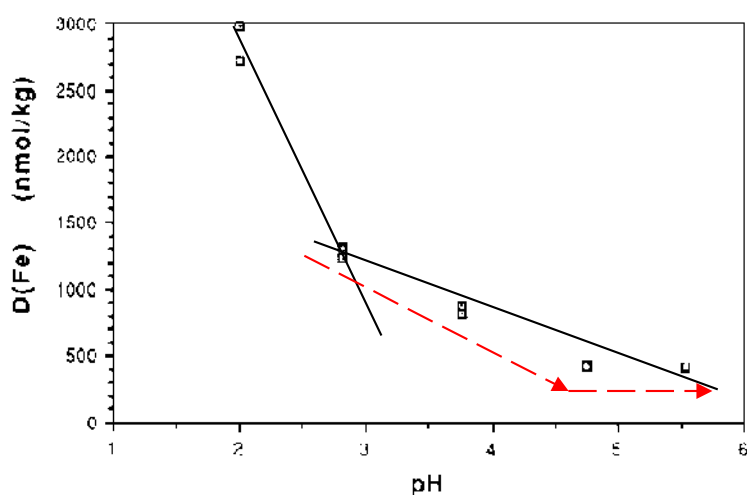


Figure 1-2: fer dissous à partir d'aérosols minéraux en fonction du pH de la phase aqueuse altérante (Zhuang et al., 1992) et --- courbe retracée dans le cadre de ce travail

On peut alors noter que, sur la gamme de pH 2-5.5, la corrélation entre la solubilité absolue du fer et le pH a une pente beaucoup plus marquée entre 2 et 3, qu'entre 3 et 4.7 et qu'il n'existe quasiment plus de différence de solubilité du fer entre pH 4.7 et 5.5. Ces résultats laissent envisager une influence négligeable du pH sur la solubilité du fer d'aérosols crustaux pour des pH supérieurs au pH médian d'une eau atmosphérique, de l'ordre de 4.7 (Li & Aneja, 1992). Cette remarque permet d'expliquer pourquoi Moore et al. (1984) n'avaient pas observé d'influence du pH sur la solubilité, les valeurs de pH étudiées étant toutes supérieures à 5.

Si le milieu n'est pas tamponné (Statham & Chester, 1988 et Desbœufs et al., 2003), la dissolution de l'aérosol peut modifier le pH, et, donc, modifier sa propre solubilité. Il s'avère, par exemple, que l'ajout d'aérosols sahariens ou de loess du Cap Vert entraîne une augmentation du pH (Desbœufs, 2003 ; Spokes, 1994) et inversement l'ajout d'aérosols anthropiques une diminution (Williams, 1988 ; Desbœufs et al., 2003). Ainsi, le pH de la goutte d'eau est gouverné par un équilibre entre les espèces neutralisantes, comme les carbonates provenant de la calcite (CaCO_3) et acidifiantes, comme l'acide sulfurique libéré à partir des particules sulfatées, et dépendra donc directement de la nature des particules incorporées dans la phase aqueuse.

Selon Ozsoy & Cemal-Saydam (2001), un autre paramètre important pour estimer l'effet du pH lors des phénomènes de dissolution est la taille des particules via leur surface spécifique. Zhu et al. (1992) montrent que le pH mesuré des gouttes dépend de la taille des particules incorporées. Les sulfates anthropiques susceptibles de libérer de l'acide sulfurique en phase aqueuse et d'abaisser le pH sont généralement inclus dans la fraction submicronique de l'aérosol. La taille des particules peut donc avoir une influence directe sur la dissolution en conditionnant la surface d'échange, mais

également une influence indirecte par leur origine, les plus fines étant généralement imputables à une origine anthropique.

2.4. Influence des facteurs journaliers ou saisonniers

Dans le cas du fer, les résultats obtenus par Erel et al., 1993, Siefert et al., 1998 et Arakaki & Faust, 1998 sur les mêmes sites de prélèvement et pour des masses d'air de même origine (San Pedro Hill et White Mountain à New York), montrent une grande variabilité. Ainsi, outre les caractères généraux que nous venons de voir qui sont associés à l'origine des particules, la grande hétérogénéité sur les mesures peut être liée à des paramètres extrinsèques aux particules. Il en va ainsi de la saisonnalité. La comparaison de mesures faites par ces mêmes auteurs (Erel et al., 1993 ; Kieber et al., 2001; Siefert et al., 1998), entre l'été et l'hiver, est significative. Ainsi, Siefert et al. (1998), remarquent une nette différence de concentration du fer avec 624 nM en février et 6929 nM en juin, soit une concentration en fer est 10 fois plus forte en été. Willey et al. (2000) trouvent également un facteur 3 entre les mesures réalisées l'hiver et celles d'été, ces dernières étant toujours les plus élevées. L'énergie lumineuse et/ou la température associées à cette saisonnalité peuvent être ainsi des facteurs importants favorisant la dissolution des particules. Les prélèvements de Kieber, et al. (2001) réalisés en Nouvelle Zélande ou à Wilmington, montrent que la concentration en fer est toujours plus élevée aux heures de fort ensoleillement. Ces résultats, semblent confirmer l'hypothèse d'une réelle influence de la lumière sur la dissolution du fer. Les études en laboratoire montrent que la lumière est probablement le principal paramètre qui peut expliquer ces différences jour/nuit et été/hiver. Selon Waite & Morel (1984), une nette influence de la lumière sur la dissolution n'est toutefois observable que pour des pH acides, tels que ceux rencontrés dans la phase aqueuse atmosphérique. Ces expériences permettent d'expliquer les concentrations plus fortes observées sur le terrain, le jour (Tableau 1-6).

	Jour	pH	Nuit	pH
Ozsoy & CemalSaydam, 2001	84nM	6.4	55nM	5.1
Siefert et al., 1998	6989nM	4.6	1792	4.6

Tableau 1-6 : Exemples de mesures de concentration de fer en phase aqueuse de jour et de nuit

2.5. Cinétique de dissolution

Pour comprendre comment jouent les facteurs que nous venons de voir sur la dissolution, il est important de bien connaître les mécanismes qui la contrôlent dans les eaux atmosphériques. Dans ce sens, Spokes et al. (1994) ont montré que la dissolution des aérosols dans les gouttes était régie par la cinétique et non par la thermodynamique, du fait de la brièveté du temps de vie des gouttes et de la vitesse des réactions de dissolution. Ainsi, le temps de contact entre la phase solide et la phase

aqueuse est déterminant pour expliquer les quantités dissoutes dans une goutte. Ce temps de contact implique d'ailleurs la nécessité de filtrer le plus rapidement possible les échantillons d'eaux atmosphériques pour avoir une bonne représentation des concentrations dissoutes. Les techniques de filtration selon les auteurs peuvent être différentes, soit au niveau de la porosité des filtres, soit dans le temps (filtration en-ligne ou différée). Par conséquent, une distinction soluble/particulaire est difficilement comparable si elle ne correspond ni à la même réalité physique, ni au même moment t .

Si on regarde la cinétique de dissolution du fer et d'éléments minéraux à partir de particules atmosphériques, elle semble s'opérer en 2 étapes. Après une étape initiale de très courte durée (10 minutes en moyenne), où la vitesse décroît très rapidement, on peut voir une sorte de régime stationnaire s'installer, où la vitesse devient quasi constante et très faible par rapport à la vitesse initiale. La dissolution apparaît donc être fonction du temps. Zhuang (1990), qui a également remarqué que pratiquement toute la quantité mobilisable en fer était libérée durant ces 10 premières minutes, a montré que ce phénomène ne dépendait pas de la quantité de fer présente dans l'aérosol. Il en a conclu à un phénomène de saturation et donc de reprécipitation d'hydroxyde ferrique dès que son seuil de solubilité étant atteint. Desboeufs et al. (1999) qui travaillent en conditions de sous-saturation, expliquent quant à eux que la dissolution s'opère en deux étapes par un départ préférentiel des éléments qui se trouvent hors des phases cristallisés dans les dix premières minutes (1^{ère} étape), suivi d'une lente dissolution des phases cristallines comme les oxydes ou les aluminosilicates (2nde étape). Ils ont alors montré que ces deux étapes peuvent être considérées comme des cinétiques d'ordre 1, selon:



Seule la fraction soluble de X dans la phase particulaire peut être soumise à cette réaction. Ainsi en supposant que la quantité initiale soluble de X dans le solide est S, on trouve qu'après un temps t, il reste dans le solide (S-D) où D est la quantité de X dissous. Comme la concentration de [X] diminue avec le temps, on a alors,

$$v = \frac{dD}{dt} = k(S-D)$$

Comme au moment de la mise en contact des phases aqueuse et solide, à $t = 0$, la réaction de dissolution n'a pas commencé, on a $D = 0$, d'où on trouve en intégrant:

$$\ln \frac{S}{S-D} = kt \text{ ou encore } (S-D) = S \exp(-kt)$$

La vitesse de dissolution peut alors s'exprimer comme suit et en traçant $\ln v$ en fonction de t, on peut alors déterminer k et S (Figure 1-2).

$$v = kS \exp(-kt) \text{ ou } \ln v = \ln(kS) - kt$$

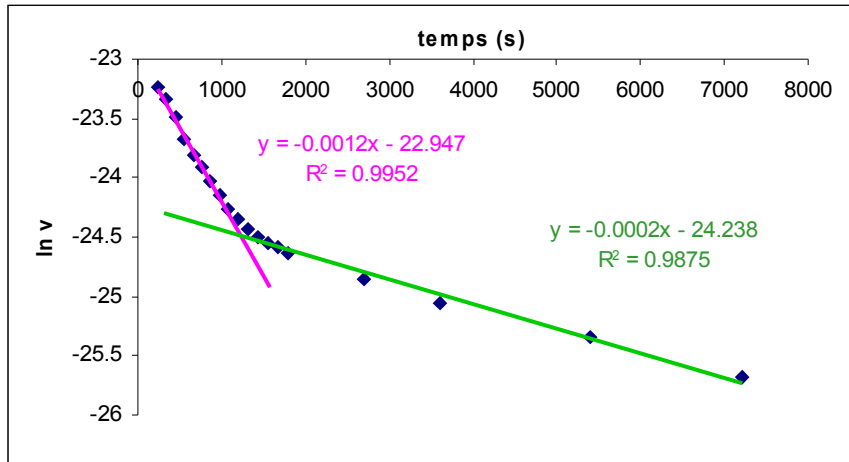


Figure 1-3 : $\ln v$ calculé pour les différents prélèvements d'une réaction de dissolution à pH 4.7 en milieu tamponné dans le cas du fer pour des poussières collectées en Arizona. Les droites représentent les régressions linéaires sur les points calculés et caractérisent donc l'ordre 1.

La Figure 1-3 met en évidence que le fer, comme les autres éléments dissous, présente deux étapes dans sa cinétique de dissolution, assimilables chacune à un premier ordre. Dans ce cas, les pentes des droites diminuent avec l'avancement de la réaction de dissolution, signifiant une cinétique d'ordre 1 initiale plus rapide que la seconde. Les travaux de Desboeufs (2001), mettent en évidence que les valeurs de k de la première comme de la deuxième étape cinétique augmentent quand le pH diminue. En conséquence, on peut penser que les processus reliés à ces étapes sont aussi fonction du pH ou bien encore on peut considérer que la deuxième étape est dépendante de la première cinétique. Cette méthode permet donc de déterminer la dépendance au pH observée lors des mesures sur le terrain ou de laboratoire et d'estimer ainsi les vitesses de dissolution du fer en fonction des conditions du milieu.

Avant le modèle de Desboeufs (2001) sur la dissolution des aérosols minéraux dans les eaux atmosphériques, plusieurs modèles de dissolution (Annexe 2) ont été proposés par les géochimistes pour expliquer la dissolution des minéraux par les eaux de surface. Au vu de ces différents modèles, il semble que l'altération et la dissolution de particules soient contrôlées par des réactions de surface, à l'interface solide/liquide. Les principaux réactifs participant à la dissolution des solides minéraux sont H^+ , OH^- , H_2O ainsi que des ligands comme l'oxalate. Dans le cas des oxydes qui ont été les plus étudiés, la principale réaction de surface est l'accrochage de ces espèces sur des sites polarisés en surface, entraînant un affaiblissement des liaisons entre le métal et l'oxygène (M-O), et par conséquent un accroissement de la vitesse de détachement du métal de la surface. On montre

alors que la dépendance au pH est due au fait que les oxydes de surface en contact avec de l'eau, sont transformés en oxydes hydratés ou en hydroxydes. La charge (qui dépend du pH) de cette surface hydroxylée est la conséquence d'un transfert de protons à la surface. Mais l'interaction entre la surface et ces espèces réactives ne peut être considérée que via des interactions chimiques. L'importance de la surface de coordination et cette dépendance au pH peuvent être quantifiées par la loi d'action de masse. Elles peuvent s'expliquer en considérant l'affinité des sites en surface pour l'ion ou le ligand. Selon le type d'espèces réactives impliquées dans la dissolution, on parlera alors, de dissolution réductive ou non.

– Dissolution non réductive :

Ce type de dissolution est typique du cas de l'action des H^+ et des OH^- et donc de l'effet du pH. Le proton polarise la liaison entre M-O. L'adsorption de H^+ ou d' OH^- à la surface est en général très rapide (Hachiya et al., 1984). Le détachement de l'ion métallique de la surface, alors induit par cette adsorption, est la réaction la plus lente. L'adsorption des H^+ ou des OH^- en surface va être dépendante des charges disponibles en surface. L'effet du pH sur la dissolution sera donc le plus faible quand la surface est électriquement neutre, la valeur de pH correspondant à cette neutralité étant appelée pH_{pzc} (point de zéro charge). C'est donc le pH pour lequel la vitesse de dissolution sera la plus faible. Ainsi, la dépendance au pH du log de la vitesse de dissolution des éléments minéraux à partir de particules d'aérosols est souvent caractérisée par une évolution en forme de U ou de V (Desboeufs, 2001) (Figure 1-4).

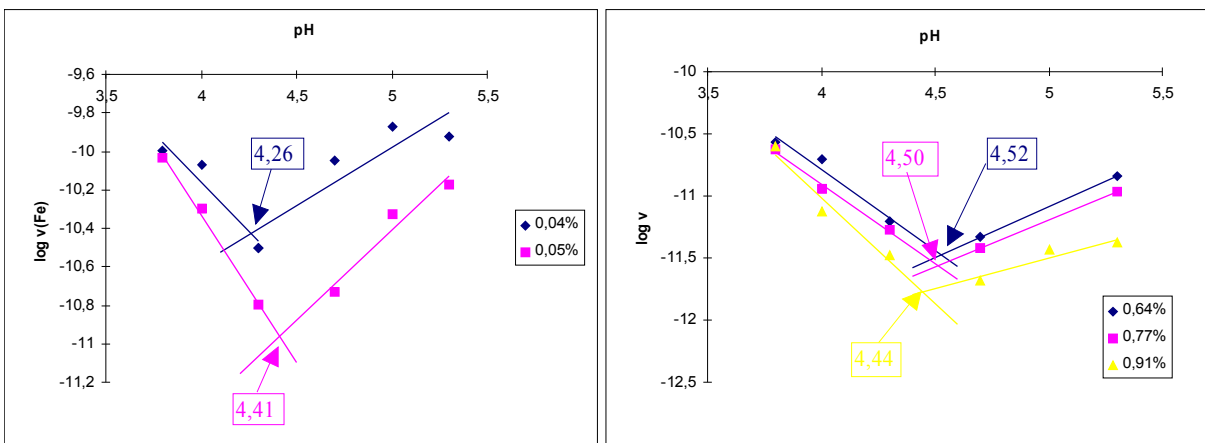


Figure 1-4 : Détermination des valeurs de pH_{pzc} du loess du Cap Vert à partir des courbes de $\log v$ en fonction du pH dans le cas de Fe et Cu à différentes solubilités (Desboeufs, 2001).

Pour certains solides, on a pu déterminer le pH_{pzc} pour un élément donné :

- pour $pH < pH_{pzc}$ on aura alors : $v = k(a_{H^+})^n$
- pour $pH > pH_{pzc}$ on aura alors : $v = k(a_{OH^-})^m$

où : $0 < m$ et $n < 0.5$ (Desboeufs, 2001 ; Stumm & Wollast, 1990), a_{H^+} et a_{OH^-} sont les activités respectives en H^+ et en OH^- . On a alors une vitesse de dissolution totale:

$$v_{tot} = k_{H^+}(a_{H^+})^n + k_{OH^-}(a_{OH^-})^m$$

et où k est une constante de vitesse soit par rapport à H^+ soit par rapport à OH^- .

En traçant $\log v$ en fonction du pH, nous pouvons donc déterminer certains paramètres cinétiques. Il est ainsi possible de déterminer expérimentalement k et n . Comme la dissolution des aérosols se fait en deux étapes, une, correspondant aux phases non cristallines, et une autre, aux phases cristallines, les valeurs du pH_{pzc} , de n et de k seront fonction de l'étape dans laquelle on se place.

S'il y a également présence de ligands dans le milieu, la vitesse de dissolution totale se compose de la somme des vitesses de dissolution induite par le pH (v_{H^+}) et par les ligands (v_L):

$$v_{tot} = v_{H^+} + v_L$$

Remarque:

Dans certaines conditions alcalines, la déprotonation des groupes hydroxyles peut agir comme un ligand et faciliter le détachement du métal central et augmenter la vitesse de dissolution.

- Dissolution réductive

En dehors du pH, plusieurs études ont mis en évidence que la dissolution était fortement dépendante de la présence d'oxydants et de réducteurs en phase aqueuse, on parlera alors de dissolution réductive. Alors que la dissolution par les protons est très faible (pour la goethite $10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ à pH 3), des conditions réductrices comme par exemple avec de l'ascorbate (10^{-3} M), sans lumière, peuvent suffire à doubler la vitesse de dissolution. Simultanément à la protonation, une réduction du métal, via un transfert d'électron, se passe en surface des oxydes et hydroxydes. Le métal réduit, sa sphère de coordination est fragilisée. Si le potentiel redox du système est suffisamment négatif, on aura une dissolution. Pour un potentiel redox fixé, on notera :

$$v_{e,H} = k_{e,H} * a_{H^+}^n$$

où $v_{e,H}$ est la vitesse de dissolution via un transfert d'électron et protonation simultanée.

Selon Zinder et al. (1986) n est alors plus faible que lors de la dissolution non réductive, ce qui signifie qu'en présence de réducteur, l'effet du pH sera plus faible. Par contre, la vitesse est augmentée du fait d'un k_{e,H^+} plus grand que k_{H^+} .

De même que pour les dissolutions non réductives, des ligands comme l'oxalate augmentent la dissolution réductive. La réaction du Fe(III) d'(hydr)oxyde de fer avec l'oxalate forme un complexe $\equiv\text{Fe}-\text{C}_2\text{O}_4^-$ en surface de l'(hydr)oxyde et fragilise la liaison du fer dans le réseau cristallin. Ainsi, via une étape de protonation, le complexe peut se détacher et libérer le Fe(III) en solution. S'il

s'ajoute à ces processus la présence de réducteurs dans le milieu, le détachement du complexe sera accéléré et le fer libéré se retrouvera sous forme Fe(II). Pour un potentiel redox donné, on a alors le mécanisme de dissolution réductive en présence de ligand qui répond à la loi de vitesse suivante:

$$V_{e,L} = k_{e,L} a_L a_{H^+}$$

Où a_L est l'activité en ligand et $v_{e,L}$ la vitesse de dissolution dans ces conditions réductives avec ligands et protons.

Selon, Cheah & Sposito (1999), l'influence de l'acide oxalique ($H_2C_2O_4$) sur la vitesse de dissolution est faible pour $[C_2O_4^{2-}] < 100\mu M$ et augmente linéairement avec sa concentration. Ce résultat montre qu'il existe donc une concentration critique en ligand en dessous de laquelle il n'y a plus d'influence sur les vitesses de dissolution.

On sait que la lumière est impliquée dans un certain nombre de réactions d'oxydo-réduction. Lors d'expériences d'irradiation d'un même échantillon filtré et non filtré, Arakaki & Faust (1998) ont pu remarquer une concentration plus forte de Fe(II) dans la solution qui n'était pas filtrée. Ils suggèrent alors une influence directe de la lumière sur la dissolution du fer, cette influence impliquant un passage en solution de fer sous forme réduite. D'autres auteurs ont aussi mis en évidence que l'énergie lumineuse est très importante lors de la dissolution réductrice, notamment dans le cas des (hydr)oxydes ferriques ou ceux de Mn(III, IV) (Waite & Morel, 1984 ; Pehkonen et al., 1995 ; Sulzberger & Laubscher, 1995). Par exemple, le complexe oxalate de surface $\equiv Fe-C_2O_4^-$, que nous avons vu précédemment, peut être excité par la lumière. L'activation par la lumière conduit à une dismutation de la liaison $Fe-C_2O_4^-$ en e^- et h^+ . e^- va réagir comme un réducteur de Fe(III) en Fe(II), et h^+ comme oxydant de l'oxalate en radical. Ainsi, si nous nous trouvons dans des conditions de dissolution réductrice, le fer dissous le sera sous la forme Fe(II), dans le cas d'une dissolution non réductrice, on peut s'attendre aux 2 formes redox du fer selon la nature de la phase solide. Nous avons entamé récemment des expériences de dissolution d'un aérosol désertique modèle en réacteur ouvert pouvant simuler des situations diurnes et nocturnes (Velay, thèse en cours). Ces simulations menées à l'aide d'une solution altérante acidifiée à pH=4.7 par de l'acide sulfurique ne laissent voir aucune différence significative de vitesse de dissolution du fer total entre les 2 situations. En l'absence de complexant et/ou de réducteur, on n'observe donc pas à ce pH d'influence directe de la lumière sur la dissolution du fer.

2.6.Bilan

Pour comprendre si la dissolution est une étape déterminante de la spéciation du fer, il faut donc savoir si les différents facteurs étudiés précédemment jouent sur le fer en général, quelque soit son état d'oxydation, ou plus particulièrement sur une des formes redox.

Parmi les phases solides contenant du fer couramment rencontrées dans les aérosols atmosphériques, nous connaissons seulement les constantes d'équilibre de la dissolution des phases décrites dans le Tableau 1-7 (Stumm & Morgan, 1996).

	Réaction	log K _s '
Hematite	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.09
Goethite	$\text{FeOOH} + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1.0
Ferrihydrite (amorphe)	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	3.96
Mélanterite	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$	-2.21
Fe(OH) ₂	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	12.9
FeCO ₃	$\text{FeCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3$	17.5
FeC ₂ O ₄ · 2H ₂ O	$\text{FeC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	21.5

Tableau 1-7 : Réactions de dissolution de phases solides susceptibles de libérer u fer en phase aqueuse atmosphérique.

Les valeurs des constantes de solubilité des phases solides en équilibre avec le Fe(II) étant supérieures à celles des (hydr)oxydes du Fe(III), il apparaît que le Fe(II) est thermodynamiquement plus soluble que le Fe(III). D'ailleurs, si on trace le diagramme de Pourbaix du fer (Tableau 0-8), il apparaît que le Fe(III) ne peut pas être présent en trop forte concentration en phase aqueuse car il précipite alors sous la forme de Fe(OH)₃ amorphe. En présence de ligands, le Fe(III) peut être complexé et a précipiter moins facilement, mais il ne pourra jamais être plus concentré que le fer(II).

pH	2	2.7	3	3.7	4	4.7	5	6
Fe(III) _{max}	10 ⁻² M	8.10 ⁻⁵ M	10 ⁻⁵ M	8.10 ⁻⁸ M	10 ⁻⁸ M	8.10 ⁻¹¹ M	10 ⁻¹¹ M	10 ⁻¹⁴ M

Tableau 1-8 : Concentration maximum de Fe(III) en phase aqueuse pour qu'il n'y ait pas de précipitation sous forme d'hydroxydes ferriques amorphes

De plus, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la dissolution peut être réductrice. A ce titre, la lumière et la composition de la phase aqueuse vont jouer des rôles déterminants dans l'étape de dissolution et donc dans la spéciation en phase aqueuse. Certains auteurs ont ainsi étudié la photoréduction de différents oxyhydroxydes en présence de différents types d'acides, comme l'acide acétique (Pehkonen et al., 1995) ou de ligands comme l'oxalate (Sulzberger & Laubscher,

1995). Dans les 2 cas, les observations permettent de conclure que cette photoréduction est dépendante de la nature de la phase solide. Par exemple, pour les oxydes ferreux, la dissolution de la ferrihydrite est plus rapide que celle de la goethite et de l'hématite, en présence de lumière. Lors de ces photoréductions, il a été effectivement montré que le fer dissous se trouvait présent sous sa forme réduite. Selon Sulzberger & Laubscher (1995), plus le milieu est réducteur, plus l'influence de la lumière sera grande.

Par conséquent, si on s'appuie exclusivement sur l'étape de dissolution, le Fe(II) sera majoritaire en phase dissoute, dans le cas de la dissolution d'une phase solide ferrique, ou si la dissolution se fait en milieu réducteur et en présence de lumière. Toutefois, le fer libéré dans la goutte peut réagir en phase aqueuse homogène. Est-ce que ces réactions sont plus importantes que la dissolution pour expliquer la spéciation ?

3.Chimie du fer en phase aqueuse atmosphérique

Quand le fer se dissout dans la goutte, il va être en contact avec d'autres espèces avec lesquelles il pourra peut-être réagir. La réaction la plus simple qui peut avoir lieu est tout d'abord la complexation.

3.1.Rappels

Soit un élément chimique M, ici le fer, de concentration totale c_M en solution, cette concentration c_M est la somme des concentrations de M_{libre} et $M_{\text{lié}}$. M_{libre} indique l'élément chimique à l'état "libre" en solution, c'est-à-dire sous la forme d'un aquo-complexe $M(H_2O)_n^{z+}$ et $M_{\text{lié}}$ indique l'élément M sous la forme d'un complexe avec un ligand L: $M(L)_n^{z+}$ ou $M(L)_n$ ou $M(L)_n^{z-}$.

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



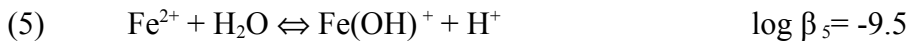
On a $K_c = \frac{[ML]}{[M].[L]}$, soit $\frac{[ML]}{[M]} = K_c.[L]$; pour que le ligand L ait une importance dans la spéciation chimique de l'élément X en solution, il est nécessaire que le rapport $\frac{[ML]}{[M]}$ soit suffisamment grand, par exemple supérieur à 0,1 pour une limite à 10%, donc que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

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

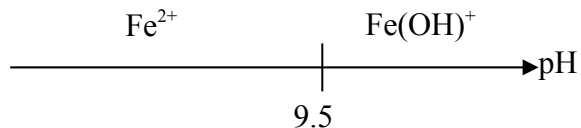
$$pM = -\log[M].$$

3.2. Etude d'un cas simple :

Nous allons tout d'abord examiner le Fe(II) qui comme nous l'avons vu est plus soluble et donc normalement prédominant. Il ne peut former qu'un seul complexe dans l'eau selon:



Ainsi, on a comme domaine de prédominance des espèces en fonction du pH

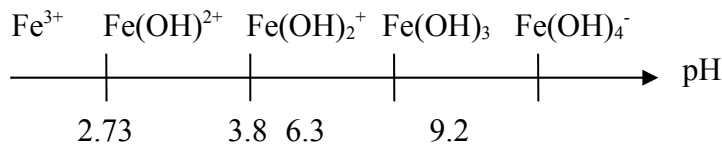


Dans le cas des gouttes d'eau atmosphérique dont le pH excède rarement 6, le Fe(II) devrait être sous forme Fe^{2+} .

Pour la spéciation du fer au degré d'oxydation III, les complexes formés sont essentiellement des hydroxo-complexes (Turner et al., 1981; Stumm et Morgan, 1996) suivant les réactions successives :



Nous pouvons donc présenter un diagramme de prédominance des espèces ferriques:



Le complexe $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ serait ainsi le seul présent en quantité notable, dans les pluies ou nuages dont le pH varie en moyenne autour de 3 à 5. La concentration en fer (III) peut être estimée égale à la concentration en dihydroxo-complexe du fer (III).

Le passage du fer d'un état redox à l'autre suivant l'équilibre:



Aux conditions de pH rencontrées dans le cas des eaux atmosphériques, le fer III est sous forme de dihydroxo-complexe. L'équilibre d'oxydo-réduction devient:



et ainsi le potentiel redox de la réaction redox est:

$$E_1 = E^\circ_1 + 0.06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E_1 = E^\circ_1 + 0.06 \log \left(\frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+][\text{H}^+]^2}{\beta_2[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

Parallèlement à cette réaction, l'équilibre d'oxydo-réduction avec l'eau a lieu



$$E_2 = E^\circ_2 + 0.015 \log [\text{O}_2][\text{H}^+]^4$$

Avec $[\text{O}_2] = 3.10^{-4} \text{M}$ en phase aqueuse atmosphérique, on obtient donc:

$$\log \left(\frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = 59.2 - 2\text{pH}$$

Pour les eaux atmosphériques, on aura alors toujours le Fe(III) qui prédominera et:

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

Le Fe(II) est par conséquent thermodynamiquement instable dans un environnement oxydé tel que l'atmosphère (O_3 , H_2O_2 , O_2 , OH). Donc même si la dissolution permet une plus forte concentration en Fe(II), il apparaît que la thermodynamique implique son oxydation en Fe(III). Cependant, plusieurs études ont montré qu'une large partie du fer dans la phase aqueuse atmosphérique pouvait se trouver sous sa forme réduite dissoute, Fe(II) (Tableau 1-9).

3.3. Mesure de la distribution Fe(II)/Fe(III) dans les eaux atmosphériques

Le Tableau 1-9 regroupe toutes les mesures de Fe(II) et de Fe(III) faites en phase aqueuse atmosphérique, disponibles dans la littérature à ma connaissance.

ref	Fe(II)/Fe _{tot} dissous	Fe(II) nM	Fe(III) nM	Fe(tot) nM	pH	milieu
Zhuang et al., 1995		25-100		80-300	3.8-4.5	Pluie - côtier
Özsoy & Saydam, 2001	0.002%-64.4% moyenne de 6.1%					Pluie - proche urbain
Arakaki et al., 1998		20-1570 median=770			2.9-4.6	Nuage urbain
Sedlak et al., 1993	38% 28%		18 13	29 dissous 18 dissous		
Sedlak et al., 1997		10-600		700-24000	3.1-5.8	Nuage - rural
Deutsch et al., 2001		50-280	60-300		3.4-5	Nuage proche urbain
Kieber et al., 2001a	50%-56%	40	31	330		Pluie - côtier
Kieber et al., 2001b	65% 53% 36%-79% et >79%	36 53 12-102	19 46 nd-28	213 281 77-640		Pluie - côtier continental marine
Siefert et al., 1998		<DL-1820	<DL-3000	DL-929	2.92- 3.62	Nuage - urbain
Behra & Sigg, 1990	20%-90%					Brouillard - urbain
Erel et al., 1993	2%-55%					Nuage et brouillard - côtier et continental

Tableau 1-9 : Mesure de la spéciation du fer en phase aqueuse atmosphérique.

Il apparaît dans un premier temps que le nombre de mesures existantes est très limité, et que ces mesures ne permettent pas de mettre en évidence la prédominance d'une forme redox sur une autre. On a ainsi un rapport $\text{Fe(II)}/\text{Fe}_{\text{total}}$ compris dans la gamme 0.002% à 90%, avec une moyenne autour de 50%. On remarque ensuite que les valeurs trouvées sont très variables d'un auteur à l'autre, et également d'un évènement à l'autre au cours d'une même campagne de mesure. Par exemple, Kieber et al. (2001) trouvent un rapport qui va du simple au double dans des échantillons de pluie collectés en milieu marin. Ainsi, il est difficile de dégager une tendance pour les concentrations ou pour les rapports mesurés, que ce soient en fonction du type d'hydrométéore (nuages ou pluies), ou encore en fonction du site (milieu urbain ou côtier), comme cela avait été mis en évidence pour les concentrations en fer total dissous (Fuzzi, 1994 ; Millet et al., 1995 ; Colin et al., 1990).

Une des explications à l'hétérogénéité de ces résultats vient probablement des systèmes expérimentaux mis en place pour les mesures. La distribution entre le Fe(II) et le Fe(III) est une donnée qui va évoluer rapidement avec le temps, comme le montrent les constantes de vitesse données en annexe 3, cette évolution étant cependant moins rapide que celle observée entre le cuivre et le manganèse. Ainsi sous réserve d'une méthode de séparation suffisamment rapide, cette particularité du fer rend encore possible l'observation de sa distribution. Les techniques expérimentales utilisées par les auteurs cités ici sont très différentes et présentent notamment des laps de temps avant analyse très variables (Annexe 4). Par exemple, la mesure par chromatographie implique un retour au laboratoire et donc un stockage des échantillons (Hofmann 1991). Dans le cas de la mesure par absorption atomique du fer total et par spectroscopie UV du Fe(II) avec de la ferrozine, Sedlak et al., 1997 de même que Kieber et al., 2001 stockaient leurs échantillons dans le noir de 1 heure à 24 heures avant analyse. Il n'est donc pas étonnant de trouver de telles différences dans les concentrations mesurées. Toutefois, il est difficile de déterminer la part induite par le protocole expérimental sur la différence des valeurs trouvées.

Une autre explication peut provenir des conditions du milieu. Nous avons vu que le Fe(III) était très peu soluble. Le diagramme de Pourbaix du fer, pour une concentration de 10^{-7}M , montre que le Fe^{3+} commence à précipiter à pH 3.65. Pour les pH supérieurs, il faut que la concentration de Fe(III) soit plus faible encore sinon le Fe(III) précipitera sous la forme de Fe(OH)_3 amorphe dont la constante est donnée dans le Tableau 1-7.

Il est donc assez difficile d'expliquer les résultats de Deutsch et al., 2001 par exemple en ne tenant pas compte d'autres ligands susceptibles de réagir avec le Fe(III) et de diminuer ainsi la concentration du Fe(III) libre dans la phase aqueuse.

3.4.Ligands atmosphériques :

Les principaux ligands minéraux rencontrés en phase aqueuse atmosphérique sont: OH⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻ et Cl⁻ (Turner et al., 1981).

Les principaux ligands organiques sont :

HCOO⁻, C₂O₄²⁻, CH₃COO⁻.

L'oxalate (C₂O₄²⁻) est présent en phase aqueuse en concentration du même ordre de grandeur que celle du fer (Sedlak & Hoigné, 1993). Il existe une forte affinité entre l'oxalate et le Fe(III), plus forte que d'autres ligands susceptibles d'être présents (Sedlak & Hoigné, 1993). Il constitue, par là même, le ligand principal du fer en phase aqueuse atmosphérique. Lorsqu'on met en présence des ions ferriques et de l'acide oxalique, il peut se former trois complexes : FeC₂O₄⁺, Fe(C₂O₄)₂⁻, et Fe(C₂O₄)₃²⁻ suivant les réactions (6) à (8).

Les différents complexes qui peuvent se former entre le fer (II ou III) et ces ligands sont rassemblées dans le Tableau 1-10.

N° de réaction	réaction	Log β _n
6	Fe ³⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻ → Fe(C ₂ O ₄) ⁺	8.77
7	Fe ³⁺ + 2C ₂ O ₄ ²⁻ → Fe(C ₂ O ₄) ₂ ⁻	15.49
8	Fe ³⁺ + 3C ₂ O ₄ ²⁻ → Fe(C ₂ O ₄) ₃ ²⁻	19.93
9	Fe ³⁺ + CH ₃ COO ⁻ → FeCH ₃ COO ²⁺	4.1
10	Fe ³⁺ + 2 CH ₃ COO ⁻ → Fe(CH ₃ COO) ₂ ⁺	7.6
11	Fe ³⁺ + 3 CH ₃ COO ⁻ → Fe(CH ₃ COO) ₃	9.6
12	Fe ²⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻ → Fe(C ₂ O ₄)	3.62
13	Fe ²⁺ + 2 C ₂ O ₄ ²⁻ → Fe(C ₂ O ₄) ₂ ²⁻	5.72
14	Fe ³⁺ + SO ₄ ²⁻ → FeSO ₄ ⁺	4.04
15	Fe ³⁺ + 2 SO ₄ ²⁻ → Fe(SO ₄) ₂ ⁻	5.62
16	Fe ³⁺ + Cl ⁻ → FeCl ²⁺	1.48
17	Fe ³⁺ + 3 Cl ⁻ → FeCl ₃	1.13
18	Fe ³⁺ + CO ₃ ²⁻ → Fe(CO ₃) ⁺	9.72
19	Fe ²⁺ + SO ₄ ²⁻ → FeSO ₄	2.20
20	Fe ²⁺ + Cl ⁻ → FeCl ⁺	0.32
21	Fe ²⁺ + CO ₃ ²⁻ → Fe(CO ₃)	4.73

Tableau 1-10 : Réactions de complexation du fer en phase aqueuse

Par conséquent, d'un point de vue thermodynamique, du Fe(III) pourrait être mesuré en phase aqueuse. Le Fe(II) quant à lui devrait s'oxyder, pourtant du Fe(II) a été mesuré dans la phase aqueuse atmosphérique (Tableau 1-6). On peut alors supposer que notre système se trouve contrôlé par la cinétique et ceci peut expliquer la grande hétérogénéité du rapport Fe(II)/Fe_{soluble} observé dans

la littérature. En particulier si les mesures de jour et de nuit sont comparées, comme par exemple dans Deutsch et al., 2001 et Özsoy & Cemal-Saydam, 2001, on peut alors s'interroger sur le rôle potentiel de la photochimie sur le cycle du fer.

4. Cinétique

4.1. Influence de la Photochimie et des oxydants:

La photochimie est une chimie radicalaire. Certaines espèces moléculaires vont absorber une partie de la lumière solaire et se photodissocier pour former des radicaux libres. L'étude de la photochimie dans la troposphère est donc fortement dépendante du spectre solaire. Son intensité et sa répartition spectrale sont bien différentes au niveau des nuages de celles issues directement du soleil. Tout d'abord, le spectre est modifié lorsqu'il pénètre dans l'atmosphère (où l'UV lointain est absorbé). Ensuite, au niveau du nuage, une partie des ondes peut être réfléchié tandis qu'une autre partie va y pénétrer, ce qui peut contribuer à augmenter l'énergie lumineuse (Madronich, 1987).

Le radical libre OH et ses dérivés (le radical HO₂ et les peroxydes, dont le principal est le H₂O₂) sont des oxydants puissants en phase aqueuse atmosphérique. La capacité des métaux de transition, tel que Cu, Mn et Fe, à passer assez facilement d'un état d'oxydation à un autre leur confère des propriétés catalytiques vis à vis de réactions d'oxydoréduction. Ils sont ainsi connus pour constituer une source significative de radicaux OH via des processus photochimiques, comme cela est schématisé en Figure 1-5.

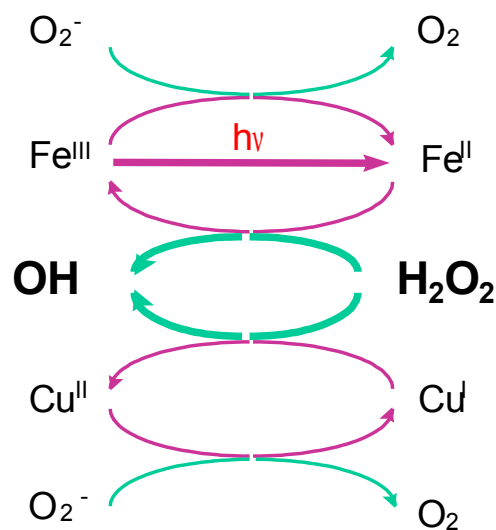


Figure 1-5: Cycle du fer

La chimie du fer, en phase homogène aqueuse atmosphérique, va donc différer en fonction de l'énergie lumineuse. La vitesse de photolyse d'une molécule X est proportionnelle à la concentration de cette espèce et peut s'écrire :

$$V=J[X]$$

où J est défini comme étant la constante de photolyse qui dépend de l'intensité de l'énergie lumineuse $I(\lambda)$, de la section efficace de cette molécule et du rendement quantique de la réaction.

Nous avons vu que le fer ferrique pouvait se trouver sous différentes formes en phase aqueuse atmosphérique: Fe^{3+} , $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, dont la distribution sera dépendante du pH. Ces trois formes peuvent être photolysées pour donner du Fe(II) (réaction 22 à 24, Tableau 1-11). Parmi elles, la photolyse du $Fe(OH)^{2+}$, qui absorbe jusqu'à 370 nm, est la plus efficace. Elle produit un radical hydroxyle (réaction 23), avec un rendement quantique compris entre 0.1 et 0.3 (Warneck et al. , 1996). Ainsi, l'acidité du milieu contrôlant la forme chimique prédominante du fer (III), peut jouer un rôle sur la variation du rapport $Fe(II)/Fe_{tot}$. Par ailleurs, la présence d'oxydants tels que H_2O_2 va réagir avec le Fe(II) en l'absence de lumière pour donner du Fe(III) selon la réaction de Fenton (26).

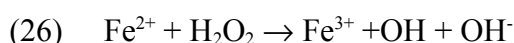
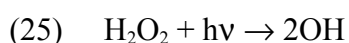
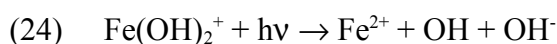
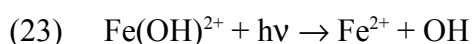
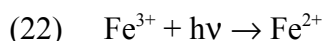


Tableau 1-11 : Réactions de photolyses du Fe(III) et du peroxyde d'hydrogène, ainsi que la réaction de Fenton

Ainsi outre le pH, deux autres paramètres semblent essentiels pour comprendre la spéciation du fer en phase aqueuse: la présence de H_2O_2 et l'énergie lumineuse. En présence d'énergie lumineuse, on a $Fe(II) > Fe(III)$ et inversement en présence de H_2O_2 et sans lumière, $Fe(III) > Fe(II)$. On voit ainsi que si on se place d'un point de vue photochimique, on peut commencer à expliquer les concentrations en Fe(II) observées par certains auteurs ainsi que leur dépendance vis-à-vis de la lumière et du pH.

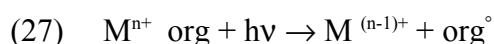
Par exemple, Schwanz (1997) a observé des concentrations en Fe(II) supérieures le jour par rapport aux concentrations de nuit. De même, Behra & Sigg (1990) montrent une augmentation du Fe(II) avec l'irradiation solaire. Enfin, Deutsch (2001) a trouvé durant les campagnes Feldex 95 et

97 que le % de Fe(II) dans les échantillons est supérieur le jour en comparaison des échantillons collectés de nuit :

Fe(II)/Fe > 60% durant la journée

On remarque pourtant que pour un événement nuageux particulier collecté durant les campagnes Feldex, le % de Fe(II) reste élevé même la nuit. Et si on regarde de plus près, on peut voir que la concentration en H₂O₂ pour cette nuit là était faible. Pour les autres événements nuageux, une lente oxydation de Fe(II) a été observée la nuit. Cette évolution montre que la réaction de Fenton (26) semble être un facteur significatif dans le rapport Fe(II)/Fe dans la phase aqueuse atmosphérique. Cependant la nuit, la diminution du Fe(II) reste limitée à 10-20%, et le Fe(II) représente toujours plus de 40% du fer dissous. Par conséquent, la réaction de Fenton ne peut pas tout expliquer. D'après Faust (1994), la présence de Fe(II) est essentiellement due à la réduction photochimique du complexe ferrique (réaction 22) et à la réduction de Fe(III) par O₂⁻/HO₂ (Figure 1-5). Cette hypothèse ne permet cependant pas d'expliquer les résultats obtenus sur le terrain car en l'absence d'énergie lumineuse les radicaux vont être rapidement consommés de même que le Fe(III) ne sera plus photoréduit et pourtant le rapport Fe(II)/Fe reste toujours proche de 40%.

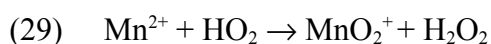
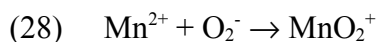
Pour compléter les paramètres liés à la photochimie pouvant expliquer les concentrations en Fe(II) et (III) en phase aqueuse, il faut regarder l'action des ligands. Le Fe(C₂O₄)₂⁻, peut absorber jusqu'à 420nm dans les conditions rencontrées dans l'atmosphère. En l'absence d'énergie lumineuse, pour des pH compris entre 3.4 et 5, et en présence de O₂⁻/HO₂, une diminution rapide du Fe(II) est observée. Ceci laisse suggérer que le Fe(III) se complexe avec l'oxalate présent et que le complexe formé ne peut être réduit en Fe(II) (Sedlak & Hoigné, 1993). Au contraire quand il y a de la lumière, nous avons déjà vu que le complexe oxalate-fer peut être excité par de l'énergie lumineuse et entraîner la réduction du Fe(III) en Fe(II) et la libération de radicaux oxalates. La présence d'espèces organiques et d'énergie lumineuse, peut donc influencer sur la spéciation du fer. Ces processus semblent être induits par l'énergie lumineuse via un transfert d'électron du ligand organique vers l'ion métallique:



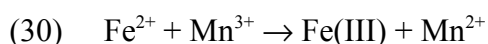
Finalement, la cinétique doit certainement jouer un rôle important sur la spéciation. Par là même, il est intéressant de remarquer que le temps t de prélèvement a une grande importance, puisqu'au sein même de la phase aqueuse des réactions peuvent avoir lieu, d'autant plus fortement que l'on se trouve en présence d'énergie lumineuse.

4.2. Influence d'autres métaux de transition :

Selon Jacobsen et al. (1997), outre le fer, le manganèse va également être susceptible de réagir avec les radicaux selon les réactions suivantes :

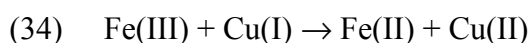
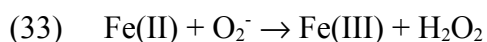
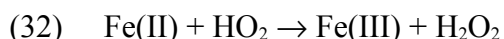
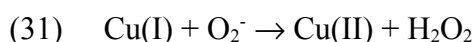


Et selon Diebler et Sutin, 1964, la chimie du manganèse peut influencer sur la chimie du fer



La présence de manganèse favorise la présence de Fe(III).

Selon Hoigné et al. (1995), pour une concentration en cuivre 10 fois plus faible que celle du fer, on peut remarquer une consommation de O_2^-/HO_2 5 fois plus rapide. Par conséquent, comme ces radicaux réagissent avec le cuivre il ne réagissent plus avec le Fe(II) présent.



De plus, Parker & Espenson (1969) ont trouvé une relation linéaire entre la réduction du Fe(III) et la concentration en Cu(I) en solution acide. La présence de cuivre de degré d'oxydation I va pouvoir réduire le Fe(III) présent. Dans les 2 cas cités précédemment, la présence d'une quantité même faible de Cu(I) va pouvoir intervenir sur la spéciation du fer en faveur du Fe(II), pouvant se traduire par une augmentation du rapport Fe(II)/Fe(III) en phase aqueuse atmosphérique (Figure 1-5).

En présence de cuivre, Mn(III) va réagir préférentiellement avec le Cu(I) plutôt qu'avec le Fe(II), favorisant également la présence de fer sous sa forme réduite.

5. Schéma d'étude

Plusieurs points importants se dégagent des travaux publiés pour expliquer la spéciation du fer. La nature de la phase solide ferreuse ou ferrique et la nature de la dissolution (réductive ou non) sont les 2 paramètres qui apparaissent déterminants. A la suite de cette dissolution, des réactions en phases aqueuses sont susceptibles d'influer sur le rapport Fe(II)/Fe_{td}. Deux autres points importants se dégagent alors, la composition du milieu aqueux et l'énergie lumineuse. Selon la composition de

la phase aqueuse, des réactions chimiques vont pouvoir avoir lieu. La présence d'énergie lumineuse va augmenter le rapport $\text{Fe(II)}/\text{Fe}_{\text{dissous}}$. Cette énergie lumineuse semble influencer à la fois sur la spéciation du fer mais également sur la dissolution du fer, en particulier la présence d'énergie lumineuse semble favoriser la présence de Fe(II) .

Mon but a donc été de développer une démarche expérimentale qui permette de faire la lumière sur la contribution relative de chacun de ces phénomènes sur la spéciation.

Tout d'abord et particulièrement pour la prise en compte de la cinétique, il faut pouvoir déterminer une spéciation précise du fer pour un temps t donné, ce qui pour l'instant n'a encore jamais été réalisé. La première chose à faire pour arriver à ce but a été de mettre au point une technique de séparation $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ en ligne, répondant aux contraintes de temps, de volume et de concentration de la phase aqueuse atmosphérique. A la suite de quoi des simulations en laboratoire ont pu être développées.

Un réacteur en milieu « ouvert » à circulation permanente de fluide avec séparation $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ « on-line », m'a permis de simuler au mieux la dissolution de particules en excluant toute possibilité d'équilibre avec la phase solide. Ce réacteur reproduit ainsi les contraintes temporelles du contact atmosphérique solide/liquide. Aucun travail d'ensemble de ce genre (chimie multiphasique du fer dans l'atmosphère) n'a pu être conduit à ce jour dans de telles conditions. En premier lieu, la nature de l'aérosol est apparue comme étant un paramètre important dans les processus de dissolution du fer et sa distribution en phase aqueuse à deux niveaux : selon la façon dont le fer est lié dans la phase solide et selon son degré d'oxydation. Sans une méthode de séparation adéquate, il était jusqu'à présent difficile de simuler au mieux ces interactions liquide/solide. Afin de mieux comprendre l'influence de la nature de la phase solide sur la chimie du fer, des expériences avec des particules riches en fer, caractérisées par des degrés d'oxydation différents et usuellement rencontrées dans les aérosols atmosphériques ont été menées.

Au-delà de la nature de la phase solide, l'influence de la composition de la phase aqueuse apparaît comme essentielle, que ce soit sur les vitesses de dissolution du fer ou sur la chimie du fer elle-même. La compréhension du rôle du pH sur la dissolution du Fe(II) et du Fe(III) apparaît déterminante pour expliquer les résultats très variables mesurés par les différents auteurs lors d'observations en milieu naturel. Nous avons également mis en évidence que la présence en phase aqueuse de métaux de transition et/ou d'oxydants pouvaient également influencer sur ce cycle. Il a donc fallu réaliser un réacteur photochimique homogène afin de pouvoir simuler un système atmosphérique simple, qui nous permet en particulier l'étude de l'action du peroxyde d'hydrogène et de la lumière sur la distribution du fer.

Ces expériences en laboratoire pourront finalement être comparées à des mesures de rapport de $\text{Fe(II)}/\text{Fe}_{\text{td}}$, obtenues lors de campagnes de terrain, pour différents types de phases aqueuses (nuage et neige).

L'ensemble de ces résultats va nous permettre de mettre en évidence certains facteurs influençant la chimie atmosphérique du fer.

Chapitre 2 Mise en œuvre expérimentale.

1.Principe et intérêt de la méthode de séparation du Fe(II)/Fe(III)

-Intérêt :

L'étude bibliographique du chapitre 1 a souligné une forte influence de la composition chimique de la solution et des conditions environnementales du milieu (jour/nuit) sur la spéciation du fer. Le temps de mesure de ce rapport Fe(II)/Fe(III) est donc un facteur clé pour la compréhension de la chimie du fer dans la phase aqueuse. Les résultats de la spéciation Fe(II)/Fe(III) dans les nuages rapportés par la littérature sont ainsi à prendre avec précaution car les méthodes utilisées pour leurs mesures montrent quelques failles. Ces méthodes ont souvent été mises au point pour des analyses d'eau de mer, à des forces ioniques et des pH fort différents de ceux rencontrés dans la phase aqueuse atmosphérique. Ces méthodes permettent en général de mesurer le fer élémentaire et le Fe(II) ou le Fe(III) mais rarement les 2. Une liste des méthodes trouvées dans la littérature est donnée en annexe 3. Il existe 4 grands types de méthode pour analyser le fer et sa spéciation :

- La colorimétrie qui va permettre en général d'analyser le Fe(II) et le fer total. Cette méthode a une détection limite trop élevée si l'on utilise une cuvette standard de 1 cm. La mise en place de cuvettes plus grandes permettant un chemin optique plus long ne peut apporter tout au plus qu'un gain d'un ordre de grandeur avec une cuvette de 10 cm. Cependant dans ce cas, un plus grand volume d'échantillon est nécessaire, ce qui n'est pas souvent possible lors d'études portant sur les nuages.

- La chromatographie est également utilisée. Elle a le désavantage d'être assez « encombrante » et donc de ne pas pouvoir être mise en place facilement sur le terrain. Cette méthode implique donc souvent un retour des échantillons au laboratoire et ainsi des temps de stockage assez longs avec une évolution possible du rapport Fe(II)/Fe(III). Les limites de détection sont également souvent trop élevées pour ces mesures dans les eaux atmosphériques.

- La voltamétrie qui nécessite également une préconcentration, a une limite de détection trop haute. Les méthodes de spectroscopie comme l'absorption atomique (GFAAS) ou l'émission atomique (ICP-AES) sont des méthodes dites élémentaires qui nécessitent une séparation du Fe(II)/Fe(III) avant analyse, mais qui ont des limites de détection suffisamment basses pour permettre une analyse du fer à l'état de trace dans la phase aqueuse.

Outre les problèmes de sensibilité qui contraignent fortement le choix de la méthode d'analyse, le premier impératif consiste à séparer rapidement le Fe(II) du Fe(III) pour éviter toute évolution de ce rapport. Or, aucune méthode permettant cette séparation en ligne n'est, à ce jour, applicable pour les conditions atmosphériques. Il a donc été tout d'abord nécessaire de mettre au point cette méthode de séparation du Fe(II)/Fe(III).

-Principe :

La méthode de séparation Fe(II)/Fe(III) s'appuie sur la complexation du Fe(II) avec la ferrozine. Ce composé réagit en effet facilement avec du fer bivalent formant alors un complexe stable couleur magenta soluble dans l'eau (Stookey, 1990). On fait passer l'échantillon sur une résine conditionnée par de la ferrozine comme phase stationnaire; seul le Fe(II) est retenu et on récupère directement le Fe(III) en sortie de résine. Le Fe(II) est ensuite décroché de la résine et récupéré par élution avec du méthanol. Les solutions sont ensuite analysées par spectrométrie d'absorption atomique à four graphite (G.F.A.A.S), technique finalement choisie pour sa sensibilité.

Cette méthode a principalement été utilisée pour séparer le Fe(II) et le Fe(III) dans l'eau de mer (King et al,1992). Son adaptation aux eaux de pluies, c'est à dire pour des solutions de force ionique beaucoup plus faible et de pH plus bas que ceux rencontrés dans l'eau de mer, a été nécessaire.

La concentration de ces espèces dans les eaux de pluies étant de l'ordre de quelques ppb, toutes les opérations doivent être effectuées en salle blanche sous une hotte à flux laminaire de classe 1 dans des conditions d'ultra-propreté, afin d'éviter tous risques de contamination.

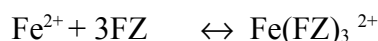
⇒ Résine sep pak :

La résine utilisée est une résine sep pak tC18 fabriquée chez Waters. Sa phase stationnaire est constituée d'un gel de silice sur lequel est greffée une chaîne alkyle comportant 18 atomes de carbone : $\text{Si}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_3$. Elle est apolaire et hydrophobe. Son pH à la surface est de 7. Cette résine est particulièrement bien adaptée à des solutions d'acidité inférieure à 3, ce qui est le cas de la solution de ferrozine que nous utilisons, dont le pH est de 2. Son poids est de 400 mg et la taille des pores est de 125 Angstrom.

Pour des résines chromatographiques dont la phase stationnaire est apolaire, on parle alors de chromatographie à polarité inversée, la force de la solution éluante étant fonction inverse de sa polarité. Ainsi le méthanol a une plus grande force éluante que l'eau, permettant la récupération des espèces Fe (II) retenues dans la résine.

⇒ Complexe Fer-FZ :

La séparation du Fe(II) et du Fe(III) repose entièrement sur la formation de ce complexe. En effet, la ferrozine (FZ : figure 1) ne réagit pas avec le Fe(III). L'utilisation de la ferrozine (3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl,1,2,4 triazine) présente plusieurs avantages : sa solubilité dans l'eau, sa haute sélectivité, sa sensibilité et son faible coût (Stookey, 1990) .



La constante d'équilibre K du complexe est égale à $3,65 \cdot 10^{15}$ (Gibbs et al , 1976).

La formation du complexe est la plus efficace à pH compris entre 3 et 6 (Stookey, 1970), gamme de pH d'une eau de pluie (Spokes et al., 1994 ; Sequeira & Lung, 1995).

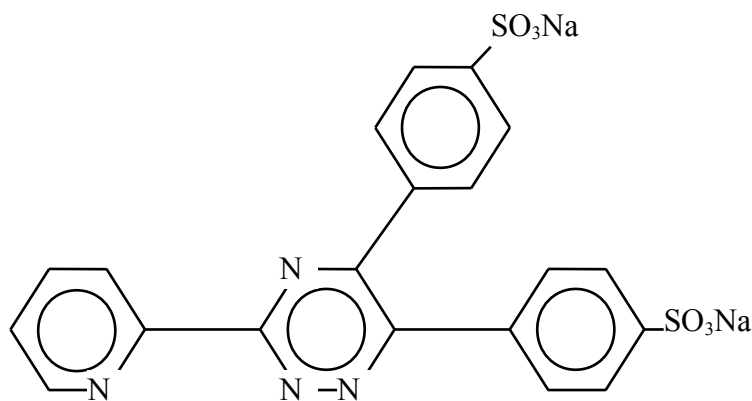


Figure 2-6: structure de la ferrozine

- Montage

La séparation du Fe(II)/Fe(III) se fait donc sur une résine Sep pak conditionnée. Un entonnoir permet de canaliser l'échantillon à traiter. Le flux d'échantillon, à travers cette résine, est assuré par l'utilisation d'une pompe péristaltique. Cette pompe permet de maintenir un débit constant de liquide. Le montage expérimental est présenté en Figure 2-7.

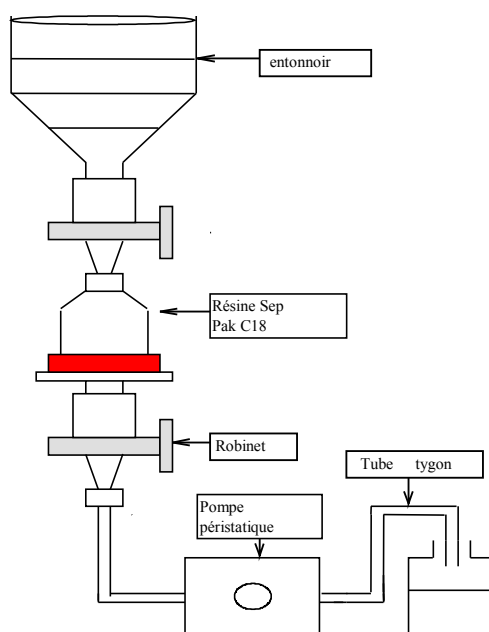


Figure 2-7 : schéma du montage

Nous avons travaillé en 2 temps : Des travaux antérieurs à ce travail de thèse ont amélioré la méthode de séparation à haute concentration ($10^{-5}M$) en utilisant la colorimétrie comme méthode d'analyse. Cette première approche nous a permis de mettre en évidence les différents paramètres influençant la rétention de la ferrozine (FZ) et du Fe(II) dans la résine (Wagner(1997) ; Varrault (1998).

Pour ma part j'ai dû achever la mise au point du protocole et l'adapter aux concentrations rencontrées dans la phase aqueuse atmosphérique en utilisant la spectroscopie d'absorption atomique à four graphite comme méthode d'analyse.

2.Amélioration de la méthode à concentration élevée

2.1.Description du protocole de séparation des espèces Fe (II) et Fe (III)

Le protocole de séparation des espèces Fe (II) et Fe (III) initial est le suivant :

Etape 1 : Lavage de la résine :

Passage de 10 ml de méthanol pour éliminer les molécules organiques.

Rinçage avec 10 ml d'eau Milli-Q.

Le débit est de 0.5 ml / min.

Etape 2 : Conditionnement de la résine.

Passage de 15 ml de solution de ferrozine de concentration $6 \cdot 10^{-3}$ M afin de fixer la phase stationnaire (La préparation de la solution de ferrozine se trouve en annexe 4). Ce volume est suffisant pour la rétention totale des ions Fe^{2+} d'un échantillon de 30ml à 10^{-5} M apportant $3 \cdot 10^{-7}$ mole de Fe^{2+} . La capacité de la résine est de $6.9 \cdot 10^{-7}$ M.

Rinçage de la résine avec 40 ml d'eau Milli-Q afin d'éliminer les molécules de ferrozine qui ne sont pas correctement fixées sur la résine. En effet si des molécules de ferrozine sont mal fixées sur la résine, elles risquent lors du passage de l'étalon de former des complexes mal accrochés. Ces complexes peuvent alors être facilement élués uniquement par le passage de l'étalon ce qui conduit à une baisse d'efficacité de la résine.

Le débit est de 0.5 ml /min.

Etape 3 : Passage de la solution étudiée.

Passage de la solution à un débit de 0.3 ml / min afin d'assurer un temps de contact suffisant pour que le complexe $\text{Fe}(\text{FZ})_3^{2+}$ puisse se former et obtenir ainsi une bonne rétention des espèces Fe (II). La solution est récupérée en sortie de résine pour le dosage des espèces Fe (III). Elle est constituée d'une matrice à 100 % eau. Si la rétention est bonne il ne reste plus d'espèces Fe (II) en solution.

Etape 4 : Elution des espèces Fe (II)

Passage de 6 ml de solution éluante constituée de méthanol pur. Elle est récupérée à la sortie de la résine afin d'y doser les espèces Fe (II). Elle est complétée à 30 ml avec de l'eau Milli-Q. La matrice est alors constituée de 20 % de méthanol et de 80 % d'eau.

Environ 4 h 30 sont nécessaires pour effectuer ces quatre étapes.

⇒ Colorimétrie :

Pour la première étape de notre travail, l'étude à forte concentration, le dosage des espèces Fe (II) est effectué par colorimétrie du complexe $[\text{Fe}(\text{FZ})_3]^{2+}$. Nous utilisons la colorimétrie car c'est une technique simple et rapide. De plus, sa limite de détection qui est de $1.7 \cdot 10^{-7}$ M est tout à fait adaptée à la gamme de concentration dans laquelle nous allons travailler. Le dosage des espèces Fe (III) en solution est effectué de la même façon, après ajout d'hydroxylamine qui est un puissant

réducteur réduisant quantitativement le Fe(III) en Fe (II). Les espèces Fe(II) sont dosées en matrice eau / méthanol (cf étape 4 du protocole) tandis que les ions Fe(III) sont dosés en matrice eau (cf étape 3 du protocole). Deux gammes étalons sont donc constituées, une pour chaque matrice. Leur gamme de concentrations en fer est de l'ordre de 10^{-5} M.

⇒ Le spectromètre :

Le spectromètre utilisé est un spectroflow 773 Kratos. La fonction principale du spectromètre est de mesurer la concentration de l'échantillon dans la cellule d'analyse grâce aux propriétés d'absorption de la solution suivant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \text{Log} (I_0/I) = \epsilon * l * C$$

I : Intensité de la longueur d'onde sortant de la cellule

I_0 : Intensité de la longueur d'onde entrant dans la cellule

ϵ : Coefficient molaire d'absorption de la solution

l : Longueur du chemin optique de la cellule

C : Concentration de l'échantillon

La ligne optique est constituée d'une source lumineuse (une lampe au Tungstène), d'un monochromateur et d'une cellule.

⇒ Le complexe étudié

La ferrozine forme un complexe coloré spécifique de Fe^{2+} . Afin de mesurer la concentration, nous avons réglé le monochromateur sur 562nm, la longueur d'onde à laquelle le coefficient d'absorption du complexe est de 27 900 l/mol/cm (Stookey, 1970).

Le protocole de séparation n'a pas alors donné entière satisfaction au niveau de la rétention des espèces Fe (II) et de la reproductibilité des mesures. Des tests ont été effectués afin de mieux cerner ces problèmes. Pour ces tests, nous avons utilisé des étalons de 30 ml qui ne contiennent que du Fe (II) à la concentration de 10 μ M.

Quatre tests ont été effectués en suivant rigoureusement le protocole décrit précédemment. La concentration de Fe(II) non retenue étant déterminée, on en déduit la concentration de Fe (II) retenue. Ces résultats figurent dans le Tableau 2-12.

	[Fe II] des étalons (μM)	[Fe II] retenus (μM)	[Fe II] non retenus (μM)	$\frac{[\text{FeII}] \text{ retenu}}{[\text{FeII}] \text{ total}}$
Test 1	10	1.5	8.5	15 %
Test 2	10	0.5	9.5	5 %
Test 3	10	0.5	9.5	5 %
Test 4	10	1.0	9.0	10 %

Tableau 2-12: Mise en évidence de la mauvaise rétention des espèces Fe (II) par la résine

Nous voyons que la rétention des espèces Fe (II) est très faible, atteignant au maximum 15 % de la quantité apportée. Nous observons en fait expérimentalement que la ferrozine est facilement décrochée de la résine lors du rinçage à l'eau Milli-Q avant le passage de l'étalon en phase aqueuse et que par conséquent il n'y a pas de rétention du Fe (II). C'est donc la fixation de la ferrozine elle-même que nous devons améliorer.

2.2.Amélioration du protocole : optimisation de la rétention de la ferrozine

a. Influence du pH et de la force ionique sur la rétention de la ferrozine par la résine :

La résine sep pak utilisée étant apolaire et hydrophobe, une meilleure rétention devrait être obtenue, en augmentant le caractère hydrophobe de la ferrozine. Sachant que plus une espèce est ionisée plus elle est hydrophile, nous allons essayer de limiter l'ionisation de la phase stationnaire.

⇒ Influence du pH :

Nous avons effectué une série de tests afin de voir si le pH des solutions qui passent dans la résine a une influence sur la rétention de la ferrozine. Pour ceci, nous nous plaçons dans des conditions où le pH en solution est inférieur au pKa de la ferrozine, évitant ainsi l'apparition d'un site ionique par perte d'un proton.

Nous avons suivi le protocole expérimental suivant :

4 résines sont conditionnées avec de la ferrozine. Chacune d'entre elles est ensuite rincée par une solution d'eau Milli-Q acidifiée à des pH croissants d'une résine à l'autre, de 1 à 4. Le pH des solutions de rinçage est ajusté par des ajouts d'acide nitrique. Sur chacune des résines la ferrozine est ensuite éluée et récupérée pour être dosée. Le dosage de la ferrozine dans la solution éluante est effectué par un ajout de Fe (II), le complexe $\text{Fe}(\text{FZ})_3^{2+}$ formé est ensuite détecté par colorimétrie.

Les résultats de ces tests sont donnés Figure 2-8.

⇒ Influence de la force ionique :

King, *et al.* (1992) ont démontré que la force ionique jouait un rôle sur la rétention de la ferrozine, celle-ci étant mieux retenue avec une force ionique importante. Nous effectuons donc plusieurs tests du protocole initial, similaires à ceux effectués précédemment mis à part le fait qu'ici c'est la force ionique de la solution de rinçage qui est le paramètre étudié. La force ionique des solutions est ajustée par des ajouts de chlorure de sodium. Le pH des solutions se situe autour de 7. Les résultats de ces tests figurent également Figure 2-8.

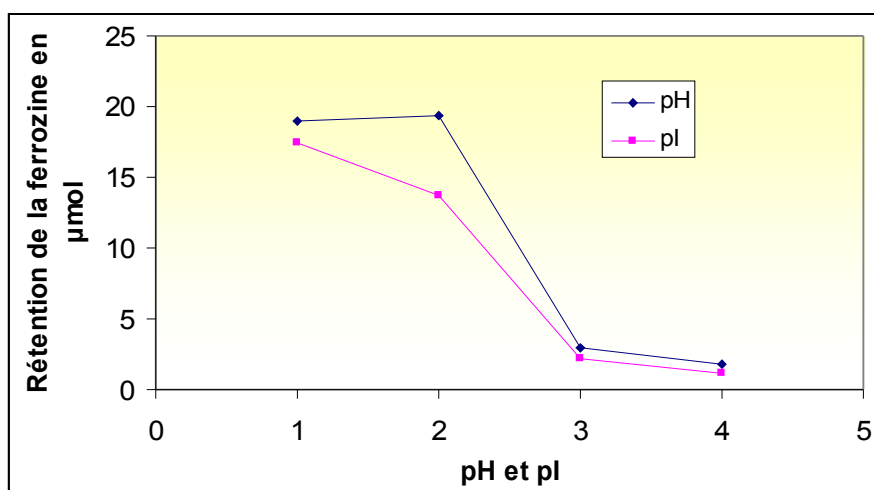


Figure 2-8 : Influence du pH et de la force ionique ($pl = -\log(I)$) sur la rétention de la ferrozine par la résine

La figure 0-3 révèle que l'influence de chacun des facteurs est nettement sensible.

Une rétention de la ferrozine bien meilleure a été observée lorsque le pH de la solution de rinçage est inférieur ou égal à 2 contrairement au cas où le pH est supérieur ou égal à 3. Ces tests nous démontrent bien que le pH des solutions qui passent dans la résine conditionnée a une très forte influence sur la rétention de la ferrozine par la résine.

Nous observons également que la force ionique des solutions passant dans la résine conditionnée a une forte influence sur la rétention de la ferrozine. Pour des solutions dont la force ionique est inférieure à 10^{-2} M la rétention de la ferrozine devient très faible.

b. Méthode utilisée pour améliorer la rétention de la ferrozine.

Nous venons de voir qu'il existe deux méthodes pour que la ferrozine soit mieux retenue par la résine :

L'acidification ou l'augmentation de la force ionique des solutions.

D'après les données de la littérature ces deux méthodes sont déjà utilisées :

- Zhuang et al (1995) et Yi et al (1992) pour l'acidification des solutions.

- Seddlak et al (1997) pour l'augmentation de la force ionique.

Toutefois, si le choix importe relativement peu sur la solution de rinçage, il devient par contre très important dans le cas de l'échantillon collecté. En effet, nous devons choisir la méthode qui modifiera le moins le rapport Fe (II)/Fe (III) dans l'échantillon.

Le fait d'acidifier la solution permet de limiter au maximum l'évolution du rapport Fe(II)/Fe_{tot} au cours du temps. Nous avons alors réalisé le test suivant :

Une solution où le rapport Fe(II)/Fe_{tot} a été mesuré à 0.4 à t=0min est acidifiée à pH=2, on ajoute du H₂O₂, oxydant susceptible de faire évoluer ce rapport, et on place l'ensemble dans le noir.

5ml de la solution sont prélevés toutes les 5 min, avec séparation Fe(II)/Fe(III). Les résultats sont reportés Figure 2-9.

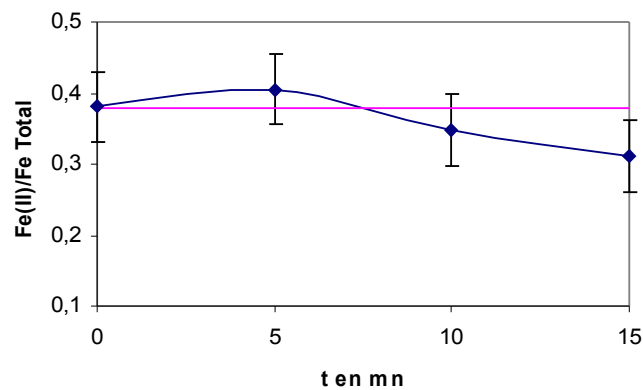


Figure 2-9 : influence de l'acidité sur la stabilité du Fe(II).

Ces résultats montrent qu'il n'y a pas d'évolution significative du rapport durant les 10 premières minutes lorsque le pH de la solution est de 2 et que cette solution est placée dans le noir. Cette expérience permet de mettre en évidence un battement de 10 minutes entre le moment où l'échantillon est acidifié et la séparation. Pour cette raison, nous retiendrons la méthode d'acidification des solutions, car, il semble que cela limite l'évolution du rapport Fe (II)/ Fe (III) dans les échantillons.

Test à pH très acide :

Pour avoir une idée plus précise du pH de rétention optimum du Fe(II) une série d'expériences à différents pH compris entre 0.5 et 4 a été réalisée.

Les résultats sont présentés Figure 2-10.

% de Fe(II) retenu

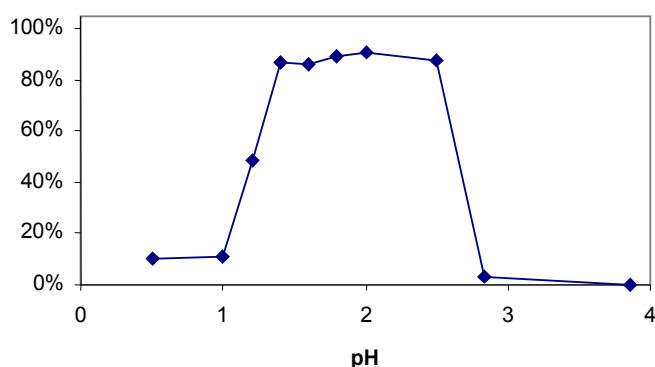


Figure 2-10: effet du pH sur la rétention du Fe(II) par la résine conditionnée

Les résultats montrent que l'échantillon doit donc être acidifié à pH supérieur à 1.4 et inférieur à 2.7 pour une rétention optimale du Fe(II).

Dans la suite de notre travail, toutes les solutions qui vont passer dans la résine conditionnée seront acidifiées à pH 2.

c. Test de rétention des espèces Fe (II) et rendement d'élution.

Le problème de la rétention de la ferrozine étant résolu, nous avons vérifié si la rétention des espèces Fe(II) et le rendement d'élution sont satisfaisants. Pour ces tests, nous acidifions la solution de rinçage et l'échantillon à pH 2. Mis à part ces modifications, nous suivons le protocole initial. Cinq tests sont effectués avec des étalons de Fe(II) de concentration 10^{-5} M. Les étalons sont récupérés après leur passage dans la résine et les espèces Fe(II) y sont dosées. Cela nous donne la quantité de Fe(II) non retenue par la résine (Tableau 2-12).

Test	[Fe II] introduits (en μM)	[Fe II] non retenu (en μM)	[Fe II] récupérés par élution (en μM)
Test 1	10	<L.D	9.2
Test 2	10	<L.D	9.3
Test 3	10	<L.D	9.3
Test 4	10	<L.D	9.4
Test 5	10	<L.D	9.3

Tableau 2-13: Test de rétention des espèces Fe (II) et des rendements d'élution

Nous procédons ensuite à l'élution avec 6 ml de méthanol. La solution est récupérée, complétée à 30 ml avec de l'eau Milli-Q et les espèces Fe(II) y sont dosées afin de connaître la concentration d'ions récupérée. Nous pouvons alors déterminer le rendement d'élution.

- La concentration d'espèces Fe(II) non retenue est inférieure aux limites de détection ($1.7 \cdot 10^{-7}$ M) de notre technique d'analyse.

- La moyenne des rendements d'élution est de:

$$r = 93\%$$

- L'écart type des cinq valeurs de rendement d'élution est de:

$$\sigma = 0,07\%$$

Le rendement d'élution est très satisfaisant et sa reproductibilité est bonne. Seulement 6 à 8% des espèces Fe (II) introduites ne sont pas récupérés par l'élution et restent systématiquement fixés dans la résine. Le protocole utilisé pour ces tests est donc tout à fait satisfaisant tant au niveau de la rétention des Fe (II) qu'au niveau des rendements d'élution.

d. Influence du débit de passage de l'échantillon sur l'efficacité du protocole

Dans le cadre de la collecte d'une eau de pluie, les débits de passage de l'échantillon peuvent varier dans une large mesure. Il est donc nécessaire d'étudier l'influence des débits sur le protocole utilisé. Nous effectuons donc des tests en suivant rigoureusement le protocole précédent (les solutions sont acidifiées). Les étalons sont passés à des débits différents sur des résines conditionnées. Pour chaque valeur du débit le test est répété deux fois. Les valeurs moyennes figurent sur la Figure 2-11.

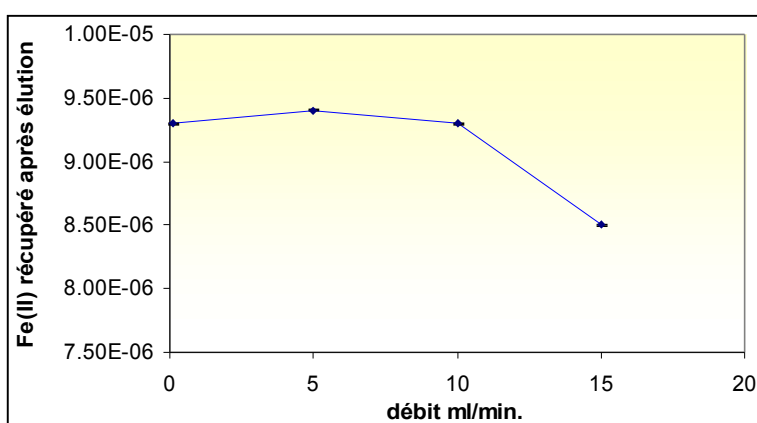


Figure 2-11 : influence des débits sur l'efficacité du protocole

Les débits peuvent varier de 0.1 à 10 ml / min sans diminuer l'efficacité du protocole. Nous pouvons donc avoir une grande souplesse en matière de débit afin que l'échantillon ne stagne pas trop longtemps dans l'entonnoir de collecte avec les risques d'évolution du rapport Fe(II)/Fe(III).

Nous pouvons également envisager maintenant de travailler à un débit de 10 ml / min, beaucoup plus rapide que ceux pratiqués précédemment.

Ce débit appliqué pour le passage de l'échantillon mais également pour toutes les solutions ramène la durée de notre protocole de 4 heures 30 à 20 minutes ! Cela facilitera considérablement l'étape suivante de notre travail qui est l'étude à faible concentration.

e. Nouveau protocole

Après les différents tests effectués nous disposons d'un nouveau protocole de séparation des espèces Fe(II) et Fe(III) adaptés pour de « fortes » concentrations. Il est efficace, reproductible et beaucoup plus souple que le précédent au niveau des débits qui peuvent varier maintenant dans une gamme de 0.1 à 10 ml / min.

.Etape 1 : Lavage de la résine

- passage de 10 ml de méthanol pour éliminer les molécules organiques puis rinçage avec 10ml d'eau Milli-Q. Le débit est de 10 ml / min.

Etape 2 : Conditionnement de la résine.

- passage de 15 ml de solution de ferrozine afin de fixer la phase stationnaire. La résine est ensuite rincée avec 40 ml d'une solution d'eau Milli-Q à pH 2. Le débit est de 10 ml /min.

Etape 3 : Passage de la solution à analyser

- passage de la solution à analyser acidifiée à pH 2 à un débit de 10 ml / min.

Etape 4 : Elution des ions Fe (II)

- passage d'une solution éluante constituée de 6 ml de méthanol pur. La solution éluante est récupérée à la sortie de la résine et complétée à 30 ml avec de l'eau Milli-Q. Les espèces Fe (II) y sont dosées par colorimétrie pour l'étude à forte concentration ou en spectrométrie d'absorption atomique pour l'étude à faible concentration. Le débit est de 10 ml /min.

f. Etude des interférents

Elle a pour but de contrôler le maximum de paramètres afin de valider le protocole analytique pour des échantillons naturels. Les interférents présents dans la phase aqueuse atmosphérique et

susceptibles de perturber les analyses peuvent intervenir soit en occupant les sites de fixation de Fe^{2+} sur la résine, soit en formant des complexes avec Fe^{2+} .

i. Les ions divalents

⇒ Mg^{2+} et Ca^{2+} :

Les ions divalents majeurs mesurés dans la phase aqueuse atmosphérique sont Mg^{2+} et Ca^{2+} : les concentrations mesurées dans les eaux de pluies sont de l'ordre de 100ppb (Granat, 1972 ; Losno et al., 1991). Pour s'assurer que la présence de ces ions n'interférait pas avec la rétention du Fe^{2+} (Toutes les formes du Fe(II) à pH acide se trouvent être sous la forme Fe^{2+}), nous avons effectué des expériences de rétention de Fe^{2+} 10^{-5}M en présence de ces ions, à la même concentration. Les résultats (Tableau 2-14) montrent qu'il n'y a pas d'influence de ces ions sur la rétention du Fe(II) sur la résine.

	$\text{Fe(II)}(10^{-5}\text{M})$	$\text{Fe(II)}+\text{Ca}^{2+}(10^{-5}\text{M})$	$\text{Fe(II)}+\text{Mg}^{2+}(10^{-5}\text{M})$
Fe^{2+} fixé à la résine	$9,6.10^{-6}\text{M}$	$9,6.10^{-6}\text{M}$	$9,6.10^{-6}\text{M}$
Fe^{2+} oxydé	$< 0,4.10^{-6}\text{M}$	$< 0,4.10^{-6}\text{M}$	$< 0,4.10^{-6}\text{M}$
Fe^{2+} fixé $\times 100$ /Fe(II) total	$>95,7\%$	$>95,5\%$	$>94,5\%$

Tableau 2-14 : Interférence des ions divalents

⇒ Cu^{2+} et Co^{2+} :

La ferrozine, faisant partie de la famille des ferroïnes, a la propriété de réagir en tant que ligand bidentate avec le Fe^{2+} , mais aussi avec le Co^{2+} et le Cu^{2+} (Stookey, 1970).

Cette réactivité n'est pas gênante lorsqu'on utilise l'absorption atomique qui est une méthode élémentaire, mais la présence de ces métaux pourrait également occuper les sites de Fe(II) sur la résine. Les quantités de Cu(II) ($<3.2\text{ppb}$: Rancitelly et al., 1970 ; Lim et al., 1990 ; Jickells et al., 1984) et Co(II) ($<5.9\text{ppb}$: Rancitelly et al., 1970) étant faibles, on peut supposer que leur présence n'interférera pas avec celle du fer.

ii. Les complexants du Fe(II)

Parmi les molécules présentes dans les eaux atmosphériques et pouvant former un complexe avec la Fe(II), nous avons retenu l'oxalate ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) et l'acétate (CH_3COO^-). Dans une eau de pluie avec un pH compris entre 4 et 6, ces molécules sont présentes seulement en partie sous leur forme basique. Pour estimer leur importance par rapport à la formation du complexe Fe(FZ)_3^{2+} , nous avons comparé les rapports des concentrations des complexes formés divisés par la concentration en

Fe(II). Ce calcul est effectué avec les constantes d'équilibre de chacun des complexes ainsi qu'avec les concentrations maxima des interférents organiques mesurées dans les eaux de pluie.

Ligands	maximum concentration en M	References	K : constante de complexation	[FeL]/[Fe(II)]
Oxalate : C ₂ O ₄ ²⁻	10 ⁻³ M	Likens et al., 1983	1 ^{ère} → 4.10 ⁴ 2 ^{nde} → 1,6.10 ⁵	1 :40 2 :0,16
Acetate : CH ₃ COO ⁻	5.10 ⁻⁵ M	Likens et al., 1983	25,1	1,3.10 ⁻³
Ferrozine :FZ	6.10 ⁻³ M		3,6.10 ¹⁵	7,8.10 ⁹

Tableau 2-15 : Interférence des molécules organiques ; 2 complexes du peuvent se former en présence d'oxalate (noté 1^{ère} et 2^{nde})

Les valeurs de ces rapports (Tableau 2-15) montrent que l'influence de ces molécules organiques est négligeable par rapport à celle de la ferrozine et que ce ne sera donc pas un obstacle à l'efficacité de notre protocole.

Cette étude nous a permis d'améliorer considérablement notre protocole sur deux aspects fondamentaux, efficacité et reproductibilité par le contrôle de l'acidité et le débit. Cependant un problème se pose au niveau de la collecte des eaux atmosphérique. Nous avons vu que les échantillons passant dans la résine devraient avoir un pH inférieur ou égal à 2. Or les eaux de pluie ne répondent pas à ce critère, leur pH se situant généralement entre 3 et 6 (*Sequeira et Lung., 1995*). Les échantillons devront donc être acidifiés avant leur passage sur la résine. De ce fait, ils seront systématiquement collectés dans des récipients pré acidifiés.

3.Adaptation du protocole aux ultra-traces : Etude à faibles concentrations (10⁻⁸ M)

Nous avons ensuite du adapter notre protocole au domaine des traces afin de résoudre les problèmes de contamination pouvant se poser lorsque l'on travaille sur **des concentrations en fer de l'ordre du ppb, qui sont les concentrations rencontrées dans les pluies**. Ces concentrations sont divisées d'un facteur 100 à 500 par rapport à celles de l'étude à forte concentration. Nous manipulerons désormais sous une hotte à flux laminaire placée dans un environnement de salle blanche.

3.1.Salle blanche :

Les concentrations en fer, durant nos expériences, sont proches des conditions rencontrées dans un système nuageux peu pollué. L'intérêt de travailler en salle blanche est de s'affranchir au maximum

de toutes les sources de contamination pouvant provenir de l'atmosphère locale. Les réactifs et les solvants utilisés doivent être nécessairement d'une très grande pureté.

La salle blanche du LISA est de classe 100 à 1000, c'est à dire qu'elle contient moins de 100 à 1000 particules de plus de 0.5µm par pied cube. Afin de limiter au maximum l'introduction de particules à l'intérieur de celle-ci, une surpression est maintenue en permanence par rapport à l'extérieur. La décontamination en poussière est réalisée par ultrafiltration sur des filtres absolus. L'atmosphère est également purifiée en gaz par un filtre au charbon actif. De plus, une attention particulière est portée sur le choix du matériau constitutif des flacons. Le polyéthylène, le polypropylène et le Téflon, permettent de limiter au maximum l'absorption sur leur surface des impuretés métalliques et sont donc systématiquement choisis (Losno, 1989). Une décontamination préalable rigoureuse de tout le matériel utilisé est nécessaire (Ross, 1986). La qualité des mesures à de telles concentrations nécessitent des conditions de propreté très strictes afin d'éviter tous problèmes de contamination.

Toute la partie expérimentale a été menée en salle blanche par des manipulateurs portant combinaisons, charlottes et chaussons de protection ainsi que des gants non poudrés [Boutron, 1990 #433]. Tout le matériel utilisé a été nettoyé selon un protocole strict de lavage impliquant une immersion dans des solutions d'acide chlorhydrique de pureté croissante. Ces immersions se font au départ dans une salle à atmosphère non contrôlée (salle de lavage) puis en salle blanche sous hotte à flux laminaire. Le Tableau 2-16 résume ce protocole de lavage.

Lieu	Technique	Produits	Temps
Salle de lavage	Lavage et rinçage	Produit vaisselle commercial	
	Immersion	Décon® à 2 % dans 50% eau du robinet + 50% eau purifiée	24 h
	Rinçage	Eau permutée	3 fois
	Immersion	HCl Normapur™ à 2% dans eau purifiée	24 h
Salle Blanche (sous hotte)	Rinçage	Eau purifiée	3 fois
	Rinçage	Eau MilliQ™	5 fois
	Immersion	HCl Ultrapur™ à 0.2N	1 semaine
	Rinçage	Eau MilliQ™	5 fois
	Séchage		12 h

Tableau 2-16 : Résumé du protocole de lavage de tout le matériel utilisé au cours des expériences de laboratoire et de terrain ainsi que pour les analyses. Le Décon® correspond à du Décon®90 concentré (Prolabo) et les acides chlorhydriques correspondent à du HCl 36% R.P. Normapur™ AR (Prolabo) et HCl 30% Normatom™ ultrapur (Prolabo).

Les standards ont été fabriqués à partir de méthanol J.T.Baker, de ferrozine Sigma et d'hydroxylamine Fluka. Les acides minéraux sont très importants, car ils sont utilisés en grand volume aussi bien dans l'ensemble des protocoles de lavage que dans l'acidification des

échantillons. Nous avons utilisé du HNO_3 et du HCl NormatonTM. La solution mère de fer à 1g/L a été préparée par dissolution de 1g de copeaux de fer dans du HCl 30% (en excès), et complété à 1L avec de l'eau déionisée. A partir de cette solution une solution de 1ppm a été réalisée par dilution avec de l'eau déionisée. Cette solution peut alors être introduite dans la salle blanche afin de réaliser les autres solutions de concentration inférieure, par dilution de la solution de 1ppm avec de l'eau milli-Q, du HNO_3 (1%), du méthanol et de la ferrozine (10% en v.: 6.10^{-3}M préparée avec de l'eau Milli-Q). Une solution de Fe(II) à 10^{-3}M a été fabriquée avec 0.392g de sel de Mohr ($\text{FeSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$) Normapur Prolabo. Il a été dissous dans 10ml d'acide sulfurique 10M et la solution a été complétée à 1L avec de l'eau permutée. Son pH final de 1 permet de conserver cette solution avec le fer sous sa forme réduite (au réfrigérateur). Par dilution dans de l'eau milli-Q nous pouvons fabriquer la solution à 10^{-4}M qui sera utilisée pour la fabrication des standards en Fe(II). Le fabricant a certifié une concentration en fer inférieur à 10ppb dans la solution d'acide nitrique ultrapur. Pour l'acidification de nos échantillons à pH 1, l'acide est dilué par 140, pour chaque échantillon, l'acide apportera donc au maximum 70ppt de contamination en fer, ce que l'on peut considérer comme négligeable dans notre cas. Le méthanol et l'hydroxylamine n'ont pas révélé de contamination significative. 8 tests de mesure de fer dans la solution de ferrozine (6.10^{-3}M) ont été réalisés : une moyenne de 1.4ppb de fer a été obtenue avec un écart-type de 0.1ppb. Des résultats préliminaires ont montré une rétention de l'ordre de 20 μmoles de FZ par la résine. La concentration de FZ dans la solution éluée est alors de $6,6.10^{-4}\text{M}$. La concentration en fer est donc 10 fois plus faible, de l'ordre de 150 ppt, et donc négligeable.

3.2.Le dosage des espèces Fe (II) et Fe (III): La spectrométrie d'absorption atomique à four graphite (G.F.A.A.S)

Pour cette étude à faible concentration, le dosage des espèces Fe (II) et Fe (III) est effectué par spectrométrie d'absorption atomique à four graphite. L'appareil de spectrométrie d'absorption atomique utilisé est un appareil Unicam GF 90.

Cette méthode élémentaire permet de doser le fer total, sans possibilité de connaître son degré d'oxydation. Il est nécessaire par ailleurs de constituer deux gammes étalons pour chacune des matrices, eau et eau-méthanol. Ces gammes sont comprises entre 2 et 10 ppb.

g. Principe :

La technique d'absorption atomique est basée sur la mesure de l'absorption d'une radiation UV-visible par des atomes neutres sous forme gazeuse. Le spectre d'absorption atomique d'un élément correspond aux transitions électroniques intervenant lors de l'excitation d'un électron externe et de son passage aux niveaux d'énergie supérieurs, autorisés par les règles de sélection. Le choix d'une longueur d'onde précise permet de sélectionner l'élément étudié. Le dosage d'un élément est dès lors possible en reliant sa concentration à l'intensité absorbée par la loi de Beer-Lambert.

Le schéma de principe d'un appareil mono faisceau classique comporte :

- 1 : une source lumineuse pour émettre la raie requise pour le dosage : la lampe à cathode creuse de fer dans notre cas
- 2 : un dispositif d'atomisation, ici un four ELC
- 3 : un système monochromateur afin d'isoler la raie de mesure
- 4 : un détecteur

Paramètres choisis :

Les analyses doivent être menées dans 2 milieux, eau et eau-méthanol. Dans un premier temps les analyses associées à la mise au point du protocole ont été menées en milieu aqueux. Dans ce milieu simple l'analyse du fer ne présente pas de difficultés particulières et les paramètres sont les suivants :

- la longueur d'onde sélectionnée pour l'analyse du fer est de 248.3 nm et la largeur de la fente de la fenêtre optique est de 0.2nm.
- le temps de mesure est de 2s.
- l'intensité maximum tolérée par la lampe est de 20 mA. Nous la réglons à 80% de cette intensité maximum.
- la correction de fond est faite par une lampe à deutérium.
- le volume d'échantillon injecté est de 20 μ l.

La limite de détection de cette technique d'analyse est de 70 ppt.

Tous les échantillons analysés en absorption atomique sont acidifiés à pH 1 pour éviter une adsorption des métaux sur les parois des contenants. L'acidification est effectuée avec de l'acide nitrique ultra pur.

h.Problèmes rencontrés :

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

$$RSD = \frac{\sigma_X}{\bar{C}_X} \times 100$$

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

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

$$C_X = \bar{C}_X \pm (3RSD \times \bar{C}_X) \text{ (Neuilly, 1996)}$$

où

C_X est la concentration de X considéré

$t_{0,95}$ de la table de Student est de 3 pour 3 mesures donc 2 degré de liberté.

Dans le cas des analyses des échantillons en matrice eau-méthanol (cf.tableau0-6), j'ai remarqué une mauvaise répétabilité des mesures avec des déviations standards élevées (RSD) par rapport aux résultats obtenus en matrice eau (Tableau 2-16).

Or nous souhaitons pouvoir suivre finement l'évolution de la spéciation du fer au cours d'un cycle photochimique en réacteur de simulation, lors d'expériences de dissolution, ou bien encore de mesures de terrain. Des résultats avec de faibles variabilités étaient donc nécessaires pour pouvoir conclure sur les mécanismes.

Résultats :

étalons	abs	RSD
0	0.012	12.7
2	0.072	9
4	0.1307	5.62
6	0.2114	5.39
8	0.2633	2.24
10	0.3265	5.85

Tableau 2-5: gamme d'étalonnage en matrice eau

étalons	abs	RSD
0	0.01	18.2
2	0.044	19.2
4	0.0861	26.24
6	0.11	10.9
8	0.149	22.5
10	0.16	9.8

Tableau 2-6: gamme d'étalonnage en matrice eau-méthanol

Nous avons alors supposé que la présence de méthanol était la cause de la mauvaise reproductibilité des résultats. J'ai donc cherché à améliorer l'analyse.

i. Amélioration de l'analyse :

3 possibilités s'offraient à nous :

- soit éliminer le méthanol qui semble poser problème
- soit utiliser une autre méthode d'analyse telle que l'ICP-AES (Inductive coupled plasma-atomic emission spectroscopy)
- soit améliorer le programme thermique de l'absorption atomique

i. Elimination du méthanol :

⇒ Substitution du méthanol par de l'EDTA

J'ai tout d'abord pensé éliminer le méthanol en le remplaçant par l'EDTA, en espérant que son rôle de solution tampon et de complexant permettrait de récupérer le Fe(II) par complexation préférentielle par rapport à la ferrozine. En effet, Varrault (1998) a montré que la quantité de ferrozine retenue sur la résine diminuait avec l'augmentation du pH et passait de 19.3 μmol à pH 2 à 3 μmol pour pH 3 jusqu'à 1.8 μmol pour un pH 4.

Le protocole d'analyse sur une solution de concentration connue de 5ppb a été appliqué sur 4 résines en remplaçant le méthanol par de l'EDTA (10^{-2} M). Les résultats obtenus, donnés dans le Tableau 2-17, ne sont pas reproductibles.

[FeII] théorique	R1		R2		R3		R4	
	moyenne	RSD	moyenne	RSD	moyenne	RSD	moyenne	RSD
5ppb	2.085	2.53	0.734	3.8	1.328	4.05	1.986	2.87

Tableau 2-17: résultats avec EDTA

On peut remarquer immédiatement que moins de 50% du Fe(II) est récupéré. La répétabilité sur un échantillon est bonne (cf. RSD dans le Tableau 2-17), mais, il est clair, au vu des résultats que le complexe Fe-FZ semble plus fort.

Cette technique ne s'est donc pas avérée concluante.

⇒ Evaporation du méthanol

Une deuxième possibilité consistait à éliminer le méthanol en le faisant s'évaporer à 60°C.

Tout d'abord, j'ai fait évaporer à sec les 15ml de 4 solutions de concentrations connues, 0-2-5-10 ppb. Je l'ai ensuite reprises avec 15ml d'eau Milli-Q acidifiée à 1%.

J'ai passé en SAA les 4 solutions de départ en matrice eau-méthanol et les 4 solutions reprises en matrice eau.

Les résultats sont donnés dans le Tableau 2-187:

conc.théoriques	analyse en matrice eau-méthanol (ppb)		analyse après évaporation (ppb)	
	concentration	RSD	concentration	RSD
0	0.128	19.26	2.32	5.37
2	2.16	11.61	3.57	5.15
5	5.62	17.58	3.52	3.81
10	11.17	8.76	5.97	5.97

Tableau 2-18 : Passage des échantillons en matrice eau-méthanol

On peut remarquer des RSD bien meilleures après reprise de l'échantillon à sec par l'eau acidifiée, mais les solutions de faible concentration s'en trouvent contaminées et celles de forte concentration subissent une perte systématique.

Cette méthode apparaît donc comme peu fiable. De plus, elle est très longue à mettre en oeuvre.

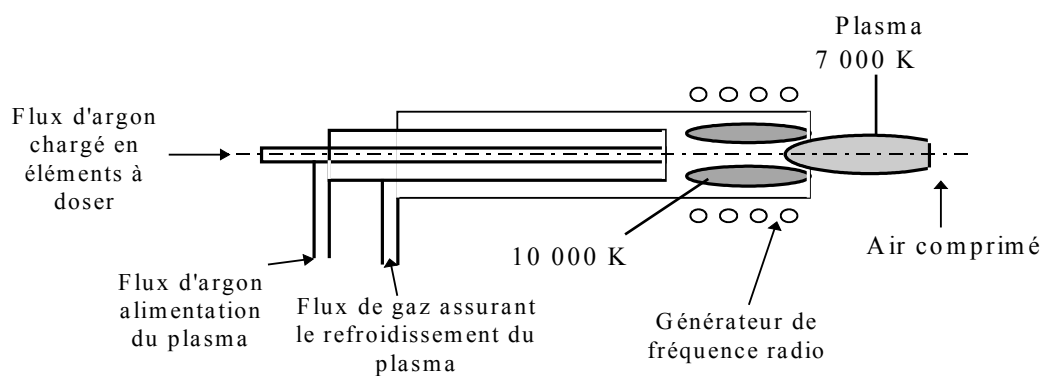
ii. Utilisation de l'ICP-AES (Inductive Coupled Plasma-Atomique Emission Spectrometry) :

La seconde possibilité pour tenter de résoudre ce problème de mauvaise reproductibilité consistait à changer la méthode d'analyse et à analyser les échantillons en matrice eau-méthanol par ICP-AES.

La spectrométrie d'émission atomique de plasma d'argon à couplage inductif (ICP-AES).

L'ICP utilisée est un Optima 3000 de chez Perking-Elmer. La source d'émission est dans notre cas une torche à plasma axiale où le bout froid de la flamme est soufflé par de l'air comprimé. Cette torche permet des mesures dans l'axe du plasma, c'est à dire une intégration des mesures sur toute la longueur de la flamme, cette caractéristique ayant pour conséquence une bonne sensibilité.

Cette technique d'analyse consiste à mesurer les raies d'émission des éléments atomisés passés sous forme excitée sous l'effet de la température dans le plasma. L'échantillon liquide est dispersé et séché en aérosols solides dans un nébuliseur, les éléments présents sont alors atomisés dans la torche à plasma. Un spectromètre mesure de façon simultanée l'ensemble des photons émis aux différentes longueurs d'onde par excitation ou ionisation des éléments présents, chaque longueur d'onde étant caractéristique d'un élément donné. Pour chaque élément étudié, l'analyse porte sur 2 raies d'émission minimum afin de s'assurer de la justesse des résultats. Les concentrations ont été déterminées par un étalonnage externe réalisé à partir d'une solution multiélémentaire. Cette technique est particulièrement intéressante car elle permet d'apporter un maximum de renseignements sur les éléments solubilisés de façon très rapide et avec une sensibilité telle que l'analyse des faibles concentrations est possible.



Puissance du plasma	1400 W
Flux du nébuliseur	0.7 L/min
Flux du plasma	15 L/min
Flux du gaz auxiliaire	0.7 L/min
Vitesse de la pompe	1.2 mL/min
Temps d'intégration	50 s
Nombre de mesure par échantillon	3
Mode de mesure	surface

Tableau 2-19: Paramètres d'analyse en ICP-AES en mode simultané quelque soit le type de nébuliseurs utilisés.

Dans notre cas, 2 types d'équipement ont été essayés, le nébuliseur ultrasonique (USN) et le nébuliseur cyclonique (CCN). Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau 2-19. Tout d'abord nous avons utilisé un nébuliseur ultrasonique pour lequel la limite de détection est la plus faible (Tableau 2-20).

Eléments	Limites de détection USN (ppb)	Limites de détection CCN (ppb)
Al	0.08	0.25
Ba	0.02	0.08
Ca	0.06	1.10
Cu	0.03	0.23
Fe	0.03	0.11
K	0.53	5.02
Mg	0.009	0.06
Mn	0.004	0.02
Na	0.22	1.64
Si	0.40	2.53
Sr	0.003	0.003

Tableau 2-20 : Limites de détection trouvées pour quelques éléments en fonction du type de nébuliseurs utilisés.

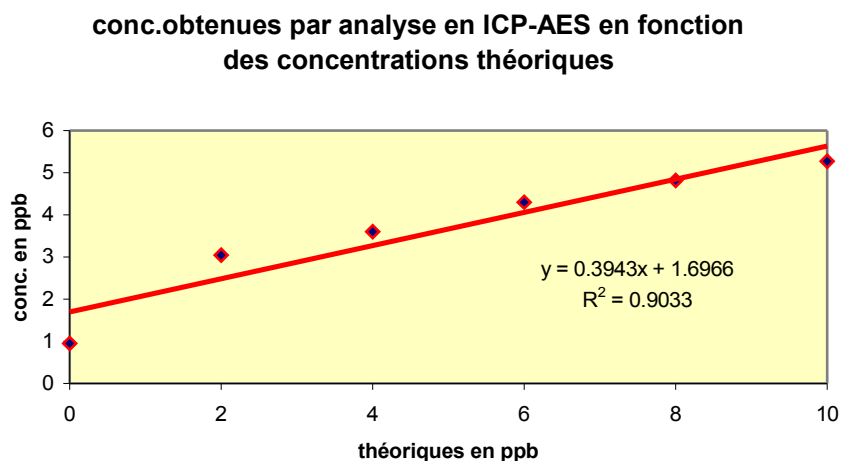


Figure 2-12 : Résultat obtenus par ICP-AES

Les résultats obtenus sur les solutions de concentrations connues sont reportés sur un graphique en fonction de leur concentration théorique (Figure 2-6). Une non linéarité et une pente de 0.4 au lieu de 1 ont été observées. Il semble y avoir un palier vers 5 ppb. Ce palier rend impossible toutes mesures pour des solutions de concentration supérieure à 5ppb. On a pu remarquer que les RSD étaient meilleures (comprises entre 8.43% et 2.90%) mais les résultats sont globalement mauvais.

Les résultats n'étant pas concluants nous avons essayé le nébuliseur cyclonique devant permettre un domaine de linéarité plus large. Mais après quelques essais, nous avons remarqué que la présence de méthanol posait de sérieux problèmes au niveau de la nébulisation, entraînant systématiquement l'extinction de la flamme dans le cas du nébuliseur cyclonique.

L'ICP-AES ne peut donc pas être utilisé dans notre cas pour l'analyse des échantillons eau-méthanol.

iii. Optimisation du programme thermique de la spectroscopie atomique à four graphite :

Au final, j'ai donc fait le choix d'essayer d'améliorer le programme thermique par la méthode du simplex (Sofikitis et al, 2004, en annexe).

Il existe 3 grandes étapes en absorption atomique :

⇒ le séchage qui va conduire à l'évaporation totale du solvant : cette étape a été améliorée dans un premier temps, en réalisant une montée de température progressive. Il s'agit là d'une sorte de distillation fractionnée (Annexe 5).

⇒ L'étape de calcination ou pyrolyse qui permet de simplifier la matrice de l'échantillon.

⇒ L'atomisation qui permet de dissocier la matrice résiduelle et d'atomiser le plus sélectivement possible l'élément dosé, ici le fer.

Ces 2 dernières étapes, importantes, ont fait l'objet de notre optimisation par le simplex. Les programmes thermiques sont donnés, avant l'optimisation (Tableau 2-21) et après (Tableau 2-22).

N° de phase	T°C	palier en s	Rampe (°C.s ⁻¹)	Ar (l.mn ⁻¹)
1	57	15.0	2	3
2	70	5.0	1	3
3	95	5.0	1	3
4	120	5.0	10	3
5	500	2.0	100	2
6	1100	10.0	100	2
7	2400	2.0	1500	0
8	2500	2.0	100	2
9	2000	2.0	-800	2
10	1400	2.0	-600	2

Tableau 2-21 : Programme thermique avant optimisation par le simplex

Les 4 paramètres clés des 2 dernières étapes du programme thermique sont la température de calcination, le palier de calcination, la rampe de montée de la température d'atomisation et la température d'atomisation elle-même. L'analyse par simplex a conduit à adopter les valeurs suivantes : $T_{cal}=1200^{\circ}\text{C}$, palier=10s, rampe= $100^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ et $T_{at}=2700$

Après optimisation, nous pouvons remarquer que pour ce type de matrice plus complexe il semble nécessaire d'augmenter la température de calcination ainsi que celle d'atomisation.

N° de phase	T°C	Palier en s.	Rampe (°C.s ⁻¹)	Débit d'Ar (l.mn ⁻¹)
1	85	15.0	2	3
2	97	15.0	1	3
3	99	15.0	1	3
4	100	15.0	5	3
5	120	5.0	10	3
6	500	5.0	100	2
7	1200	10.0	100	2
8	2700	2.0	1500	0
9	2800	2.0	100	2
10	2000	2.0	-800	2

Tableau 2-22 : Programme thermique après optimisation

Nous pouvons ainsi comparer les résultats obtenus avant et après optimisation (Tableau 2-23).

	Eau		Eau-methanol			
	absorbance	RSD en %	avant optimisation		Après optimisation	
standards en ppb			absorbance	RSD en %	absorbance	RSD en %
0	0.012	33	0.01	18.2	0.023	11.7
2	0.067	4.13	0.044	19.2	0.141	0.8
4	0.137	3.21	0.086	26.3	0.245	1
6	0.200	0.05	0.11	10.9	0.351	1.1
8	0.272	1.92	0.149	22.5	0.413	1.2
10	0.334	0.87	0.160	9.8	0.562	1

Tableau 2-23 : Comparaison des résultats obtenus avant et après optimisation

Après optimisation les RSD sont inférieures à 2% (si on exclut les blancs). La détection limite est de 0.2 ppb.

Pour déterminer la justesse de l'analyse, nous avons analysé 3 solutions de SLRS 4 (Saint Laurent River Surface : un Standard fourni par le Geological Survey Quality Assurance Branch) que nous avons dilué dans la même matrice eau-méthanol. 3 solutions ont été réalisées et analysées 3 fois (pour chaque fois 3 répliqués) afin de mesurer la reproductibilité. Nous avons calculé les écarts relatifs sur les 3 mesures (noté rsd), puis la RSD sur les 9 mesures.

	conc	moyenne	ecartyp	rsd	3rsd*moy
solution1	97,8				
solution1	98,4				
solution1	96,0	97,4	1,3	1,3%	3,9
solution2	101,7				
solution2	96,3				
solution2	93,7	97,2	4,1	4,2%	12,2
solution3	97,6				
solution3	98,0				
solution3	101,5	99,1	2,2	2,2%	6,5
moyenne	97,9	97,9			
ecart-type	2,5	1,0	2,5	2,6%	7,5
RSD	2,60%	1,03%			
3rsd*moy	7,6	3,0			

Tableau 2-24 : Tableau statistique après le test sur SLRS 4

L'écart relatif (colonne rsd) est toujours inférieur à 5% montrant ainsi une bonne reproductibilité (Tableau 2-24).

La moyenne de ces 9 mesures est de 98 ± 8 ppb. La valeur certifiée est de 103 ± 5 ppb. L'écart entre la valeur certifiée et les valeurs mesurées est de 5%, Les valeurs mesurées se trouvent bien dans les barres d'incertitudes du fournisseur (Tableau 2-25).

	Concentration Certifiée (ppb)	Incertitude (ppb)	Concentration Mesurée (ppb)	Incertitude (ppb)	Différence %
Fe	103	5	98	8	5

Tableau 2-25 : Comparaison entre la valeur trouvée et la valeur certifiée

On peut ainsi conclure que le protocole analytique est validé, ce qui va nous permettre d'entreprendre et d'exploiter des expériences dans le domaine des concentrations rencontrées dans la phase aqueuse.

3.3. Qualification pour l'analyse de Fe(II)/Fe(III) en phase aqueuse atmosphérique

j. Vérification du degré de contamination de la résine Sep Pak :

Nous avons testé systématiquement traité les étapes du protocole afin de déceler d'éventuelles contaminations.

⇒ Etape 1 : Lavage de la résine

- passage de 10 ml de méthanol pour éliminer les molécules organiques puis rinçage avec 10ml d'eau Milli-Q. Le débit est de 10 ml / min.

⇒ Etape 2 : Conditionnement de la résine.

- passage de 15 ml de solution de ferrozine afin de fixer la phase stationnaire. La résine est ensuite rincée avec 40 ml d'une solution d'eau Milli-Q à pH 2. Le débit est de 10 ml /min.

⇒ Un **blanc de manipulation** constitué d'un « étalon 0 ppb » va donc être utilisé comme échantillon. A toutes les étapes du protocole, les solutions issues de la résine seront ensuite analysées et le fer dosé.

Chaque opération est répétée 2 fois.

Nous préparons cette solution de la même façon qu'un étalon.

0.3 ml d'hydroxylamine sont introduits dans un flacon. Ce composé, très réducteur, est utilisé dans la préparation des étalons afin de nous assurer que les espèces Fe (II) ne s'oxydent pas en Fe (III).

0.3 ml d'acide nitrique 1M sont ajoutés.

La solution est ensuite complétée à 30 ml avec de l'eau Milli-Q.

Nous obtenons ainsi un étalon 0 ppb à pH 2.

i. Test du protocole avec un « étalon 0 ppb » :

Etape 1 (lavage de la résine)

La solution de rinçage, constituée uniquement d'eau Milli-Q non acidifiée, est récupérée en sortie de résine et elle est analysée.

	Test 1	Test 2
[Fer] (ppb)	< L.D	< L.D

Tableau 2-26 : Analyse de la solution de rinçage après son passage dans la résine

Nous voyons donc que la résine ne relargue pas de fer lorsqu'elle est simplement rincée à l'eau Milli-Q (Tableau 2-26).

Etape 2 (conditionnement de la résine)

La ferrozine est ensuite installée comme phase stationnaire sur la résine. L'excédent de ferrozine est ensuite éliminé par la solution de rinçage (constituée d'eau Milli-Q acidifiée à pH 2). Les 10 derniers ml de la solution de rinçage de la ferrozine interstitielle sont récupérés et complétés à 30 ml avec de l'eau Milli-Q puis analysés.

	Test 1	Test 2
[Fer] (ppb)	5.8	6.1

Tableau 2-27 : Analyse de la solution de rinçage de la ferrozine interstitielle après son passage dans la résine.

La solution de rinçage est par conséquent contaminée après son passage sur la résine (Tableau 2-27). Nous avons vu que la ferrozine n'était pas une source significative de contamination. Cette contamination ne peut donc venir que de la résine. La résine étant déjà conditionnée, nous pensons que l'essentiel de la contamination doit être sous forme de Fe (III), le Fe (II) étant retenu par la résine. Ces tests montrent que le fer n'est pas décroché par l'eau Milli-Q alors qu'il l'est par l'eau Milli-Q acidifiée. Nous pensons que le passage d'une solution acide solubilise des hydroxydes ou des colloïdes de Fe(III) et les entraîne ainsi en solution. Le passage d'une solution acidifiée pourrait donc s'avérer être un bon moyen de décontamination de nos résines.

Etape 3 (passage de l'étalon 0 ppb)

« L'étalon 0 ppb » est passé dans la résine, recueilli à la sortie, puis analysé.

	Test 1	Test 2
[Fer] (ppb)	1.7	1.5

Tableau 2-28 : Analyse de l'étalon 0 ppb après son passage dans la résine

La solution récupérée contient du fer mais elle est moins contaminée que la solution de rinçage de la ferrozine interstitielle (Tableau 2-28). Nous pensons que la contamination est moins importante ici qu'à l'étape 2 car l'hydroxylamine contenue dans l'étalon a pu réduire une partie du Fe (III) en Fe (II), qui est ensuite retenu par la ferrozine, limitant ainsi la quantité de fer récupérée en solution.

Etape 4 (élution par 6ml de méthanol)

On analyse la solution éluante à la sortie de la résine. Cette solution constitue en fait **le blanc de manipulation**.

	Test 1	Test 2
[Fer] (ppb) du blanc de manipulation	7.4	7.7

Tableau 2-29 : Analyse de la solution éluante après son passage dans la résine

La concentration du blanc de manipulation est élevée comme envisagé précédemment (Tableau 2-29). Il est probable que la ferrozine se soit complexée avec le fer initialement présent dans la résine sous forme de Fe (II) et avec le Fe (III) réduit par l'hydroxylamine. Lorsque la ferrozine est éluee, le fer est également récupéré ce qui explique les importantes quantités de fer dans le blanc de manipulation. L'utilisation conjuguée de ferrozine et d'hydroxylamine s'avère être finalement un bon moyen de décontamination de nos résines.

ii. Décontamination de la résine Sep Pak :

Pour que la méthode de séparation soit utilisable dans le cadre des eaux atmosphériques très faiblement chargées en fer, il est donc impératif d'avoir des blancs de manipulation aussi faibles et reproductibles que possible.

Les résines doivent être décontaminées avant de pouvoir être utilisées dans le domaine des traces. Conformément aux conclusions de l'étude précédente sur l'échantillon à 0ppb, nous allons recourir à l'utilisation conjuguée de la ferrozine et l'hydroxylamine. Nous pouvons donc effectuer plusieurs cycles conditionnement / élution pour accroître l'efficacité de la décontamination.

⇒ Utilisation de la ferrozine et de l'hydroxylamine pour décontaminer la résine Sep Pak :

Sept cycles de décontamination identiques ont été effectués sur deux résines. A chaque cycle la solution éluante est récupérée en sortie de résine, complétée à 30 ml avec de l'eau Milli-Q et analysée afin d'y doser le fer (cela constitue un blanc de manipulation). Les résultats se trouvent dans la Figure 2-13.

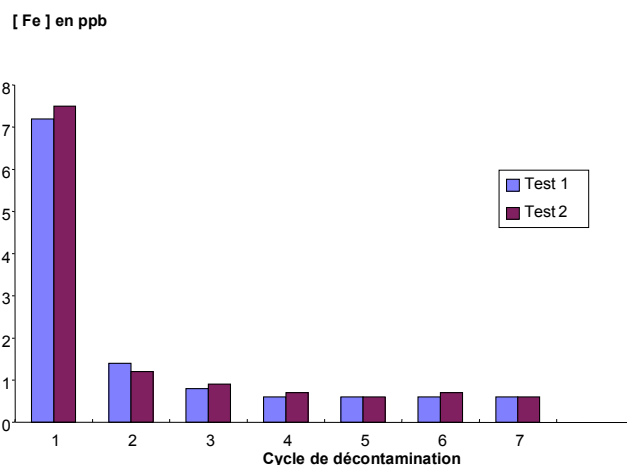


Figure 2-13 : décontamination des résines par utilisation conjuguée d’hydroxylamine et de FZ

La concentration de la solution éluante décroît très vite entre le premier et le deuxième cycle de décontamination, elle passe de 7.4ppb pour le premier à 1.7ppb pour le second. Cette décroissance est ensuite beaucoup plus faible et à partir du quatrième cycle la concentration ne diminue pratiquement plus. Des concentrations de l’ordre de 0,6 ppb sont finalement obtenues. Les valeurs des blancs de manipulation obtenus avec les différentes méthodes de décontamination sont résumées dans le Tableau 2-30.

	Sans décontamination	Décontamination avec une solution d’eau acidifiée	Décontamination par l’utilisation conjuguée de ferrozine et d’hydroxylamine
Test 1	7,4 ppb	2,9 ppb	0,6 ppb
Test 2	7,7 ppb	3,0 ppb	0,7 ppb

Tableau 2-30: Influence de la méthode de décontamination sur la valeur du blanc de manipulation

• DECONTAMINATION DES RESINES :

1. Cycle de décontamination :

Etape 1 : passage de 10 ml de méthanol, rinçage avec 10 ml d’eau milli-Q.

Etape 2 : passage de 30 ml d’une solution d’eau milli-Q acidifiée à pH 2 (400µl d’HNO₃ 1M dans 500 ml total).

Etape 3 : passage de 10 ml de solution de ferrozine (concentration 6.10⁻³M soit 0.31 g de ferrozine dans 100 ml total).

Etape 4 : passage de 30 ml d’une solution d’hydroxylamine acidifiée à pH 2(10 g d’hydroxylamine dans 100ml total).

Etape 5 : passage de 6 ml de méthanol.

Etape 6 : passage de 20 ml de méthanol puis de 100 ml d'une solution d'eau milli-Q acidifiée à pH2.

On n'effectue la 6^{ème} étape que lors du dernier cycle, en l'occurrence le 3^{ème}.

C'est à dire que l'on fait 3 fois les 5 premières étapes, on recueille la solution après le passage de la 5^{ème} étape et pour la dernière on recueille également la 6^{ème}.

2. Conditionnement de la résine :

Etape 1 : lavage de la résine par passage de 10 ml de méthanol et 10 ml d'eau milli-Q.

Etape 2 : passage de 15 ml de FZ à pH 2 puis 40 ml d'eau acidifiée à pH 2.

k. Vérification de la reproductibilité des valeurs de blanc de manipulation :

Dix blancs de manipulations sont effectués afin de vérifier leur reproductibilité, les dix résines utilisées ont subi chacune les quatre cycles de décontamination successifs (Tableau 2-31).

	Absorbance	[Fe] en ppb
Test 1	0,031	0,566
Test 2	0,039	0,819
Test 3	0,037	0,756
Test 4	0,034	0.661
Test 5	0,041	0,882
Test 6	0,036	0.724
Test 7	0,035	0.693
Test 8	0,034	0.661
Test 9	0,037	0.756
Test 10	0,036	0.724

Tableau 2-31: Test de reproductibilité des blancs de manipulation

⇒ Absorbance :

La valeur moyenne est de 0.036 avec un écart type sur les dix valeurs de 0.003.

La valeur de l'écart type sera utilisée pour calculer la limite de détection de la méthode de séparation.

⇒ Concentration :

La valeur moyenne de la concentration est de 0.724 ppb avec un écart type sur ces dix valeurs de 0.091 ppb.

Les blancs de manipulation obtenus ont une reproductibilité satisfaisante. De plus leur valeur est assez basse pour que la limite de détection soit compatible avec l'étude des traces. Nous

considérons par conséquent que le protocole de décontamination dont nous disposons est maintenant efficace et bien adapté

⇒ Limite de détection de la méthode de séparation :

L'un des objectifs de notre travail était d'atteindre une limite de détection des espèces Fe (II) assez basse pour pouvoir les doser dans les eaux de pluie.

La formule suivante est utilisée pour définir la limite de détection :

$$L.D = t\sigma/a$$

- a est la pente de la droite d'étalonnage.

- σ est l'écart type des blancs de manipulation de la méthode. Nous prenons les 10 valeurs de blancs de manipulation.

- t est un paramètre que l'on détermine grâce à la loi de Student et qui est fonction du nombre de blancs de manipulation et de l'intervalle de confiance. Nous disposons de 10 valeurs de blanc et l'intervalle de confiance désiré est de 99 %. Dans ces conditions le paramètre t déterminé par la loi de Student est proche de 3. La limite de détection est obtenue par un simple calcul.

$$\begin{aligned} L.D &= 3 (2.8 \cdot 10^{-3}) / 0.031 \\ &= 0.3 \end{aligned}$$

$$L.D = 0.300 \text{ ppb} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

La limite de détection obtenue est donc tout à fait satisfaisante.

Cependant, une contamination reste perceptible, particulièrement lors du stockage prolongé des résines (Tableau 2-32). En effet au cours de certaines expériences où nous avons stocké des résines pendant quelques jours nous avons remarqué un relargage de fer après reconditionnement pour utilisation.

Or nous avons besoin de préparer des résines à l'avance pour pouvoir traiter les différents échantillons en sortie de réacteur de simulation ou pour faire des analyses de systèmes nuageux in situ. J'ai donc du améliorer le protocole de décontamination des résines.

On s'est orienté sur une augmentation de la durée de décontamination pour améliorer la qualité des blancs après stockage des résines. J'ai ainsi ajouté une étape 4bis où après le passage de

l'hydroxylamine (qui permet d'avoir du fer sous forme réduite), sont stockées les résines durant 24h dans de l'eau acidifiée à pH 2.

Pour vérifier la pertinence de cette procédure, j'ai étudié le nouveau protocole de décontamination sur 4 résines.

Sur une période de 3 semaines, j'ai régulièrement vérifié la concentration en Fe(II) contenue dans nos résines. La FZ était récupérée par élution avec du méthanol et analysée en G.F.A.A.S puis les résines reconditionnées. Les résultats sont donnés dans le Tableau 2-32.

Compte tenu des concentrations attendues, nous travaillons sur une gamme d'étalonnage qui s'étale de 0ppb à 10ppb.

Durée de stockage	R1	R2	R3	R4
	concentration moyenne	concentration moyenne	concentration moyenne	concentration moyenne
t ₀ + 24 heures	0.96	6.7	1.01	1.13
t ₀ + 1 semaine	0.32	3.92	1.37	0.31
t ₀ + 2 semaines	0.05	0.4	0.06	0.11
t ₀ + 3 semaines	0.05	0.08	0.2	0.15

Tableau 2-32 : Vérification de la décontamination des résines

La méthode de décontamination suivie d'un stockage dans de l'eau acidifiée permet d'avoir au final un niveau de blanc de meilleure qualité que ceux obtenus précédemment, qui étaient d'environ 0.7 ppb.

Au bout de 3 semaines, nous obtenons des résines qui ne semblent plus varier (Tableau 2-32).

Donc en faisant 3 cycles de décontamination, en suivant le nouveau protocole de décontamination suivi d'un conditionnement - récupération tous les 7 jours sur une période de 3 semaines, on peut stocker les résines pendant au moins une semaine.

Finalement le protocole de décontamination des résines est le suivant :

<p>1. Cycle de décontamination :</p> <p>Etape 1 : passage de 10 ml de méthanol, rinçage avec 10 ml d'eau milli-Q.</p> <p>Etape 2 : passage de 30 ml d'une solution d'eau milli-Q acidifiée à pH 2 (400µl d'HNO₃ 1M dans 500 ml total).</p> <p>Etape 3 : passage de 10 ml de solution de ferrozine (concentration 6.10⁻³M soit 0.31 g de ferrozine dans 100 ml total).</p>

Etape 4 : passage de 30 ml d'une solution d'hydroxylamine acidifiée à pH 2 (10 g d'hydroxylamine dans 100ml total).

Etape 4bis : on place les résines 24h dans de l'eau Milli-Q acidifiée à pH 2.

Etape 5 : passage de 6 ml de méthanol.

Etape 6 : passage de 20 ml de méthanol puis de 100 ml d'une solution d'eau milli-Q acidifiée à pH2.

On effectue la 6^{ème} étape que lors du dernier cycle, en l'occurrence le 3^{ème}.

C'est à dire que l'on fait 3 fois les 5 premières étapes, on recueille la solution après le passage de la 5^{ème} étape et pour la dernière on recueille également la 6^{ème}.

⇒ 3 * (Conditionnement et stockage pendant 1 semaine dans de l'eau acidifiée puis élué)

Une fois vérifiée que ces résines sont bien décontaminées, on peut les conditionner suivant le protocole déjà existant :

2. Conditionnement de la résine :

Etape 1 : lavage de la résine par passage de 10 ml de méthanol et 10 ml d'eau milli-Q.

Etape 2 : passage de 15 ml de FZ à pH 2 puis 40 ml d'eau acidifiée à pH 2.

Stockage des résines conditionnées dans de l'eau acidifiée à pH 2.

4. Conclusion :

La méthode d'analyse du fer en matrice eau-méthanol a été optimisée par la méthode du simplexe. Une méthode de séparation du Fe(II)/Fe(III) a été adaptée pour l'analyse aux faibles niveaux de concentration rencontrée dans la phase aqueuse atmosphérique.

Cette mise au point a constitué une part importante de ce travail mais absolument nécessaire afin de pouvoir entreprendre nos expériences de simulations d'une goutte d'eau nuageuse.

Chapitre 3 : Facteurs influençant la dissolution du fer en phase aqueuse atmosphérique

La méthode de séparation Fe(II)/Fe(III) rendue opérationnelle, j'ai pu entreprendre des expériences en laboratoire afin de mieux comprendre le cycle du fer dans la phase aqueuse atmosphérique.

La source principale de métaux de transition dans la phase aqueuse atmosphérique étant la dissolution des aérosols, des expériences de laboratoire ont été menées au cours desquelles, les facteurs influençant la dissolution du fer ainsi que la distribution Fe(II)/Fe(III) ont été étudiés.

1. Montage expérimental :

Les expériences ont été effectuées dans un réacteur à circuit ouvert qui a été mis au point au laboratoire (Desboeufs et al., 1999). Le montage expérimental est présenté en Figure 3-14.

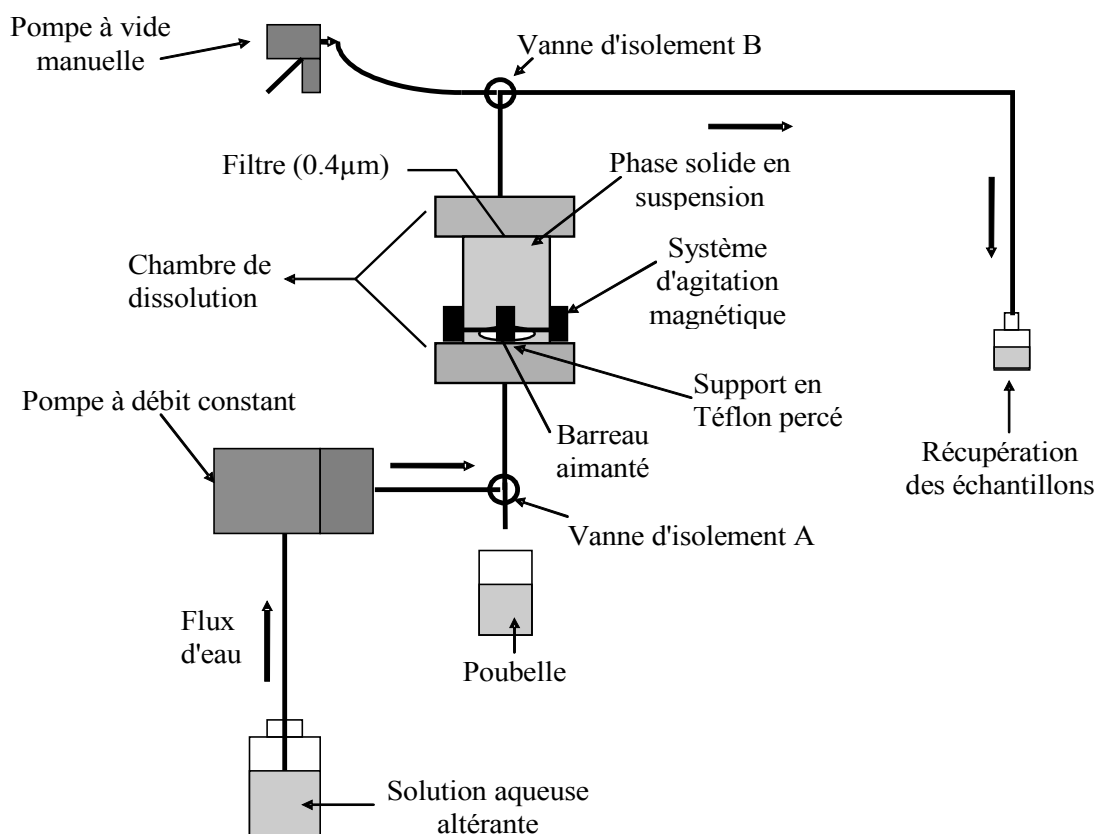


Figure 3-14: Dispositif général d'une expérience de dissolution en circuit ouvert

Ce dispositif expérimental est constitué de deux parties (Desboeufs, 2001).

Un système de circulation de la phase aqueuse: Le flux d'eau est assuré par une pompe à membrane (Prominent® tout Téflon™ avec valves en agate).

Une chambre de dissolution: Cette chambre est constituée d'une partie centrale en polycarbonate transparent, cloisonnée en bas par un support en Téflon™, et en haut par un filtre en polycarbonate Nucléopore de porosité 0.4µM et de diamètre 32 mm. Cette porosité permet de retenir dans le réacteur ce qui sera considéré comme insoluble [Lim, 1990]. Un agitateur magnétique est également placé dans la chambre de dissolution afin de maintenir la suspension homogène.

La vitesse d'une réaction correspond au nombre de moles consommées par la réaction par unité de temps. En système ouvert, cette variation du nombre de moles dépend de la réaction de dissolution elle-même, ainsi que du passage constant de la solution altérante qui va diluer le système. Pour le réacteur de dissolution parfaitement agité, on peut écrire la vitesse de réaction en fonction des paramètres du réacteur et des concentrations mesurées en éléments dissous:

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

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

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

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

L'expression de la vitesse de dissolution dans le réacteur en circuit ouvert et dans nos conditions d'expériences est la suivante:

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

1.1. Protocole opératoire

La phase solide est déposée au centre du support en Téflon™ percé. Ce support est ensuite assemblé à la chambre de dissolution. En vue de déterminer les vitesses de dissolution, les concentrations en espèces dissoutes sont mesurées à différents temps en sortie de réacteur. Les prélèvements en sortie de réacteur sont effectués toutes les 2 minutes pendant les 20 premières minutes de réaction puis aux temps t=25, 30, 45 et jusqu'à 60 minutes, ce dernier correspondant au temps de vie moyen d'un nuage. La durée de prélèvement est de 1 minute.

Tout au long de l'expérience, le débit est déterminé par mesure du volume de chaque prélèvement en sortie de réacteur (20 ml/min. en moyenne). La prise d'échantillon est donc de 20ml en

moyenne. Elle se fait dans de petits flacons en polypropylène ou en polyéthylène contenant 200 μ l d'acide nitrique à 1M (Normatom™ Prolabo®) de telle sorte que l'échantillon collecté soit amené à pH 2 en vue de la séparation Fe(II)/Fe(III) ayant lieu immédiatement après sur la colonne. Cette acidification est nécessaire (cf Chap.II) pour permettre une bonne rétention du Fe(II) par la résine. Après séparation, les solutions sont à nouveau acidifiées avec 200 μ l de HNO₃ ultra pur à 65% (Normatom™ Prolabo®) de telle sorte que le pH de la solution soit inférieur à 1. Cette deuxième acidification permet à la fois d'éviter une éventuelle adsorption des éléments dissous sur les parois des flacons [Boutron, 1990] et les interférences dues à la matrice lors de l'analyse élémentaire [Losno, 1989].

Ces expériences en réacteur hétérogène ouvert nous permettent de reproduire la dissolution de particules en phase aqueuse atmosphérique. Elles ont donc été réalisées sur différentes phases solides susceptibles d'intervenir dans le cycle du fer.

1.2.Choix de la phase solide

D'un point de vue minéralogique 2 groupes de minéraux constituent le sol :

- ◆ Minéraux primaires qui représentent la roche sous-jacente. Ce sont des minéraux silicatés que l'on retrouve dans des fractions granulométriques grossières car ils n'ont pas été altérés. Le quartz, les feldspaths, les micas et les pyroxènes sont les principaux minéraux qui appartiennent à ce groupe (Sposito, 1989)

- ◆ Minéraux secondaires qui sont le résultat de l'altération des minéraux primaires. Ils se retrouvent donc dans des fractions granulométriques plus fines ($\approx 2\mu$ m). Les principaux minéraux sont les argiles, les oxydes et hydroxydes.

Les particules atmosphériques d'origine terrigènes sont issues des sols par érosion éolienne et sont donc composées par ces 2 types de minéraux. Une fois dans l'atmosphère, ces particules peuvent être incorporées dans les nuages où elles serviront de source principale de fer dans les zones à forte influence « terrigène ». Pour mener cette étude nous nous sommes appuyés sur :

- d'une part des minéraux purs riches en fer et usuellement rencontrés dans les aérosols atmosphériques.

Nous avons opté pour une argile pure et les 2 oxy-hydroxydes ferriques les plus rencontrés dans les aérosols atmosphériques, c'est-à-dire l'hématite et la goethite. L'analyse d'aérosols atmosphériques par spectroscopie Mössbauer a démontré que le fer était généralement présent sous forme amorphe mais que 5.5% du fer total dans les particules solides se trouvait sous forme d'hématite et 2.4% sous forme de goethite (Dedik et al., 1992). Ces formes ferriques cristallisées étant ubiquistes dans la

nature, elles ont souvent été utilisées pour mieux comprendre les cycles de dissolution du fer et surtout pour mieux cerner l'importance des mécanismes de dissolution réductive (Pehkonen et al., 1995 ; Liang et al., 2000 ; Larsen et Postma, 2001). L'étude des oxydes ferriques a montré que la dissolution était influencée par des protons, des ligands et des réducteurs. Des expériences de dissolution, en géochimie, montrent que les argiles semblent être plus solubles que les oxydes. On peut alors penser qu'elles constitueraient une source plus importante de fer dissous. C'est pourquoi, nous avons travaillé avec la vermiculite. Cette argile est utilisée couramment en horticulture pour ses qualités d'aération, de rétention de l'eau et de fertilisation, elle est donc susceptible d'être retrouvée dans l'atmosphère.

- d'autre part sur des analogues d'aérosols (phases mélangées).

J'ai choisi des Loess collectés au Cap Vert. Ce sont des aérosols sahariens déposés à l'holocène et qui ont été contaminés par les minéraux primaires du sol du Cap Vert.

1.1. Description des phases solides :

1. Les phases solides pures

. Oxy-hydroxydes ferriques :

Nous avons considéré la goethite (α -FeOOH) et l'hématite (α -Fe₂O₃). Ils sont composés essentiellement de Fe(III).

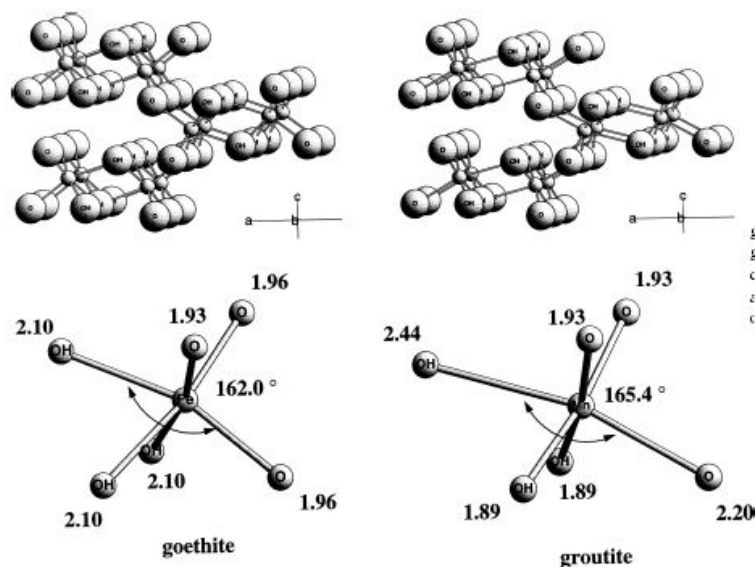


Figure 3-15 : Structure de la goethite (FeOOH) et de groutite (MnOOH)

Leur structure est basée sur un empilement d'octaèdres au sein desquels des cavités sont remplies par le fer ferrique (parfois Aluminium et manganèse, Figure 3-15) (Robert, 1996). La goethite et l'hématite utilisées pour ces expériences sont d'origine naturelle. Elles ont été broyées en fines particules afin de simuler au mieux la taille des particules atmosphériques et donc les réactions susceptibles d'intervenir dans la phase aqueuse atmosphérique.

La goethite (α -FeOOH) a été prélevée à Biwabik (Minnesota : Word's Natural Science Establishment, Inc, Rochester, N.Y.) et l'hématite (α -Fe₂O₃) à Republic (Michigan: Word's Natural Science Establishment, Inc, Rochester, N.Y.). Nous ne possédons que très peu d'information sur ces phases solides pures. Ce sont des standards obtenus par l'IRD (Institut de recherche et développement) de Bondy, dont l'analyse en diffraction X nous a confirmé qu'ils s'agissaient bien de matériaux purs (Caquineau, communication personnelle). La goethite (α -FeOOH) appartient à la classe des hydroxydes. Elle cristallise dans le système orthorhombique (Figure 3-15). La couleur de la poudre est jaune-brun. Chauffée à la flamme dans une éprouvette de verre, sa poudre devient rougeâtre et se transforme en hématite. La goethite est tout d'abord un produit d'altération d'autres minéraux de fer, dont la pyrite (FeS₂), la magnétite (Fe₂O₄) et la sidérite (FeCO₃). Dans divers gisements, elle est aussi associée à l'hématite, à des oxydes de manganèse et à la calcite. Sa dureté est en générale de 5 à 5.5 et sa densité de 4.3.

L'hématite (α -Fe₂O₃) est l'un des principaux minerais de fer. Elle est noire. Elle cristallise dans le système rhomboédrique. La poudre de l'hématite est rouge foncé, ce qui la différencie des autres oxydes de fer (magnétite et ilménite). Sa dureté est de 6.5 et sa densité est en générale de 5.2 à 5.3 (densité supérieure à celle de la goethite). L'hématite est un oxyde de fer; elle contient si elle est pure 69.94% de fer et 30.06% d'oxygène.

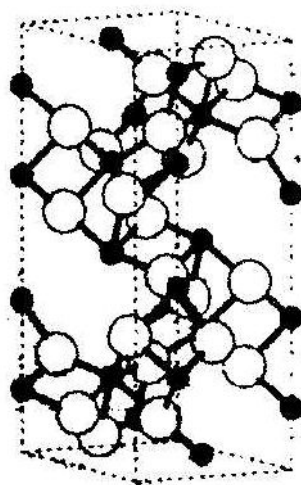


Figure 3-16 : Structure de l'hématite

La structure réticulaire peut être représentée par une double pyramide régulière à base triangulaire, ayant aux trois sommets de base les atomes d'oxygène et aux sommets des pyramides les atomes de fer (Figure 3-16).

. *Vermiculite* :

La vermiculite est une argile ferreuse, c'est à dire que le fer qui la compose s'y trouve essentiellement sous sa forme réduite. Elle désigne un petit groupe de minéraux ayant la même structure lamellaire que les micas. Selon Caillère et al. (1982), le diamètre équivalent des particules d'argile est inférieur à 2 μm . Cette petite taille des argiles ainsi que leur forme leur confèrent une grande surface spécifique et donc une surface attaquable plus grande. De plus les liaisons chimiques et le degré d'oxydation du fer, différant de ceux rencontrés dans les (hydr)oxydes, sont susceptibles d'influer sur la vitesse de dissolution. Selon Deer et al., (Rock Forming Minerals), la formule générale de la vermiculite peut être écrite ainsi $(\text{Mg,Ca})_{0.7-1.0}\text{Mg}_{3.5-5.0}(\text{Fe,Al})_{2.5-1.0}\text{Al}_{2.0-2.5}\text{Si}_{6-5.5}\text{O}_{20}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{7.0-9.0}$. Les sites octaédriques sont essentiellement occupés par Mg^{2+} et Fe^{2+} mais peuvent être substitués par Al^{3+} et Fe^{3+} (Figure 3-17). Une formule simplifiée de la vermiculite peut s'écrire alors: $(\text{MgFe}^{\text{II}}\text{Al})_3(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.4\text{H}_2\text{O}$; c'est une argile lamellaire hydratée (Figure 3-17) semblable au groupe de la smectite (Tableau 3-33).

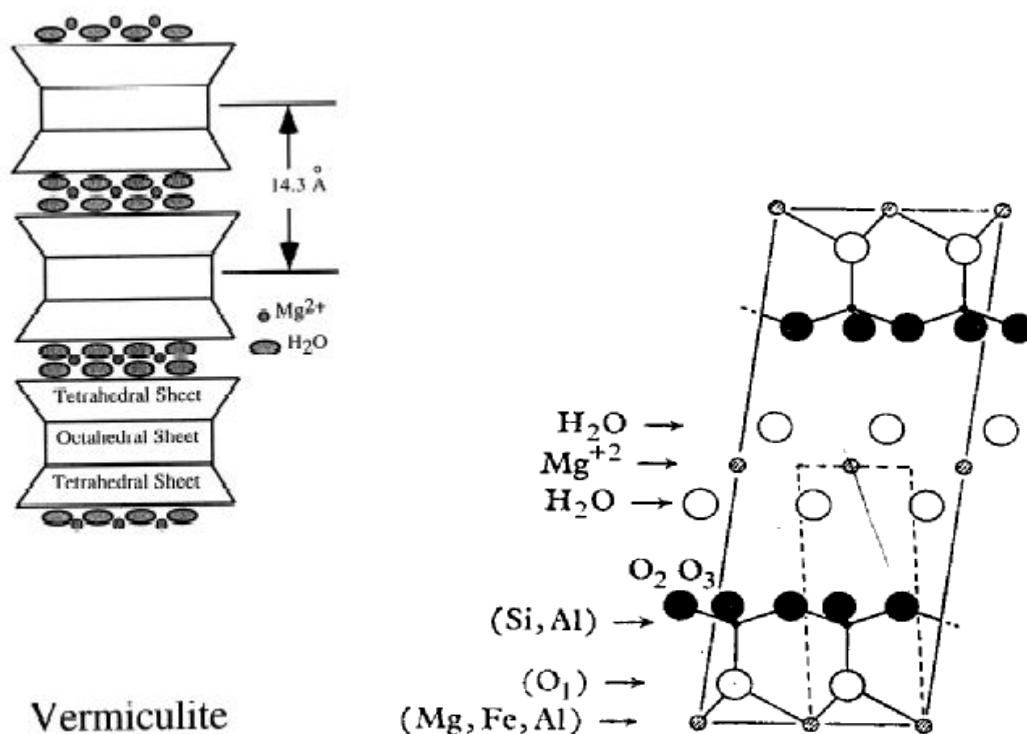


Figure 3-17 : Structure de la vermiculite

Approximate Surface Areas of Selected Clays (from van Olphen and Fripiat, 1979).			
Clay	Surface Area (m ² /g)		Total
	Internal	External	
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	<1	750
Chlorite	0	15	15
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30
Calcium montmorillonite	800		
Illite	150		
Kaolinite	50		
Other silicate minerals	<5		

(from Moorlock and Highley, 1991)

- Surface spécifique des particules argileuses (Eslinger & Peaver, 1988).

Tableau 3-33 : Valeurs de surfaces spécifiques de quelques argiles, trouvées dans la littérature avec parmi elles celles de la vermiculite qui nous intéresse plus particulièrement

Nous avons travaillé avec de la vermiculite naturelle pure, prélevée au Libby (Montana Word's Natural Science Establishment, Inc, Rochester, N.Y.).

Nous avons utilisé les oxy-hydroxydes ferriques et une argile, car ils représentent bien les particules minérales retrouvées dans les poussières désertiques et sont représentatifs de 2 types de

comportement : minéral ferreux et minéral ferrique, qui ont des solubilités bien différentes comme nous l'avons vu dans le chapitre I.

. Les loess du Cap Vert (LCV): Particules proches d'un aérosol désertique réel

Ces loess ont été prélevés au Cap Vert et plus précisément au nord-est de l'île de Sal. Ce sont des limons perméables d'origine éolienne. Ces loess ont déjà été étudiés lors de divers travaux (Rognon, 1996; Coudé-Gaussen, 1989; Coudé-Gaussen, 1991; Desboeufs, 2001).

La gamme de taille de ces loess s'étend de 2 à 100 μm avec une médiane se situant entre 10 et 20 μm de diamètre (Coudé-Gaussen, 1989). Dans cette étude, seule la fraction granulométrique inférieure à 20 μm a été utilisée, puisque c'est celle qui se rapproche le plus des tailles rencontrées dans l'atmosphère des aérosols sahariens. Cette fraction granulométrique possède une surface spécifique moyenne de 50.1 m^2/g (Borensen, communication personnelle). De plus, la littérature montre une minéralogie des Loess avec une abondance en quartz et en feldspaths potassiques et un assemblage minéralogique d'argiles (kaolinite/chlorite/illite) (Rognon, 1996) qui est comparable à celui des poussières atmosphériques collectées au dessus de l'océan Atlantique Est (Chester, 1990) et du Sahara (Paquet et al., 1984; Coudé-Gaussen, 1991). L'analyse par diffraction des Rayons X de la fraction granulométrique utilisée pour les expériences, met en évidence les mêmes types de minéraux avec plus particulièrement, de l'albite et de l'anorthoclase pour les feldspaths et de la kaolinite et de la muscovite pour les argiles. (S. Caquineau, IRD de Bondy, Communication personnelle). Cette analyse montre également la présence de pyroxènes (Augite et acmite) et de traces d'oxydes. L'assemblage de quartz, de feldspaths et d'argiles est caractéristique des aérosols Sahariens et sont en accord avec les résultats obtenus par Rognon (1996). On peut donc considérer que la nature minéralogique et la distribution en taille de ces loess correspondent à celles des aérosols sahariens à l'émission.

Les pyroxènes (augite : $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Al}, \text{Ti})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ et acmite : $\text{NaFe}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{O}_6$) sont des minéraux basaltiques ce qui confirme une contamination au cours du temps des aérosols sahariens par les minéraux primaires présents dans le sol du Cap Vert. Dans le cas du Loess, les pyroxènes sont des minéraux riches en fer à la différence des autres minéraux analysés. Ce sont eux qui joueront probablement un rôle non négligeable sur la dissolution du fer à partir des loess. Il est alors intéressant de noter qu'ils représentent des minéraux et ferreux et ferriques.

Nous nous trouvons donc dans la configuration de travailler sur des minéraux purs (ferreux et ferriques) et en mélange, ce qui est particulièrement intéressant pour cerner le rôle de la dissolution sur la spéciation du fer dissous.

Mais, il a été nécessaire, avant les expériences de dissolution, de caractériser au mieux ces différentes phases solides.

m. Analyse élémentaire des particules utilisées

Les différentes phases solides utilisées ont été analysées par la méthode des perles en Fluorescence X. Elles ont également été soumises à une attaque acide totale HNO₃/HF selon la méthode de Robache et al. (2000). Ces attaques acides (HNO₃/HF) ont été réalisées au laboratoire CRAC en Irlande par B. Temime. La composition élémentaire du Loess du Cap Vert a été déterminée par attaque acide puis analysée par ICP-AES (Desboeufs, 2001). Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 3-34.

	Loess du Cap Vert			Goethite		Hématite		vermiculite	
	litt	FX	HF	FX	HF	FX	HF	FX	HF
Al	8.4	8.2		0.55		1.78		6.48	
Ba	0.23								
Ca	3.8	3.76	3.824	0	0.021	0.01	0.012	1.27	0.930
Cd			0						
Cr		0.03	0.019	0	0.006	0	0.003	0.19	0.155
Cu	0.007		0.004		0.187		0		0
Fe	7.6	7.76	8.041	62.87	64.48	64.98	31.21	7.68	7.373
K	1.3	1.8		0		0.04			
Mg	2.8	3.17	2.570	0.07	0.053	0.09	0.106	13.9	13.33
Mn	0.13	0.13	0.112	0.86	0.841	0.04	0.063	0.06	0.048
Na	2.24	0.92		0		0		0.3	
Ni		0.01	0.012	0.02	ND	0.01	ND	0.03	0.019
Pb		0.001	0.023	0.01	0.082	0	0.043	0	0.018
Si	22.7	22.99		0.89		0.78		19.08	
Sr									
V		0.05	0.015	0	0.004	0	0.002	0.01	0.006
Zn		0.004	0.008	0.056	0.071	0	0.003	0.002	0.004
Ti		2.17		0.01		0.11		0.67	
P		0.30		0.05		0		0.01	

Tableau 3-34 : La colonne notée « litt. » correspond aux valeurs trouvées par digestion acide par Chopinet, la colonne « FX » correspond aux valeurs par fluorescence X et « HF » les valeurs obtenues par digestion HNO₃/HF. Les valeurs sont exprimées en % massique d'élément.

Pour le Loess, il apparaît que les résultats obtenus en FX et par attaque HF sont en accord avec la littérature ce qui valide les techniques utilisées. Pourtant, dans le cas de l'hématite, une forte différence entre l'analyse du fer par FX (64.98%) et par HF (31.21%) peut être remarquée. Or théoriquement si l'hématite était ultra-pure et n'était composée que de fer et d'oxygène, 69.9% de l'hématite devrait être du fer. La valeur obtenue par FX s'en rapproche d'ailleurs fortement, et, j'utiliserai donc cette valeur : 64.98% pour la suite, dans mes calculs. J'utiliserai d'ailleurs systématiquement les valeurs obtenues par FX qui sont les plus proches des résultats trouvés dans la littérature. Toutefois, les mesures par fluorescence X ne pouvant pas donner d'information sur les

concentrations en cuivre du fait de l'utilisation d'un support en cuivre, nous avons pris les résultats sur le cuivre obtenus par l'attaque acide.

L'analyse de la goethite et de l'hématite (Tableau 3-34) qui devraient être des oxyhydroxydes purs, a révélé la présence de quelques impuretés telles que de l'aluminium (0.55%) et du silicium (0.89%). On observe également du manganèse (0.84%) en concentration beaucoup plus forte que dans l'hématite à l'inverse du cuivre (0.19%) qui n'y est pas présent. Selon Deer et al.(1962), la goethite peut contenir du SiO₂ et du Fe₂O₃ en impuretés, comme du manganèse en substitution du fer.

Le nombre de moles de Fe, Al, Si et Mg pour 100mg de phase solide a été calculé et reporté dans le Tableau 3-35.

Phase solide	n _{Fe}	n _{Si}	n _{Al}	n _{Cu}	n _{Mn}	n _{Mg}
Goethite	2.25 E-4	6.36E-6	4.07E-6	5.89E-7	3.13E-6	5.13E-7
Hématite	2.33 E-4	5.57E-6	1.32E-5		1.46E-7	6.59E-7
Loess	2.72 E-5	1.46E-4	6.07E-5	1.26E-8	4.73E-7	2.32E-5
Vermiculite	2.79 E-5	1.36E-4	4.80E-5		2.18E-7	1.02E-4

Tableau 3-35 : Nombre de moles de Fe, Si, Al, Cu, Mn, Mg présents dans les différentes phases solide qui sont étudiées

Le rapport de la somme du nombre de moles de Fe et Mg par la somme des moles de Al et Si, est de 0.71, ce qui confirme la formule générale donnée précédemment, en considérant que pratiquement tout le Al est substitué par Mg ou Fe. Dans ce cas, on a la formule simplifiée suivante : (MgFe^{II})₃(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂.4H₂O où le rapport (Si+Al) sur la somme des Mg et Fe est de 0.75 (=4/3), ou encore Mg_{2.34}Fe_{0.64}Al₁Si₃O₁₀(OH)₂.4H₂O, où on peut supposer que le fer est majoritairement sous sa forme Fe²⁺. En effet, les études de minéralogie ont montré que le fer, se trouve être en général, constitutif du réseau cristallin, et que dans le cas de la vermiculite, Mg²⁺ et Fe²⁺ peuvent substituer Al³⁺. Cette substitution crée un déséquilibre de charges qui doit être compensé par des cations tenus par des liaisons ioniques plus faibles. La substitution du site occupé par le silicium par de l'aluminium implique un déséquilibre de charge qui rend le réseau plus soluble. On peut alors penser qu'une substitution de ce Al³⁺ par du Fe²⁺ impliquera un déséquilibre encore plus grand et de ce fait, on peut supposer que l'argile sera encore plus soluble (Annexe 6), impliquant une solubilité plus grande du fer dans les argiles.

2.Dissolution du fer: expérience en réacteur hétérogène

A partir de phases solides que nous venons de décrire, les expériences de dissolution ont été réalisées sur une période de 1 heure et pour différents pH, en raison de l'influence reconnue de

l'acidité sur la dissolution des métaux (Cf Chapitre 1). Dans un premier temps, j'ai comparé les résultats de ces expériences pour le fer total dissous avec la littérature pour valider ma démarche.

Concentration Fe _{td} en nM	Solubilité en %
14 - 3.10 ³	0.003 - 4

Tableau 3-36 : Intervalles de concentration et de solubilité du fer total dissous mesurés au cours de nos expériences de dissolution pour différents pH compris entre 2 et 4.7 et pour les différentes phases solides étudiées

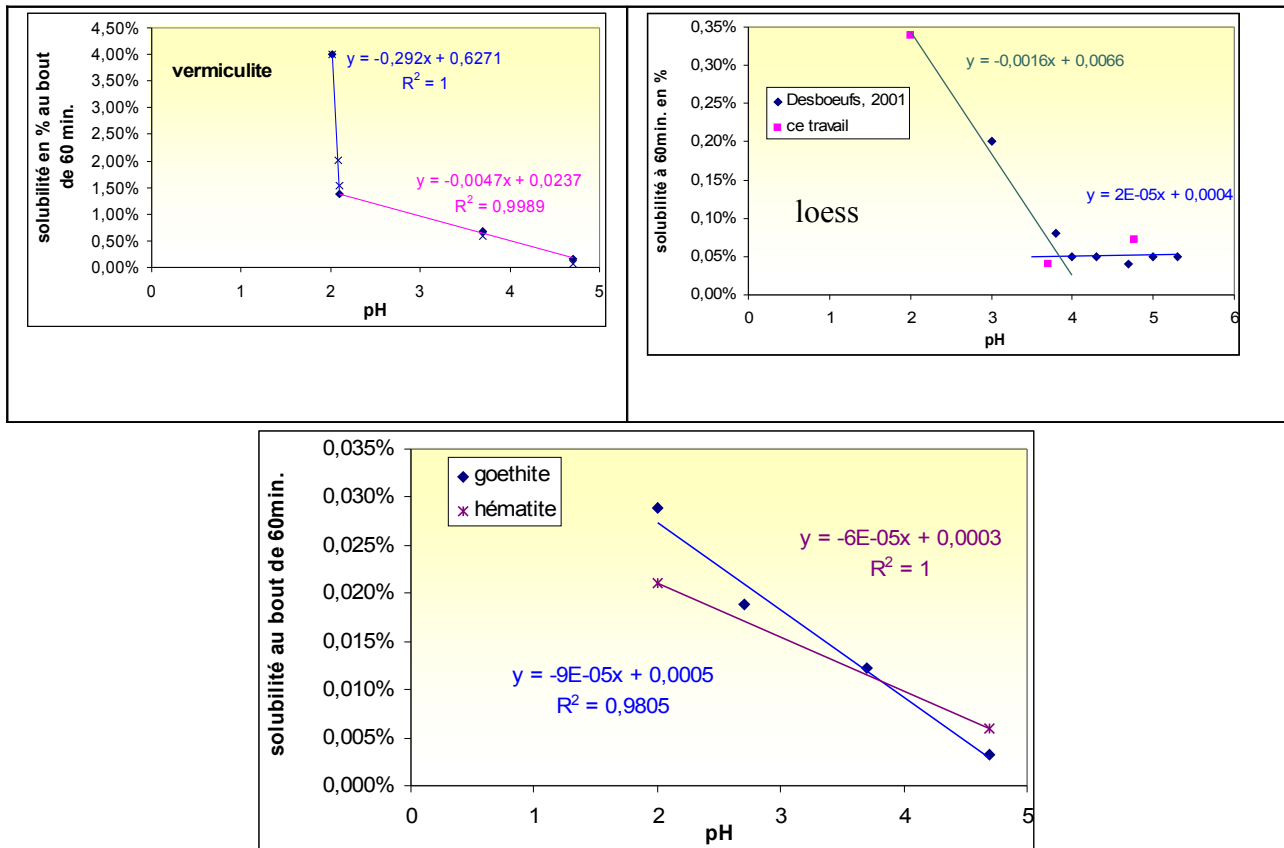


Figure 3-18 : Solubilité au bout de 60 minutes pour les différentes phases solides étudiées en fonction du pH de la solution altérante

Les concentrations et les solubilités du fer total mesurées dans nos expériences (cf Tableau 3-36 et Figure 3-18) sont en accord avec la littérature, d'une part en ce qui concerne les ordres de grandeur et d'autre part pour ce qui est de la dépendance au pH.

On peut observer au cours de ces expériences, des gammes de concentration proches de celles mesurées dans les pluies et nuages (cf Tableau 1 du chap I). Les solubilités du fer mesurées lors de ces expériences de laboratoire sont toujours faibles et proches des valeurs de solubilités expérimentales trouvées dans la littérature (Tableau 4 du chapitre 1) qui sont elles-mêmes beaucoup plus faibles que les valeurs de solubilité obtenues lors de campagnes de terrain où une part anthropique peut expliquer la différence (Tableau 2 du chapitre 1). Il existe cependant de fortes différences de solubilité allant jusqu'à 3 ordres de grandeur d'une mesure à une autre.

L'étude de l'influence du pH par Desboeufs (2001), qui a travaillé sur le loess, montre une rupture de pente autour de 3.7. Mes résultats sont totalement en accord avec cette valeur, comme le montre la Figure 3-18. En ce qui concerne la vermiculite, on peut observer une rupture de pente entre pH 2 et 3, tout comme Zhuang et al. (1995) pour des aérosols minéraux. Ces expériences de dissolution confirment que le pH est un paramètre essentiel dans l'étude de la dissolution et joue par conséquent un rôle déterminant dans la chimie du fer. On peut souligner qu'il n'y a pas de rupture de pente pour les oxyhydroxydes. Cette observation sera expliquée plus en détail par la suite.

Lors des différentes expériences, j'ai observé, en outre, que selon les conditions choisies, le rapport de Fe(II)/Fe_{td} est également variable et est compris entre 15% et 100%. Cette variabilité, qui a déjà été observée lors de mesures de terrain, n'a pu être associée dans la littérature à la variation d'un facteur particulier, à la différence de la concentration totale ou de la solubilité. J'ai donc étudié l'influence des conditions du milieu sur la spéciation du fer en phase aqueuse. S'il y a des facteurs d'influence, jouent-ils sur le rapport Fe(II)/Fe(III) pendant la dissolution du fer à partir de la phase solide ou après, lors de réactions redox en phase aqueuse?

3. Résultats sur la spéciation du fer:

J'ai donc réalisé tout d'abord des expériences sur les différentes phases solides à pH fixé afin de voir l'effet de la nature de la phase solide. Le pH fixé de 2 est susceptible d'être rencontré dans certains nuages. Il permet également d'être sûr que les concentrations seront au-dessus de la limite de détection. De plus à ce pH, la concentration en ions H⁺ est suffisamment élevée pour « tamponner » la solution en cas de libération d'espèces neutralisantes ou acidifiantes. Le pH ne subira pas ou que très peu de variation aux cours des expériences de dissolution (Desboeufs, 2001). Le pH étant un paramètre reconnu comme important dans la solubilisation, j'ai réalisé dans un second temps des expériences à différents pH.

3.1. Rôle de la spéciation particulière:

n. A pH fixé (pH = 2):

Le chapitre 1 nous a permis de montrer un comportement différent dans le processus de dissolution selon la forme redox du fer: le Fe(II) étant plus soluble que le Fe(III). Toutefois, il a été mis en évidence que la dissolution pouvait entraîner un changement de l'état redox (Cas de la dissolution réductive, chap. I) dans certaines conditions : en présence de lumière et/ou de réducteurs. A partir de cette hypothèse, nous avons choisi de travailler avec des phases solides comportant

majoritairement soit du Fe(II), soit du Fe(III) et dans des conditions sans lumière et sans réducteur, afin de vérifier la correspondance entre l'état redox du fer en phase particulaire et celui trouvé en phase dissoute.

D'après nos connaissances, le fer issu de la vermiculite, qui est essentiellement ferreuse, devrait être plus soluble que le fer issu des oxydes ferriques (hématite et goethite). Je n'ai aucune information sur la spéciation du fer dans le loess, mais vu sa composition en pyroxènes, on peut s'attendre à un comportement intermédiaire. Pour connaître la part respective du Fe(II) et du Fe(III) dans nos échantillons, une analyse de la spéciation en phase solide aurait été idéale, cependant, les techniques actuelles ne nous permettent pas d'obtenir ce type d'information pour des quantités réduites de particules, comme c'est notre cas. Ceci implique l'hypothèse que la spéciation trouvée en phase aqueuse correspond à celle de la phase solide.

Des expériences de dissolution associées à une séparation Fe(II)/Fe(III) ont donc été menées sur les phases solides susmentionnées. Afin de s'affranchir de tout risque de dissolution réductrice, les expériences ont été menées dans une pièce protégée de la lumière et avec une solution aqueuse initiale ne contenant que de l'acide sulfurique et donc aucun réducteur. Dans ces conditions, je considère que le Fe(II) en solution provient directement de la dissolution du Fe(II) à partir de la phase solide et non d'une réduction du Fe(III). Les nombres de moles de Fe(II) et de Fe(III) dissous en comparaison du fer total dissous sont présentés dans le Tableau 3-37.

Phase solide	$n_{\text{Fe(td)}}$ en moles	$n_{\text{Fe(II)}}$ en moles	$n_{\text{Fe(III)}}$ en moles
Vermiculite	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$5.5 \cdot 10^{-9}$
Loess	$9.5 \cdot 10^{-7}$	$5.3 \cdot 10^{-7}$	$3.3 \cdot 10^{-7}$
Goethite	$6.5 \cdot 10^{-7}$	$4.5 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^{-7}$
hématite	$5.1 \cdot 10^{-7}$	$3.0 \cdot 10^{-7}$	$1.9 \cdot 10^{-7}$

Tableau 3-37 : calculs du nombre de moles dissoutes au cours d'expérience à pH≈2 pour les différentes phases solides pour 20mg au bout de 60 min

Nous voyons sur ce tableau que la dissolution de tous les échantillons considérés, même dans les oxyhydroxydes ferriques entraînent une libération de fer à l'état réduit en solution. Ceci signifie d'après nos hypothèses qu'il y a présence de Fe(II) dans ces oxydes, ce qui peut s'expliquer, soit par la présence de minéraux alumino-silicatés (Chap I) dans lesquels Al^{3+} est substitué par Fe^{2+} , soit plus simplement parce que ce Fe(II) peut se trouver dans les interstices en tant qu'impureté (Schwertmann & Taylor, 1989). Toutefois, nous avons vu que ces minéraux en impureté n'y seront qu'en faible quantité. Par conséquent, la quantité de Fe(II) particulaire dans les oxyhydroxydes ferriques devrait être toujours inférieure à celle des autres échantillons.

On retrouve bien une bonne correspondance entre le Fe(II) dissous et la quantité de Fe(II) disponible en phase solide:

vermiculite ferreuse > loess où on a un mélange ferreux/ferrique > oxyhydroxydes ferriques

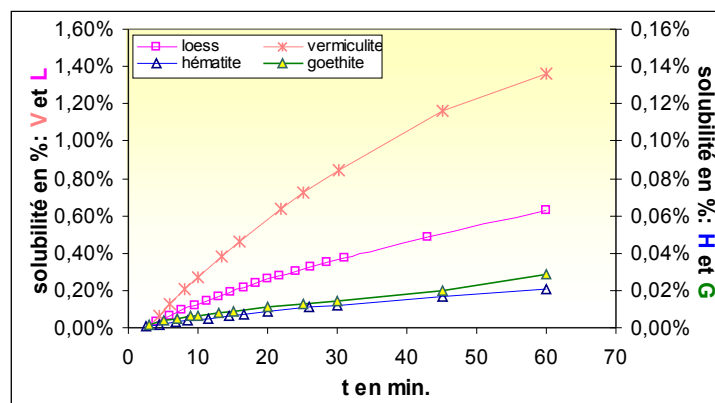
Une autre possibilité de quantifier l'importance de la nature de la phase solide sur la dissolution du fer peut se faire par le calcul de la solubilité cinétique. Cette notion que j'ai déjà définie dans le premier chapitre, prend en effet compte la quantité fer présente en phase solide. Elle se définit comme étant le rapport d'espèce M dissoute pour un temps t par rapport à la quantité de l'espèce M dans le solide.

$$S_M = \frac{\xi M_M}{mX}$$

où M_X est la masse molaire de X (g.mol^{-1}), m est la quantité d'aérosol introduit dans la cellule, soit ici 0.020 g, X est la proportion massique de l'élément X présent dans les particules étudiées, et ξ est l'avancement de la réaction de dissolution qui se définit à partir de la vitesse de la réaction selon:

$$\xi = \int_{t_{in}}^t v dt$$

A partir de ce classement, on doit s'attendre à ce que la solubilité du fer dans ces échantillons suive le même ordre.



(Figure 3-19 : Solubilité du fer pour nos différents aérosols (pH=2

Les résultats (Figure 3-19) montrent que, comme nous nous y attendions, le fer issu de la vermiculite est le plus soluble, suivi du loess et des oxydes de fer. On peut cependant noter que, pour une expérience de dissolution d'une heure, la solubilité du fer reste toujours très faible, inférieure à 0.03% pour les 2 oxy-hydroxydes, à 0.34% pour le Loess et à 1.4% pour la vermiculite. Les solubilités obtenues expérimentalement sont difficilement comparables avec celles trouvées

dans la littérature du fait de la variabilité des conditions expérimentales (pH, temps, nature des particules). De nombreux travaux (cf. chapitre I) ont mis en évidence la faible solubilité du fer dans les aérosols minéraux, comme Williams et al. (1988) où le fer a une solubilité inférieure à 1.25% ou encore Hoffmann et al. (1997) qui ont trouvé une valeur de solubilité du fer proche de 2% pour des aérosols atmosphériques. Spokes et al. (1994) ont également obtenu une solubilité inférieure à 5% lors d'expériences de dissolution d'aérosols Sahariens.

D'après les résultats expérimentaux et en se référant toujours à notre classement ferreux/ferrique, il semble que plus il y a du Fe(II) dans la phase solide, plus elle sera soluble. Pour confirmer cela, il faut vérifier que la vitesse de dissolution du Fe(II) est bien supérieure à celle du Fe(III). Les vitesses de dissolution du fer en fonction de son état redox ont été déterminées pour les phases solides considérées (Figure 3-20 et Tableau 3-38).

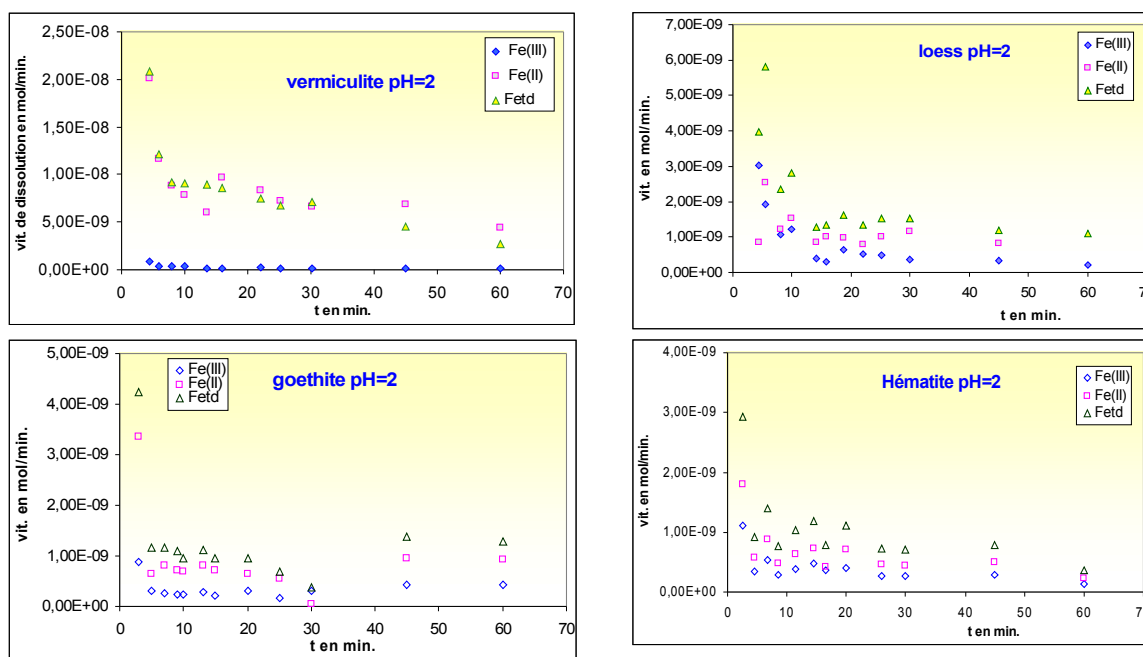


Figure 3-20 : vitesse de dissolution en mol/min pour les 4 phases solides étudiées à pH2

Les résultats sur les vitesses de dissolution montrent systématiquement une dissolution plus rapide dans les dix premières minutes, comme cela a déjà été observé dans la littérature (Williams et al., 1988; Hoffmann et al., 1997; Desboeufs et al., 1999).

Phases solides	$V_{\max} \text{Fe(II)}$ en mol/min	$V_{\max} \text{Fe(III)}$ en mol/min
Vermiculite	$2.0 \cdot 10^{-8}$	$8.3 \cdot 10^{-10}$
Loess du CV	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$3.0 \cdot 10^{-9}$
Goethite	$3.3 \cdot 10^{-9}$	$8.8 \cdot 10^{-10}$
Hématite	$1.8 \cdot 10^{-9}$	$1.1 \cdot 10^{-9}$

Tableau 3-38 : mesures de vitesse maximum de dissolution du Fe(II) et du Fe(III)

Il apparaît ensuite que la vitesse du Fe(II), est pratiquement toujours supérieure à celles du Fe(III) (Figure 3-20). On observe notamment que les vitesses de dissolution du fer pour la vermiculite où le Fe(II) est le composant majoritaire en phase solide sont les plus rapides. On peut remarquer également que les vitesses maximales pour les 2 oxyhydroxydes sont proches (Tableau 3-38). Pour ce qui est du loess dont la composition minéralogique est mixte, il apparaît que les vitesses de dissolution du Fe(II) et (III) sont quasi-identiques. Si on regarde les vitesses maximales de dissolution (Tableau 3-38), on voit que le Fe(II), issu de minéraux ferreux, se dissout plus rapidement que le Fe(II) de minéraux à dominante ferrique. A ma connaissance, un seul travail existe sur la mesure de vitesses de dissolution du Fe(II) et du Fe(III) à partir d'aérosols atmosphérique, il s'agit d'Hoffmann et al., (1997). Ceux-ci montrent, à l'opposé de mes résultats, que le Fe(III) se dissout plus vite que le Fe(II). Pour expliquer cette opposition dans nos résultats, on peut tout d'abord noter qu'ils ont travaillé avec des aérosols collectés en milieu urbain où le fer est probablement d'origine anthropique et ne réagit donc pas comme le fer terrigène (Desboeufs et al, 2004 : cf annexe). De plus, si on regarde le premier point de mes courbes de vitesse du loess (susceptible de représenter un modèle d'aérosol désertique), la vitesse de dissolution du Fe(III) est supérieure à celle du fer réduit. Ceci signifie probablement que le loess contient un minéral ferrique plus soluble que l'hématite ou la goéthite étudiées ici. Nous savons, d'après les travaux existants, que les phases solides amorphes possèdent des vitesses de dissolution supérieures à des phases cristallines (Chou et Wollast, 1989; Desboeufs et al., 2001). On peut donc penser que ce minéral est sous forme ferrique amorphe, ce qui lui confère une vitesse de dissolution aussi rapide que celle des minéraux ferreux.

Pour conclure, on voit ainsi que le Fe(II) se dissout généralement plus vite que le Fe(III) et ce d'autant plus vite qu'il est issu d'un minéral à composante majoritairement ferreuse. Toutefois, le Fe(III) peut avoir une vitesse de dissolution supérieure à celle du Fe(II) s'il est issu de minéraux amorphes.

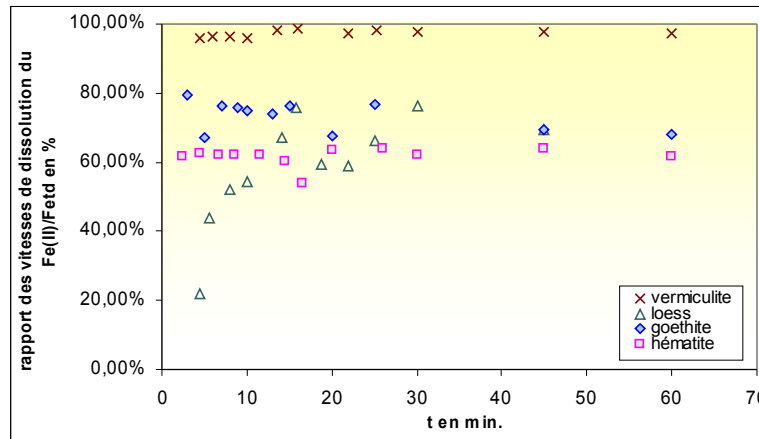


Figure 3-21 : Calcul du rapport de vitesses du Fe(II) et Fe_{td} et fonction du temps pour les différentes phases solides étudiées à pH2

Si on regarde la part de la vitesse de la dissolution de Fe(II) par rapport à la vitesse totale (Figure 3-21), on s’aperçoit que pour des minéraux purs, la vitesse de fer total dissous dépend essentiellement des vitesses de dissolution du Fe(II) (de 60% à 98%) très largement les plus élevées. On note toutefois, que ce rapport de vitesse, s’il est constant pour l’hématite et la vermiculite, a tendance à diminuer pour la goethite. De la même façon, le loess présente des rapports de vitesse qui ne sont pas stables avec le temps et qui, contrairement à la goethite, ont tendance à augmenter. Ceci laisse présager une dissolution de phase différentes, notamment de nature amorphe ferrique, où dans les 10 premières minutes la vitesse de dissolution du Fe(III) représente 50 à 80% de la vitesse totale. A partir de ces observations, il est important de déterminer quelles répercussions, cette dissolution préférentielle peut avoir sur la spéciation du fer en phase dissoute. Pour ce faire, nous avons regardé l’état redox du fer dissous (Figure 3-22). Cette Figure 3-22 représente le rapport entre Fe(II) dissous et le fer total dissous mesuré au même temps *t* durant les différentes expériences à pH 2.

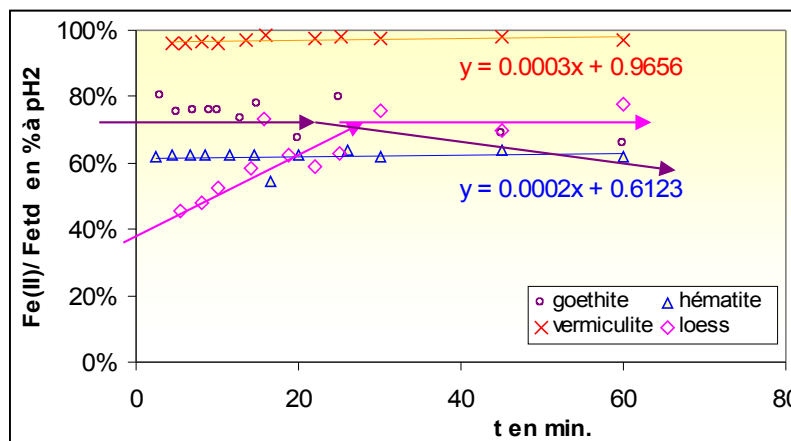


Figure 3-22 : Influence de la nature de la phase solide sur le rapport des concentrations Fe(II)/Fe_{td} en fonction du temps

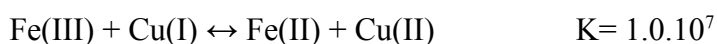
Il apparaît tout d'abord que les rapports mesurés sont totalement corrélés avec les rapports de vitesse $Fe(II)/Fe_{td}$ que nous venons de voir, avec notamment une évolution du rapport au cours de la dissolution pour le loess et la goethite. Ceci signifie que c'est la vitesse de dissolution qui prédomine sur la spéciation en phase solide pour expliquer le rapport trouvé en solution. Ces vitesses étant directement reliées, comme on l'a vu pour le loess (sa phase amorphe) et comme le montre la littérature, aux types de liaisons en phase solide.

Si on veut aller plus en détail dans nos observations par rapport au rôle du type de liaison, il faut regarder le cas de la goethite et du loess dont les rapports évoluent. Pour la goethite, son rapport diminue et tend à rejoindre celui de l'hématite. Or, il est connu que la goethite est une hématite hydratée. La diminution du rapport est donc due au fait que la goethite tend à se comporter comme l'hématite. Pour le loess, dans un premier temps ($t < 30\text{min.}$) le rapport augmente, parallèlement à l'augmentation des vitesses de dissolution de $Fe(II)$ puis se stabilise. Si on considère qu'il y a un mélange entre des minéraux ferreux et ferriques, ces résultats semblent confirmer l'hypothèse donnée dans le chapitre I de dissolution de différentes phases : une interprétation possible serait l'attaque tout d'abord d'une couche en surface amorphe type ferrihydrite (ferrique) désordonnée plus soluble avec création d'une surface appauvrie au cours du temps qui va ralentir la vitesse de dissolution, suivie de la dissolution d'une phase cristalline (ferreuse).

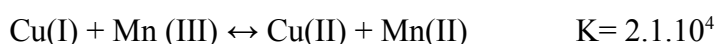
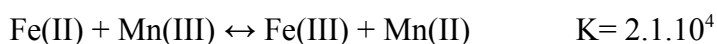
o. Modification de la spéciation en phase dissoute: Influence de la composition de la phase aqueuse

Avant de conclure totalement sur l'effet de la spéciation particulière sur la spéciation en phase aqueuse, nous devons vérifier que les bases de notre réflexion sont valides, c'est-à-dire le fait que de travailler sans lumière et sans réducteur implique que la forme redox du fer, présente dans la phase aqueuse après dissolution, reste identique à celle issue de la phase solide. En effet, lors de la dissolution, d'autres éléments que le fer sont libérés. Selon le chapitre 1, certaines espèces sont susceptibles d'avoir un effet sur la spéciation du fer en phase dissoute. Nous avons donc vérifié l'importance de ces effets potentiels. Pour cela, j'ai étudié le cas de la goethite qui est majoritairement ferrique. Si nous prenons en compte l'hypothèse d'une dissolution non réductive, nous pouvons considérer que la dissolution ne libèrera que du $Fe(III)$ en solution. Cependant, les

autres espèces qui peuvent réagir avec le Fe(III) et qui vont passer en solution par dissolution sont le cuivre et le manganèse. Un réducteur possible du Fe(III) dans nos conditions d'expérience, est le Cu(I) dissous par la solution altérante. Ce Cu(I) peut réagir avec le fer(III) selon l'équation suivante :



On sait également que cette réaction peut être accompagnée de réactions secondaires entre le Fe(II) et le Mn(III) et entre le Cu(I) et le Mn(III) selon:



Pour une expérience cinétique donnée à un pH de 1.99, j'ai mesuré la concentration de fer total dissous, de cuivre et manganèse par ICP-AES à différents temps. J'ai utilisé ces concentrations élémentaires pour vérifier à l'aide d'un modèle de phase aqueuse (Losno, 1999) si le Fe(II) pouvait s'oxyder en 3 minutes (≈ 2 min. temps de remplissage moyen du réacteur + ≈ 1 minutes : séparation Fe(II)/Fe(III)). Pour les métaux de transition, j'ai considéré qu'ils étaient sous la forme redox la plus courante dans les eaux atmosphériques. Leurs concentrations initiales correspondent à celles mesurées par ICP-AES (Annexe 7) lors du premier prélèvement, soit: $[\text{Fe}_{\text{td}}]_{\text{i}} = [\text{Fe(III)}]_{\text{i}} = 4 \cdot 10^{-7} \text{M}$, $[\text{Cu}_{\text{td}}]_{\text{i}} = [\text{Cu(I)}]_{\text{i}} = 2,75 \cdot 10^{-8} \text{M}$, $[\text{Mn}_{\text{td}}]_{\text{i}} = [\text{Mn(III)}]_{\text{i}} = 2 \cdot 10^{-7} \text{M}$. La concentration en oxygène dissous est prise égale à $3 \cdot 10^{-4} \text{M}$, valeur typiquement rencontrée dans l'eau nuageuse. Les résultats obtenus en sortie de modèle (Annexe 8) montre qu'entre 0 et 3 minutes, le rapport Fe(II)/Fe_{td} passe de 0 à 43.5% en passant par un maximum de 59% à la première minute. La valeur du rapport montre une nette influence de ces métaux sur les formes redox du fer, elle reste toutefois inférieure à celle trouvée expérimentalement, puisque pour le prélèvement à 3min, j'ai un rapport expérimental qui est proche de 79%.

Dans un 2ème temps, j'ai fait tourner le modèle de phase aqueuse avec les mêmes hypothèses pour le fer et le cuivre, mais en supposant que le manganèse était sous sa forme réduite. Dans ce cas, les réactions d'oxydation avec le manganèse ne sont plus possibles et le rapport est logiquement supérieur à celui trouvé précédemment puisqu'on se place dans des conditions maximales de réduction du fer. Cela dit, il ne dépasse pas 69.4%, valeur qui est donc toujours inférieure aux 79% trouvés expérimentalement. On peut donc en conclure que même s'il existe des réactions en phase aqueuse, du Fe(II) apparaît bien en solution lors de la dissolution du solide. Par conséquent, nous pouvons considérer valide notre hypothèse qui considère que s'il y a présence de Fe(II) en phase aqueuse, c'est qu'il y en a en phase solide.

p. Conclusion sur le rôle de la spéciation particulière à pH2:

Pour conclure, on voit que les deux points importants qui gouvernent le rapport Fe(II)/Fe(t) en phase dissoute dans des conditions non réductrices sont: (i) la quantité de Fe(II) en phase solide et (ii) la nature amorphe ou cristalline de la phase solide. Mais quelque soit l'importance de ces deux points, il faut noter que la quantité de Fe(II) dissous représente toujours plus de 40% du fer total dissous. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus sur le terrain qui montrent que le Fe(II) prédomine en phase aqueuse atmosphérique malgré de fortes conditions oxydantes (Cf Chapitre 1). Elles laissent supposer toute l'importance de la spéciation du fer au moment de la dissolution sur la spéciation du fer au cours du temps de vie de la goutte.

3.2. Influence du pH sur la spéciation lors d'expérience de dissolution

Le pH étant généralement reconnu comme un paramètre important dans la solubilisation, j'ai réalisé des expériences de dissolution avec séparation Fe(II)/Fe(III) en sortie de réacteur à différents pH. Nous allons ainsi comparer ces résultats de spéciation avec ceux obtenus précédemment à pH 2, afin de déterminer sur quel état redox le pH influe le plus.

L'amplitude des résultats obtenus pour les différentes phases minérales de pH 2 à 4.7 est résumée dans le Tableau 3-39.

Phases solides	[Fe] en nM	Solubilité en %	$n_{Fe(II)}/n_{Fetd}$
Vermiculite	20 - 3 10 ³	0.17 – 4	90 – 99.9
Loess	22 – 2.1 10 ²	0.04 – 0.34	15 - 75
oxyhydroxydes	14 – 1.9 10 ²	0.003 – 0.03	38 - 71

Tableau 3-39 : Variabilité des concentration, de la solubilité et du rapport Fe(II)/Fetd selon le pH de la solution altérante

q. Oxyhydroxydes

Les résultats obtenus pour les expériences de dissolution de la goethite sont présentés sur la Figure 3-23. L'hématite dont le comportement est similaire à celui de la goethite, ne sera pas présentée ici.

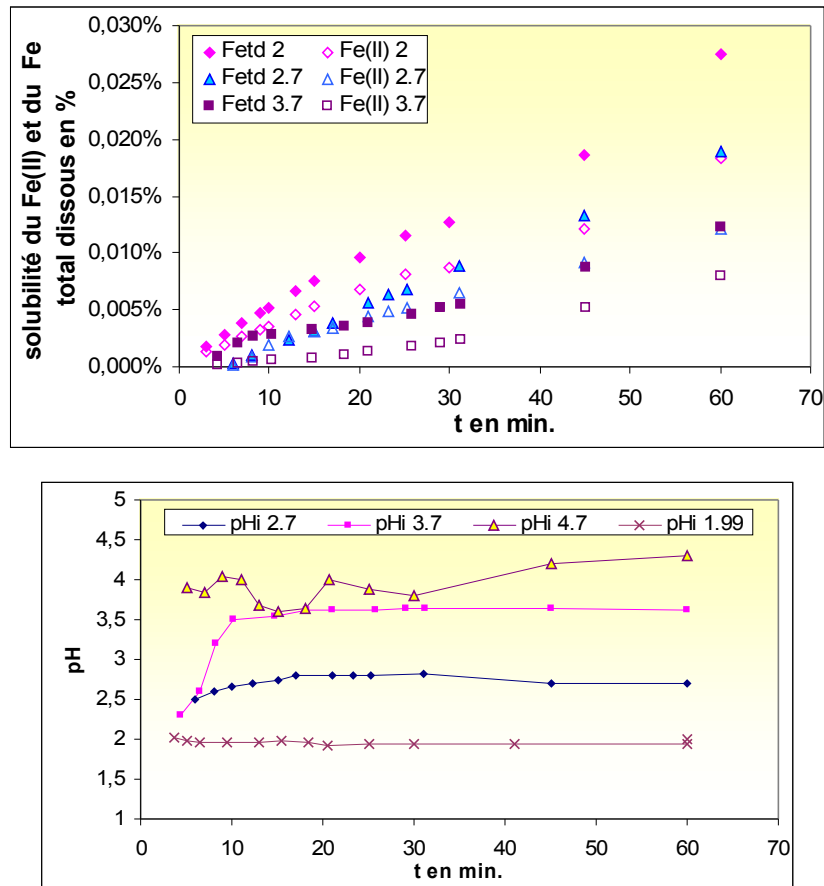


Figure 3-23 : Influence du pH sur la solubilité du Fe_{td} et Fe(II) lors d'expériences de dissolution de goethite et influence de la dissolution sur le pH (pH en sortie de réacteur au cours d'expérience de dissolution de goethite pour différents pH de la solution altérante)

Les différents pH étudiés montrent que la solubilité du Fe(II) de même que la solubilité du fer total décroissent avec l'augmentation du pH. Il apparaît ainsi que la solubilité du Fe(II) diminue pratiquement de moitié de 2.7 à 3.7 et de 2 à 2.7 (cf Figure 3-23, Tableau 3-33). Il existe donc une forte influence du pH sur la solubilité du Fe(II).

pH	$s_{max} Fe(III)$	$s_{max} Fe(II)$	$n_{Fe(II)}/n_{Fetd}$
2	0.009%	0.027%	69%
2.7	0.005%	0.012%	71%
3.7	0.005%	0.008%	39%

Tableau 3-40 : Influence du pH sur la solubilité du Fe(II) et du Fe(III) au bout de 60 minutes pour la goethite

Au contraire, on n'observe que de faibles variations de solubilité du Fe(III) en fonction du pH (Tableau 3-40). Le Fe(III) étant très peu soluble quelque soit le pH, ceci nous permet de conclure que l'influence du pH sur la solubilité du fer pour la goethite dépend essentiellement de la présence de Fe(II) dans les oxydes ferriques. Finalement, on peut en déduire que lorsque le pH augmente, le

rapport Fe(II)/Fe_{td} diminue lors de la dissolution d'oxyde ferrique car il y a moins de Fe(II) qui se dissous pour toujours à peu près autant de Fe(III). Plus l'oxyde ferrique sera pur et sans présence de Fe(II), moins il sera soluble et moins il sera dépendent du pH. Pour vérifier cette hypothèse il faudra, à l'avenir réaliser de nouvelles expériences de dissolution avec des goethites de plus grande pureté.

Par ailleurs, on peut remarquer sur la Figure 3-23 que, la solubilité du fer total dissous à pH 3.7 est supérieure à celle obtenue à pH 2.7, dans les 15 premières minutes. Ceci peut s'expliquer par la variation du pH au cours de l'expérience. Bien que le pH de la solution altérante en entrée de réacteur soit constante au cours de l'expérience, il a été mesuré un pH en sortie de réacteur qui diminuait en début de manipulation pour se stabiliser ensuite au cours du temps (Figure 3-23). Ainsi, durant les 15 premières minutes de l'expérience à pH 3.7, le pH passe de 2.3 à 3.7 alors que pour l'expérience à pH 2.7, le pH est quasi-stable autour de cette valeur. Ceci implique que la goethite, sur une petite période en début d'expérience, va être dissoute à pH 2.3. Comme on a vu que plus le pH est bas, plus la dissolution est rapide, il n'est pas étonnant de constater qu'au début de l'expérience à pH 3.7, la solubilité du fer soit supérieure à celle de l'expérience à pH 2.7.

La variation du pH entre l'entrée et la sortie du réacteur, même si elle n'a de conséquences directs que pour ces deux expériences, est sensible pour toutes les autres (Tableau 3-41).

Phase solide	pH d'entrée	ΔpH
Goethite	2	0.1
	2.7	0.3
	3.7	1.2
	4.7	1.2
Loess	2	0.0
	3.7	0.7
	4.7	1.0

Tableau 3-41 : Variation de la valeur du pH au cours de nos expériences de dissolution

D'une façon générale plus le pH d'entrée augmente, plus la variation de pH est grande. Ceci met en évidence un effet d'acidification de la solution altérante lié à la dissolution de la goethite. Une des explications peut s'appuyer sur une éventuelle "contamination" de la goethite par des ions hydrogène. En effet, l'ion hydrogène est un élément qui, de part sa petite taille, peut se placer pratiquement n'importe où pour compenser les substitutions (Caillère et al., 1982). Ces ions hydrogène sont susceptibles d'être facilement libérés lors de la dissolution faisant ainsi diminuer le pH de la solution altérante. Plus le pH initial de la phase aqueuse altérante est grand, plus l'influence de la libération de cet ion sera sensible sur la diminution du pH.

A l'inverse, dans le cas du Loess, des études (Desboeufs, 2001) avaient montré une capacité du loess à neutraliser la solution (Figure 3-24). Cette neutralisation peut s'expliquer probablement par un effet d'échange d'ions entre la solution et la phase solide: les protons dissous remplaçant les alcalins ou les alcalino-terreux de la phase solide.

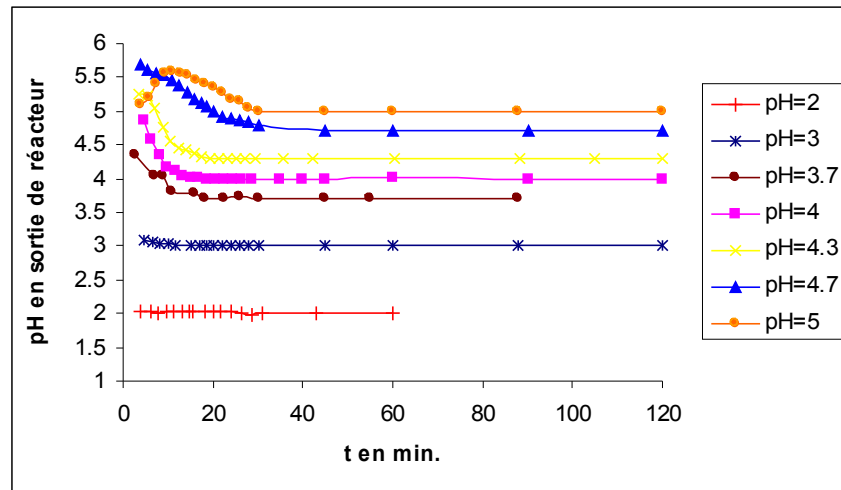


Figure 3-24 : pH en sortie de réacteur en cours d'expérience de dissolution pour différentes valeurs de pH de la solution altérante : Ce travail : pH=2 et pH=3.7 les autres pH sont ceux mesurés par Desboeufs (2001)

Pour une interprétation plus fine, il faudra et pourra disposer à l'avenir de solutions tampons mettant en jeu des espèces qui ne soient pas susceptibles d'influencer la dissolution. C'est un problème délicat que l'on pourrait tenter de résoudre en faisant des essais comparatifs de différentes solutions.

r. Vermiculite

Des expériences de dissolution avec la vermiculite ont été réalisées avec séparation Fe(II)/Fe(III) en sortie de réacteur à différents pH. Les solubilités maximum et les rapports Fe(II)/Fe_{td} sont donnés dans le Tableau 3-42.

pH	S _{max} Fe(III)	S _{max} Fe(II)	n _{Fe(II)} /n _{Fe_{td}}
2.01	0.002%	4.01%	99.9%
2.1	0.04%	1.52%	97.0%
3.7	0.055%	0.53%	90.7%

Tableau 3-42 : Influence du pH sur la solubilité du Fe(II) et du Fe(III) au bout de 60 minutes pour la vermiculite

Le Tableau 3-42 montre que de 2.1 à 3.7, la solubilité du Fe(III) ne varie quasiment pas alors que celle du Fe(II) est divisée par 3. Dans cette gamme de pH, il semble donc que le comportement du

Fe(II) et du Fe(III) soit similaire à celui observé pour les oxyhydroxydes. Par contre, on voit qu'entre 2.01 et 2.1 les solubilités du Fe(II) et Fe(III) sont fortement touchées par la variation de pH. Pour le Fe(III), la solubilité augmente d'un ordre de grandeur, alors que pour le Fe(II) la solubilité est divisée par 2.5. Nous avons vu dans le chapitre 1 que l'effet du pH sur la dissolution était contrôlé par un paramètre, le pH_{pzc} (point de zéro charge). Des études ont pu montrer que ce pH_{pzc} dépend de la nature de la phase solide, de l'élément et de la solubilité (Drever, 1982; Desboeufs, 2001). La vitesse de dissolution atteint pour cette valeur de pH un minimum. Ceci n'a cependant pas été détecté durant les expériences de dissolution de la goethite et de l'hématite. Mais leur pH_{pzc} est respectivement de 7.3 (Atkinson et al., 1967) et 8.5 (Broeuwsma et Lyklema, 1973). Bewer (1982), trouve également, qu'en général, l'hématite et la goethite ont un pH_{pzc} compris entre 6 et 7 et que les argiles ont leur $pH_{pzc} < \text{ou} =$ à 2.

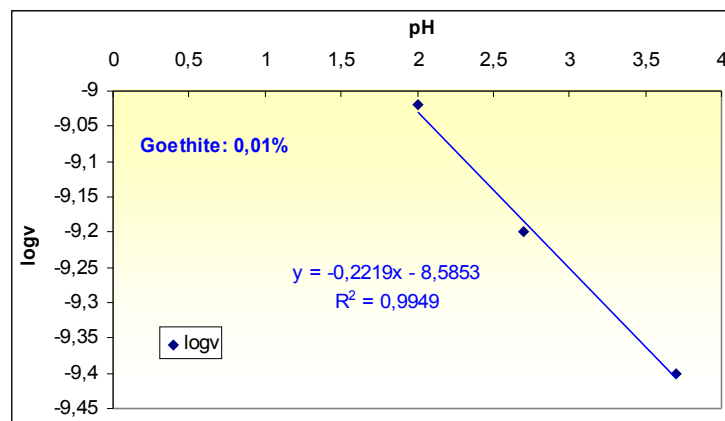


Figure 3-25 : Influence du pH sur log v de la dissolution du fer dans le cas d'un oxyhydroxyde comme la goethite

Il est donc normal dans nos conditions d'études (pH entre 2 et 4.7) que la dépendance au pH des vitesses de dissolution des oxyhydroxydes soit restée ait été linéaire et sans minimum (Figure 3-25). A partir de la Figure 0-12, et selon la relation donné au chapitre 1, $v = k_{H^+} (a_{H^+})^n$, on peut calculer, pour notre goethite, n et k_{H^+} . Pour une solubilité de 0.01%, n est égale à 0.22 qui se trouve bien être inférieur à 0.5 et k_{H^+} est de $2.6 \cdot 10^{-9}$.

Pour la vermiculite un minimum de vitesse pour le fer semble exister entre pH 2 et 3.5 (Figure 3-26).

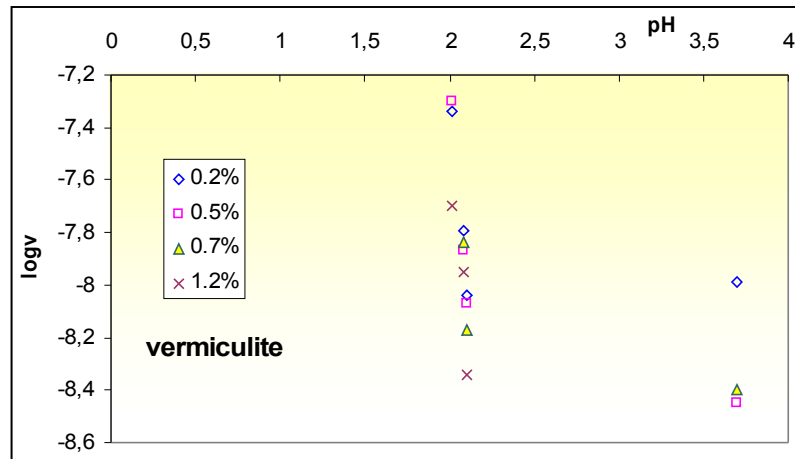


Figure 3-26 : Influence du pH sur log v sur la dissolution du fer dans le cas d'une argile comme la vermiculite

Si on s'intéresse alors plus particulièrement à la solubilité du Fe(III) à un temps donné pour les différents pH étudiés, on peut observer qu'elle augmente lorsque le pH augmente également, laissant supposer un minimum autour de 2.01, ce qui correspondrait au pH_{pzc} du fer oxydé de la vermiculite (Tableau 3-42).

Au contraire, le comportement observé pour le Fe(II) semble décroissant avec la variation de pH (entre 2.01 et 3.7). Ce pH_{pzc} semble donc également dépendre de la forme redox de l'élément.

Je me propose d'étudier plus particulièrement la solubilité, bien que le pH_{pzc} soit fonction de la vitesse de dissolution, car les solubilité du Fe(II) et Fe(III) sont additionnables (Tableau 3-43) ce qui n'est pas le cas des vitesses de dissolution.

pH	$S_{max}FeII$	$S_{max}FeIII$	S_{max}	$S_{théo}$
2,01	2,44%	0,00%	2,44%	2,44%
2,1	0,83%	0,02%	0,87%	0,85%
3,7	0,40%	0,03%	0,45%	0,43%

Tableau 3-43 : Comparaison de la solubilité maximum obtenue par mesure expérimentale et celle obtenue par addition de solubilités du Fe(II) et Fe(III) appelées $S_{théo}$.

J'ai tracé des droites pour les points situés avant et après les ruptures de pentes observées, la valeur du pH est alors très proche du pH_{pzc} d'une argile (Figure 3-27).

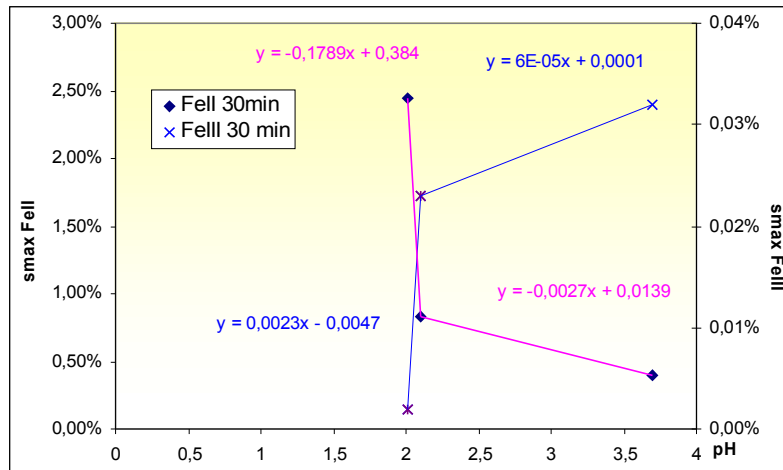


Figure 3-27 : solubilité du Fe(II) et Fe(III) au bout de 30 minutes en fonction du pH pour la vermiculite

A partir de ces droites, j'ai calculé les valeurs de solubilité du Fe(II) et du Fe(III) pour les pH dont nous n'avions que la solubilité totale, et j'ai comparé la somme des 2 solubilités obtenues théoriquement (Tableau 3-44) à celles obtenues expérimentalement.

pH	s _{max} FeII	s _{max} FeIII	S _{théo}
2,01	2,44%	0,00%	2,44%
2,1	0,83%	0,02%	0,85%
3,7	0,40%	0,03%	0,43%
2,08	1,19%	0,01%	1,20%
4,7	0,12%	0,04%	0,16%

Tableau 3-44 : Calculs des solubilités de Fe(II) et Fe(III) à pH 2.08 et 4.7 à partir des 2 droites ; le S_{théo} donné dans ce tableau est la somme de sFe(II) et sFe(III)

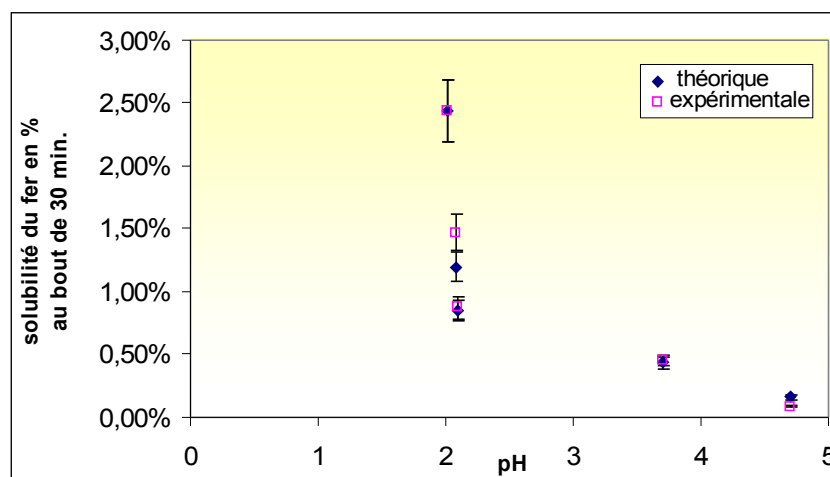


Figure 3-28 : comparaison de la solubilité total du fer observée expérimentalement à celle trouvée théoriquement

On n'observe pas alors de différences significatives (Figure 3-28) entre la solubilité du fer total dissous et la solubilité trouvée par addition de la solubilité du Fe(II) et du Fe(III).

A partir de là, je peux en déduire les rapport Fe(II)/Fe_{td}, pour une phase solide connue à pH donné. Par exemple je peux déduire un rapport pour le pH 2.08 et 4.7 que je n'avais pas mesuré à partir de la solubilité de Fe(II) trouvée théoriquement. Je peux également recalculer ce rapport théorique pour les autres pH. J'ai donc recalculé à partir des droites la solubilité du Fe(II) et Fe_{td} et j'ai comparé le rapport de solubilité du Fe(II)/Fe_{td} expérimental avec ces résultats théorique pour les différent pH.

pH	sFe(II)/sFe _{td}	
	exp,	théorique
2,01	99,92%	100,00%
2,1	97,30%	98,46%
3,7	92,59%	92,39%
2,08	?	99,30%
4,7	?	76,01%

Tableau 3-45 : Comparaison des valeurs de rapports de solubilité du Fe(II) par rapport au fer total dissous obtenues expérimentalement et celles calculées pour la vermiculite

Les résultats théoriques obtenus (Tableau 3-45) sont très proches des valeurs expérimentales. Il existe une erreur de moins de 1% entre ces 2 valeurs dans le cas de la vermiculite.

Je peux donc évaluer approximativement le rapport Fe(II)/Fe_{td} pour une phase solide donnée pour un pH donné. On peut toutefois noter que ces calculs ont été réalisés que sur très peu de points et, pour vérifier ces hypothèses, il faudra à l'avenir réaliser des expériences avec séparation Fe(II)/Fe(III) sur une gamme de pH plus large et avec plus de points entre 2 et 2.1 et entre 2.1 et 4.7.

L'étude sur les phases pures nous a permis de mettre en évidence l'influence du pH sur la dissolution du Fe(II) et du Fe(III) quand ils sont sous forme d'impuretés, alors que cette dépendance est plus faible s'ils sont pris dans un réseau cristallin. Quant est-il lorsque une forme amorphe est présente comme nous l'avons supposé pour le Loess du Cap Vert?

s.Loess du Cap Vert :

Des expériences de dissolution ont été réalisées avec séparation Fe(II)/Fe(III) en sortie de réacteur à différents pH. Les résultats obtenus pour les expériences de dissolution de LCV sont présentés sur la Figure 3-29.

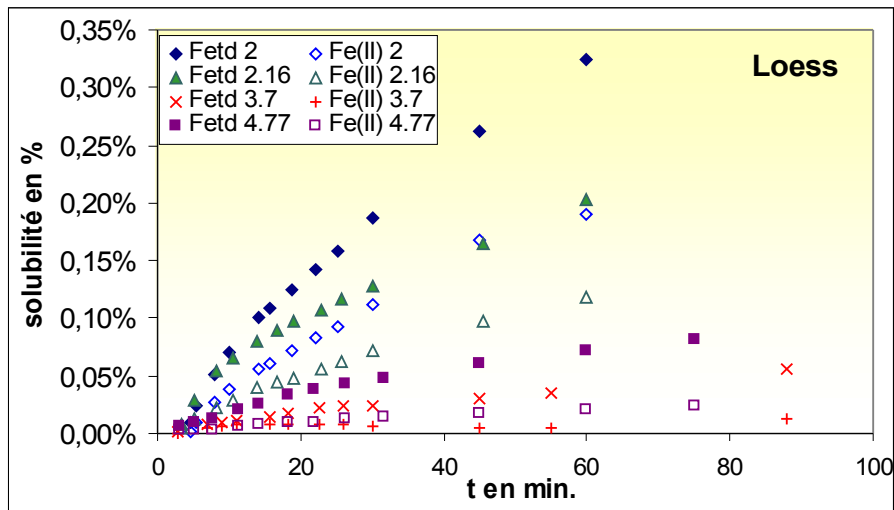


Figure 3-29 : Influence du pH sur la solubilité du Fetd et Fe(II) lors d'expériences de dissolution de Loess du Cap Vert

pH	s_{\max} Fe(III)	s_{\max} Fe(II)
2	0.10%	0.20%
2.16	0.04%	0.12%
3.7	0.04%	0.01%
4.77	0.07%	0.02%

Tableau 3-46 : Influence du pH sur la solubilité du Fe(II) et du Fe(III) au bout de 60 minutes pour le Loess

Le Tableau 3-46 montre que l'effet du pH sur la solubilité s'observe pour les 2 formes redox dans le cas du loess et que cet effet n'est pas régulier avec la variation du pH. Pour le Fe(III), il apparaît que sa solubilité décroît avec l'augmentation de pH de 2 à 2.16, alors qu'elle augmente de 3.7 à 4.77. Ce comportement est proche de celui du Fe(III) issu de la vermiculite, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent. Ceci peut signifier que le Fe(III) dans le loess a le même type de liaison que dans la vermiculite, ce qui correspondrait au cas du Fe(III) issu d'un réseau aluminosilicaté amorphe ou en impuretés. Pour le Fe(II), on voit également une diminution de la solubilité de 2 à 3.7 et une réaugmentation à 4.77.

Pour des solubilités d'environ de $0.05\% \pm 0.01\%$, Desboeufs (2001) a calculé le pH_{pzc} du Loess pour le fer proche de 4.3 ± 0.1 .

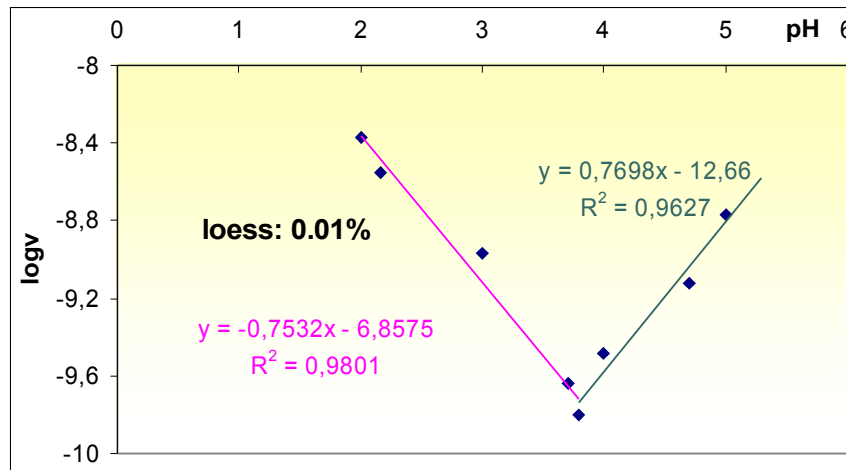


Figure 3-30 : Mesure du pH_{pzc} pour le loess pour une solubilité de 0.01% ; afin de réaliser cette courbe j'ai utilisé les résultats de Desboeufs (2001) ajoutés aux miens

Selon la Figure 3-30, le pH_{pzc} est proche de 3.7. Pour des solubilités très faibles, ce pH dépend et de la nature de la phase solide et de son degré d'avancement ce qui implique que la vitesse de dissolution ne soit pas contrôlée de la même façon par le pH au cours d'une même expérience. Dans le cas du loess, ces résultats dépendent du degré de solubilisation ce qui permet de confirmer l'hypothèse que ce ne sont pas les mêmes minéraux qui se dissolvent en début et en fin d'expérience.

Comme pour la vermiculite, je me suis tout intéressée plus particulièrement à la solubilité du Fe(II) et du Fe(III) à un temps donné et j'ai tracé ces solubilités en fonction du pH. Pour le Fe(II), une rupture de pente est observée pour le pH proche du pH_{pzc} pour le loess et le Fe(III) pour celui proche de celui observé pour les argiles (Figure 3-31).

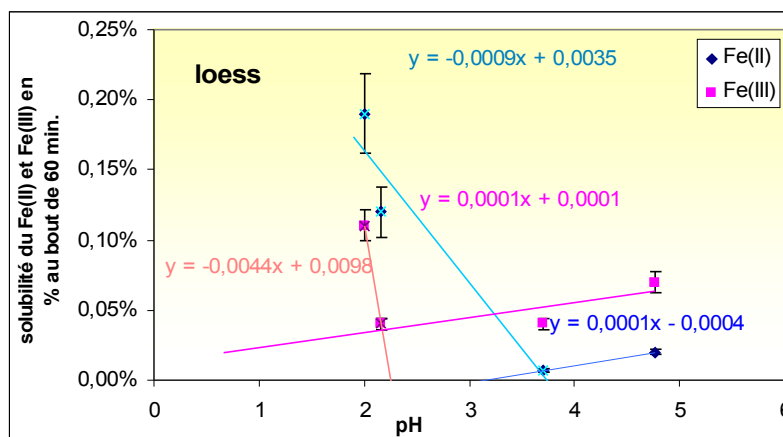


Figure 3-31 : solubilité du Fe(II) et du Fe(III) pour les loess

Si on compare cependant la solubilité expérimentale du fer et celle obtenue par addition des 2 solubilités on ne remarque pas de différences significatives (Tableau 3-47).

pH	$S_{\max} \text{FeII}$	$S_{\max} \text{FeIII}$	S_{\max}	$S_{\text{théo}}$
2	0,20%	0,10%	0,32%	0,30%
2,16	0,12%	0,04%	0,20%	0,16%
3,7	0,01%	0,04%	0,04%	0,05%
4,77	0,02%	0,07%	0,07%	0,09%

Tableau 3-47 : Comparaison de la solubilité maximum obtenue expérimentale et celle obtenue par addition des solubilités du Fe(II) et Fe(III)

J'ai pu ainsi tout comme pour la vermiculite, recalculer les valeurs de solubilité du Fe(II) et du Fe(III) pour les différents pH grâce aux équations de droites, pour les pH inférieur à 3.7 j'ai utilisé les équations des droites de pente négative et pour les pH supérieurs les équations des droites de pente positive. Les résultats obtenus ainsi sont donnés dans le Tableau 3-48.

pH	sFeII	sFeIII	sthéo
2	0,170%	0,100%	0,270%
2,16	0,156%	0,030%	0,185%
3,7	0,017%	0,047%	0,064%
4,77	0,008%	0,058%	0,065%
3	0,080%	0,040%	0,120%
3,8	0,008%	0,048%	0,056%
4	0,011%	0,050%	0,061%
4,3	0,015%	0,053%	0,068%
4,7	0,020%	0,057%	0,077%
5	0,024%	0,060%	0,084%
5,3	0,028%	0,063%	0,091%

Tableau 3-48 : Solubilités du Fe(II), du Fe(III) et du Fe_{td} recalculées à partir des équations de droites pour mes expériences (avec fond coloré) et celles réalisées par Desboeufs (2001)

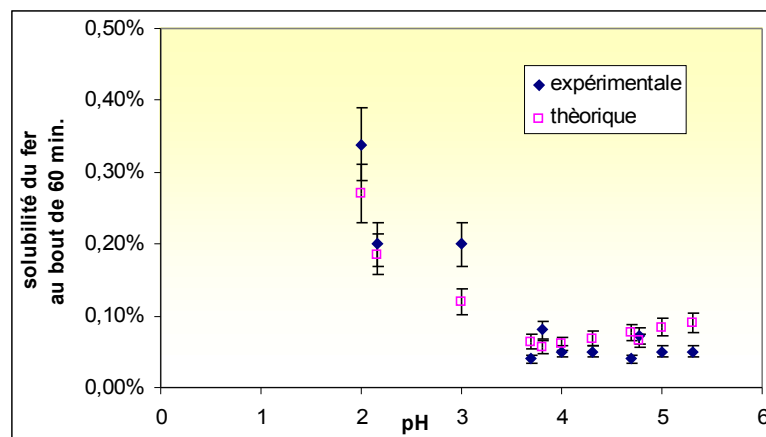


Figure 3-32 : Comparaison entre la solubilité expérimentale mesurée et celle calculée à partir de la solubilité du Fe(II) et du Fe(III)

Si on compare alors la solubilité expérimentale du fer et celle obtenue par addition des 2 solubilités recalculée, j'obtiens 2 courbes similaires peu différentes l'une de l'autre (Figure 3-32). Les différences peuvent s'expliquer là encore par le nombre restreint de points. Il semble donc nécessaire de réaliser de nouvelles expériences avec séparation des formes du fer pour des pH compris entre 2.1 et 3.7. Ceci pourrait permettre de déterminer avec plus de justesse le pH de rupture de pente. Du fait du faible nombre de points, nous pouvons observer une sur-estimation du fer total dissous pour des pH supérieurs à 3.7 et inversement une sous-estimation pour les pH inférieurs. De ce fait, on peut s'attendre à un rapport estimé légèrement supérieur à celui attendu lorsque le pH est inférieur à 3.7 et inversement légèrement inférieur pour des pH supérieurs. Ce calcul nous permet cependant d'avoir un idée approximative du rapport Fe(II)/Fe_{td} pour des pH où il n'y a pas eu de mesure réelles de solubilité du Fe(II) et du Fe(III) !!

pH	sFe(II)/sFe _{td}	
	exp,	théorique
2	66,00%	62,96%
2,16	75,00%	84,02%
3,7	20,00%	26,56%
4,77	22,00%	11,77%
3	?	66,67%
3,8	?	14,74%
4	?	17,90%
4,3	?	21,83%
4,7	?	25,97%
5	?	28,49%
5,3	?	30,62%

Tableau 3-49 : Comparaison des valeurs de rapport de solubilité du Fe(II) par rapport au fer total dissous obtenues expérimentalement et celles calculées pour le loess

Les valeurs estimées (Tableau 3-38) restent proches de celles trouvées expérimentalement. Pour les pH acides les différences restent inférieures à 10%. Les différences observées peuvent s'expliquer du fait que le loess est un mélange de minéraux et il est donc plus complexe de l'étudier car justement le pH_{pzc} est dépendant de son degré de solubilisation. Le pH est donc bien un facteur déterminant dans la chimie du fer.

La dépendance au pH de la solubilité du fer (II) ou du fer(III) sera fonction de la forme sous laquelle se trouve le fer dans la particule. S'il est pris dans une phase solide amorphe, il sera fortement dépendant du pH. Au contraire, le fer dissous à partir du réseau cristallin est peu dépendant au pH.

Inversement, il a été montré que la nature de la phase solide peut influencer le pH de la solution selon 2 cas :

- Acidification pour les oxyhydroxydes
- Neutralisation pour le Loess

La nature minéralogique de la phase solide est donc un paramètre essentiel dans la compréhension de la chimie du fer en phase aqueuse atmosphérique. Afin de simuler les concentrations et la spéciation du fer dans une phase aqueuse atmosphérique, la proportion de minéraux silicatés, alumino-silicatés et d'oxydes présente dans les aérosols sahariens peut être un critère déterminant.

Conclusion sur les facteurs influençant la dissolution du fer :

Finalement, une influence de la nature de la phase aqueuse a pu être mise en évidence. Selon la nature des particules, argileuse, oxyde ou phases mélangées, la concentration du fer en phase aqueuse, sa vitesse de dissolution et sa solubilité seront bien différentes. Ces différences sont essentiellement liées à la force des liaisons du fer dans les différentes phases solides, au degré d'oxydation du fer dans la particule et à la réactivité différente de ces différentes phases solides face à des variations de pH. Une capacité à influencer différemment sur le pH de la solution a été également montrée. Il sera donc essentiel dans toutes études du fer, de connaître la proportion d'argile et d'oxyde dans les particules pour pouvoir interpréter ou modéliser la libération du fer en phase aqueuse atmosphérique, le pH de la solution étant également un paramètre important, il est essentiel d'avoir une mesure de pH la plus précise possible, de faibles différences pouvant donner de résultats forts différents. Selon la nature de la phase solide, la spéciation du fer sera différente et donc la réactivité du fer en phase aqueuse.

Plus il y aura de minéraux contenant du Fe(II) (argile ferreuse, alumino-silicates où le Fe(II) substitue le Al^{3+}) plus la concentration en fer sera grande et plus le rapport Fe(II)/Fe(III) sera grand dans la phase aqueuse. Inversement plus, il y aura de composés ferriques (oxyhydroxydes ferriques) plus la concentration en fer sera faible.

Le rapport Fe(II)/Fe(III) est ainsi plus particulièrement dépendant:

- du degré d'oxydation du fer dans la phase solide
- de la nature des liaisons du fer dans la phase solide
- du temps de contact avec la phase aqueuse
- de la composition de la phase aqueuse

Chapitre 4 Chimie du fer en phase aqueuse atmosphérique

Les expériences de dissolution nous ont permis de mettre en évidence que la spéciation du fer dépendait de la nature de la phase solide qui se dissout. Une fois dissout, le fer se retrouve en phase aqueuse atmosphérique où il peut réagir avec les autres espèces présentes. En particulier nous avons vu aux chapitres 1 et 3 que les oxydants et la présence d'autres métaux de transition (comme le cuivre et le manganèse) en phase aqueuse pouvaient influencer le cycle du fer.

Nous avons également noté dans le chapitre I que la photochimie pouvait jouer un rôle non négligeable en phase aqueuse homogène.

1. Expériences de chimie homogène :

C'est pourquoi, avant d'étudier ce cycle en situation réelle (brouillard, nuage, neige), un réacteur photochimique homogène permettant de maîtriser les conditions d'irradiation et les paramètres du milieu réactif a été développé au laboratoire.

J'ai eu en charge la réalisation du montage de ce réacteur photochimique homogène. J'ai étudié des systèmes « simples » en particulier l'action du peroxyde d'hydrogène et de la lumière sur le cycle du fer. Les métaux de transition tel que Cu et Mn pouvant jouer un rôle déterminant ont également été considérés.

1.1. Montage du réacteur photochimique fermé

Ce réacteur est constitué d'un ballon de Téflon d'un volume de 2L. Le Téflon permet de limiter les risques d'adsorption des métaux. Il permet en outre une bonne diffusion de la lumière. Nous avons utilisé une source composée d'une lampe MSR 125W (lampe à arc au xénon) avec Ballast, positionnée dans un réflecteur ellipsoïdal. La fibre optique reliant cette source au réacteur est à cœur liquide. Son diamètre est de 8 mm et sa longueur de 1m.

Elle est connectée à un générateur pour amener le flux lumineux jusqu'au dispositif optique permettant l'obtention du faisceau désiré. Son hublot en silice (Si est transparent aux UV), est de 21 mm de diamètre et de 1.6 mm d'épaisseur.

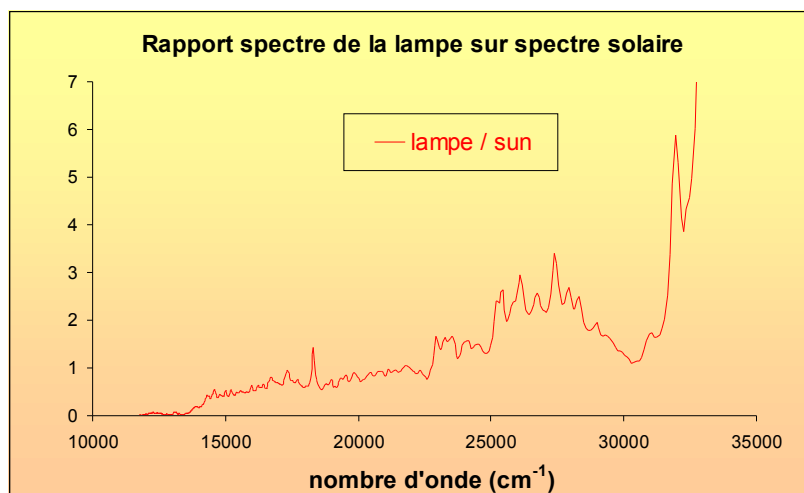


Figure 4-33 : le rapport du spectre de la lampe sur le spectre solaire

On a reporté en Figure 4-33 le rapport du spectre de la lampe au spectre solaire. Le spectre de notre lampe y apparaît plus énergétique dans les UV par comparaison au spectre solaire (Figure 4-33).

Afin de simuler les conditions d'irradiation rencontrées en milieu naturel, nous avons choisi une lampe dont le domaine permet en particulier la photolyse du peroxyde d'hydrogène qui absorbe à des longueurs d'ondes inférieures à 330nm (longueur d'onde ≥ 310 nm).

La fibre optique est amenée et positionnée précisément à l'entrée du réacteur par un adaptateur (Figure 4-34). Un barreau aimanté, placé dans le ballon et contrôlé par un agitateur magnétique, assure une bonne homogénéisation de la solution.

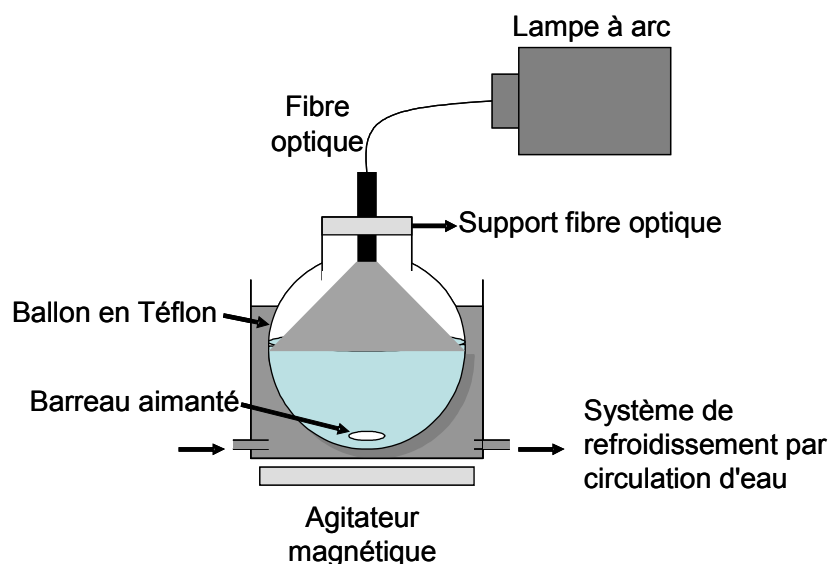


Figure 4-34 : Réacteur photochimique homogène

Il a également été mis au point un système de refroidissement par circulation d'eau, car une augmentation de température due aux radiations a été observée au cours de manipulations

préliminaires (Figure 4-35). Ce système de refroidissement ouvert permet une variation de température inférieure à 0.2°C pour des expériences réalisées à température ambiante.

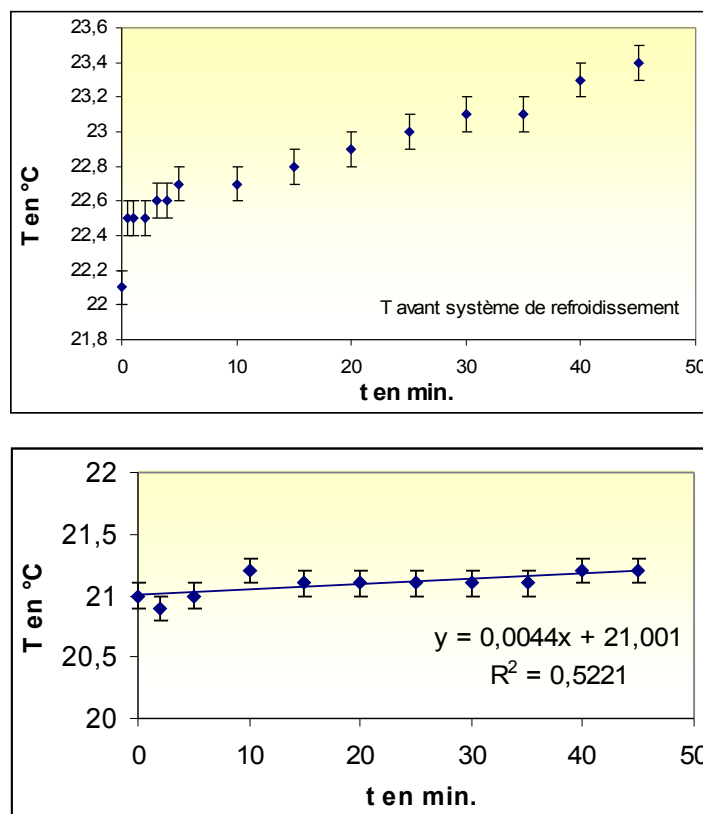


Figure 4-35 : Mesure de la température de la solution lors d'expérience de photolyse sans et avec système de refroidissement

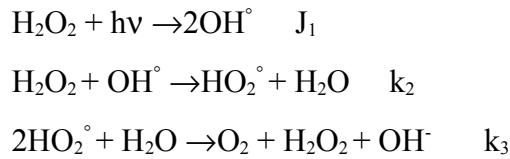
1.2. Protocole opératoire

t. Validation

Une série d'expériences préliminaires a été réalisée sur la photolyse de H_2O_2 afin de vérifier dans un premier temps si les conditions de fonctionnement du réacteur sont bien reproductibles et dans un second temps de mesurer la constante de photolyse. La réaction suivante est utilisée pour calibrer le réacteur.



Les réactions sont les suivantes :



On peut donc écrire la vitesse de dégradation de H_2O_2 :

$$d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = -J_1[\text{H}_2\text{O}_2] - k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}^\bullet] + k_3[\text{HO}_2^\bullet]^2$$

En appliquant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire pour OH^\bullet et HO_2^\bullet on a :

$$d[\text{OH}^\bullet]/dt = 0 = 2J_1[\text{H}_2\text{O}_2] - k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}^\bullet]$$

$$d[\text{HO}_2^\bullet]/dt = 0 = k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}^\bullet] - 2k_3[\text{HO}_2^\bullet]^2$$

d'où :

$$d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = -J_1[\text{H}_2\text{O}_2] - 2J_1[\text{H}_2\text{O}_2] + J_1[\text{H}_2\text{O}_2] = -2J_1[\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$d[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2] = -2J_1 dt$$

$$\ln[\text{H}_2\text{O}_2]_t / [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = -2J_1 t$$

C'est pourquoi, l'évolution de la concentration de H_2O_2 a été suivie en fonction du temps, à $\text{pH}_{\text{constant}}=4.36$. Les essais ont été faits sur des solutions de H_2O_2 de concentration supérieure à 10^{-3} M. Dans ces conditions de concentration, le dosage de H_2O_2 se fait par titration redox au thiosulfate (Annexe 9).

Les préparations des solutions de H_2O_2 (10^{-3} M), de thiosulfate (10^{-3} M), d'iode (0.05M) et d'iodure de potassium (1M) sont données en annexe.

En traçant $\ln[\text{H}_2\text{O}_2]_t / [\text{H}_2\text{O}_2]_0$ en fonction du temps, on obtient une droite de pente de $-2J_1$.

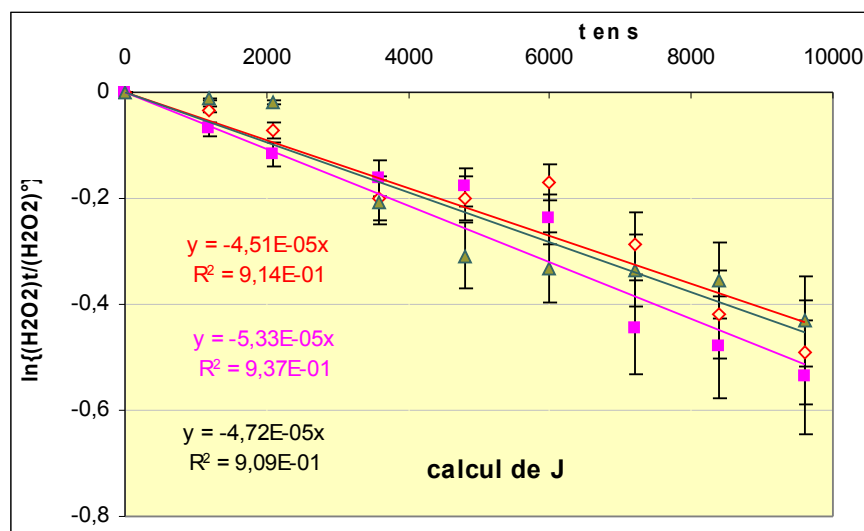


Figure 4-36 : : Résultats obtenus pour les 3 expériences de photolyse de H_2O_2

3 expériences identiques ont été réalisées afin de vérifier quelles sont bien reproductibles. Sur la Figure 4-36 qui donne les résultats de ces 3 expériences, on voit que la pente moyenne mesurée est égale à $-4.8.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (RSD = 8.8%). En divisant la pente par -2 nous obtenons une constante de photolyse de $2.4.10^{-5} \text{ s}^{-1}$. La constante de photolyse de H_2O_2 utilisée en général est celle de Warneck (1996) mesurée en ciel clair et qui est de $1.0.10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Le spectre de notre lampe plus énergétique dans l'UV permet d'expliquer une constante de photolyse simulée par notre réacteur environ 3 fois supérieure à celle trouvée par Warneck (pour un ciel dégagé). On peut supposer de ce fait que toutes les réactions de photolyse seront intensifiées dans notre réacteur. Il existe peu de données quantitatives dans la littérature sur la valeur des flux actiniques au sein d'un nuage. Cependant, diverses études ont montré une sensible augmentation du flux actinique au sein du système nuageux, ce flux pouvait être 5 fois supérieur à celui obtenu avec un ciel dégagé, (Madronich, 1987 ; Pfister et al, 2000) et notamment dans la couche supérieure du nuage (De roode et Al, 2001). Le but de ces expériences était de simuler la phase aqueuse atmosphérique pour mieux comprendre l'évolution du rapport Fe(II)/Fe(III), notre réacteur va donc permettre une simulation proche des conditions lumineuses rencontrées dans le nuage. Par ailleurs, les résultats expérimentaux pourront être confrontés aux résultats obtenus en sortie de modèle.

u. Blancs de réacteur :

Des expériences de photolyse d'eau Milli-Q, avec lumière durant les 22 premières minutes puis sans lumière durant les 13 minutes restantes, ont été menées à l'aide de prélèvements toutes les 5 minutes. 8 séparations sur résine ont été réalisées en amont afin de simuler complètement les blancs de réacteurs. Les résultats de blancs obtenus sont les suivants :

- Pour le Fe(III) = 0.3ppb ($5,4.10^{-9} \text{ M}$)
- Pour le Fe(II) = 0.8ppb ($1,4.10^{-8} \text{ M}$)

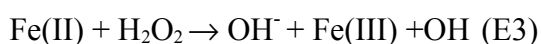
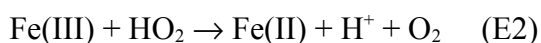
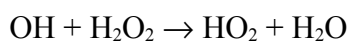
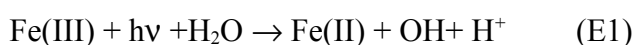
Les blancs obtenus pour ces expériences en réacteur photochimique homogène sont légèrement supérieurs aux limites de détection de la technique d'analyse (cf chapitre 2) mais restent suffisamment bas pour nous permettre de réaliser des expériences de simulation représentatives de la phase aqueuse atmosphérique (cf. chapitre 1 et 2).

v. Mesures en présence de fer :

Ayant déterminé les caractéristiques du photoréacteur, j'ai pu ensuite effectuer des expériences de photolyse de solutions contenant du fer dissous.

Le but de ces expériences est de mesurer l'évolution du rapport Fe(II)/Fe(III) dans les différents mélanges réactionnels et d'utiliser la comparaison avec les résultats en sortie de modèle de chimie aqueuse pour expliquer le rapport Fe(II)/Fe_{td}. Le modèle utilisé est décrit par Losno (1999). Les réactions prises en compte sont décrites dans l'annexe X.

Il a été mis en évidence dans ce modèle comme dans d'autres modèles de chimie aqueuse atmosphérique (Jacob et al., 1989 ; Graedel et al., 1986} ; Deguillaume et al., 2004) que les principales réactions impliquant le passage d'un état redox du fer à un autre sont les suivantes:



Il apparaît donc par rapport à ces réactions que même en l'absence de lumière, le fer peut induire la formation de radicaux OH s'il y a du H₂O₂ (Finlayson-Pitts et al., 1986). D'ailleurs, Losno, (1999) montre qu'en zone non polluée, le pouvoir oxydant d'une goutte nuageuse est essentiellement déterminé par le peroxyde d'hydrogène en présence de métaux. Alors que sans métaux, c'est l'ozone.

Ainsi, pour faire des simulations, nous ne tiendrons compte que des réactions impliquant le H₂O₂.

w. Conditions Opératoire :

L'évolution du Fe(II) et du Fe(III) au cours des différentes expériences dans le réacteur en phase homogène est suivie grâce au protocole de séparation décrit au chapitre 2. Pour ce faire, un prélèvement de 5 ml est réalisé toutes les 5 minutes. L'échantillon est récupéré dans un flacon pré-acidifié de sorte que la solution soit à pH<2 (300µl de HNO₃ ultra-pur (annexe 6) + 10ml d'eau acidifiée) afin de limiter l'évolution du système et de permettre une bonne rétention du Fe(II) par la résine.

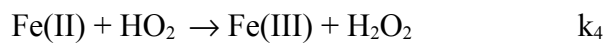
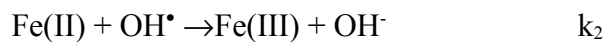
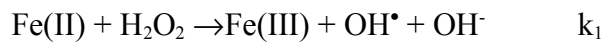
Les concentrations en Fe(II) et Fe(III) ont été suivies en fonction des 2 paramètres impliqués dans les réactions précédentes (E1, E2, E3), c'est à dire les oxydants et la lumière.

1.3. Influence des oxydants et de la lumière:

x. Oxydant :

Nous avons montré au Chapitre 3 que la présence d'oxydants, en particulier de l'oxygène dissous, pouvait jouer un rôle important sur le rapport Fe(II)/Fe(III). Une espèce plus fortement oxydante majeure dans le nuage est le peroxyde d'hydrogène. L'étude de l'oxydation du Fe(II) par H₂O₂ (E3) est donc essentielle pour mieux cerner la chimie du fer.

On considère l'oxydation du Fe(II) par H₂O₂ qui se produit suivant la séquence suivante :



$$-d[\text{Fe(II)}]/dt = k_1[\text{Fe(II)}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_2[\text{Fe(II)}][\text{OH}^\bullet] + k_4[\text{Fe(II)}][\text{HO}_2]$$

en appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire pour les radicaux intermédiaires OH et HO₂, l'équation de vitesse s'en trouve simplifiée :

$$-d[\text{Fe(II)}]/dt = 2k_1[\text{Fe(II)}][\text{H}_2\text{O}_2]$$

J'ai réalisé une expérience en présence du Fe(II) avec un grand excès de peroxyde d'hydrogène à (10⁻⁴ M) de façon à pouvoir faire l'approximation d'une réaction d'oxydation de quasi-1^{er} ordre tel que :

$$\ln [\text{Fe(II)}]/[\text{Fe(II)}]_0 = -2k_1[\text{H}_2\text{O}_2]t$$

En traçant ln [Fe(II)]/[Fe(II)]₀ en fonction du temps et en considérant la concentration de peroxyde d'hydrogène constante, on pourra déterminer grâce à la pente -2k₁[H₂O₂] la constante k₁.

Les résultats de cette expérience sont reportés sur la Figure 4-37.

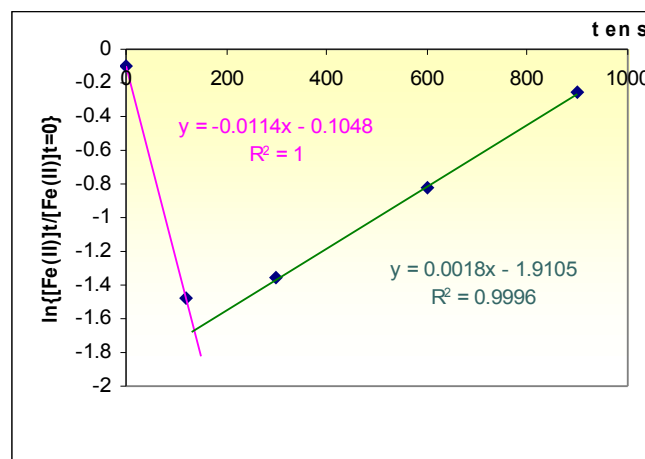


Figure 4-37 Réaction d'oxydation de Fe(II) avec H₂O₂

Sur la Figure 4-37, une première pente négative peut être observée suivie d'une autre positive au bout de 5 minutes.

La pente associée à l'oxydation de Fe(II) par H₂O₂ doit être négative et correspond bien à la première droite. La valeur de la pente qui est égale à -0.0114s⁻¹ permet le calcul de la constante de vitesse de réaction du pseudo 1^{ier} ordre à pH 4.5, pour T=21°C et avec [H₂O₂] =10⁻⁴ M :

$$k_1 = 57 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

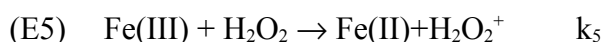
Il faut cependant noter que cette droite ne repose que sur 2 points et nécessiterait d'être répétée avec d'avantage de mesures pour confirmer ce résultat. Toutefois, si nous nous reportons aux différentes constantes de vitesse trouvées dans la littérature sur la réaction de Fe(II) avec H₂O₂, (Tableau 4-50), la constante calculée est du bon ordre de grandeur.

Constantes de vitesse	Référence	pH
$k_1=63\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Hartwick, 1957	acide
$k_1=76\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Waite, 1984	4
$k_1=53\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Balmer & Sulzberger, 1999	?
$k_1=80\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Hoigné et al., 1994	4.7
$k_1=76\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Walling, 1975	?
$k_1=57\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Ce travail	4.5

Tableau 4-50 : Constante de vitesse d'oxydation de Fe(II) par H₂O₂

La valeur obtenue (57M⁻¹s⁻¹) est assez proche de la médiane (63M⁻¹s⁻¹) des mesures de constante de vitesse trouvées dans la littérature. L'oxydation par H₂O₂ est la réaction dominante du processus d'oxydation de Fe(II). Comme l'oxydation du Fe(II) par H₂O₂ est associée à une augmentation de la concentration en OH⁻, la réaction avec H₂O₂ sera d'autant plus favorisée que les systèmes seront à faible pH. Les mesures trouvées étant réalisées dans approximativement les mêmes conditions de pH (acide), je n'ai pas pu vérifier cette hypothèse. Ainsi, le pH de la gouttelette nuageuse jouera certainement là encore un rôle paramètre important dans le rapport Fe(II)/Fe(III) dans la chimie en phase aqueuse.

Dans un deuxième temps, la seconde pente observée correspond à une reformation du Fe(II) dans le milieu. L'augmentation du Fe(II) en solution peut être expliquée par la réduction du Fe(III) par ce même H₂O₂ suivant la réaction suivante :



Il n'existe que peu d'études sur cette constante. Les valeurs existantes sont les suivantes : $k_5=6.10^2\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ estimé par simulation (Graedel et al., 1986) et $2.0.10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ mesuré expérimentalement par Walling et Goosen (1973) dans des conditions acides pour un pH=1.7. On peut supposer à nouveau un rôle important du pH pour expliquer cette différence de valeur de

constante de vitesse. Il existe un facteur 3.10^4 entre les 2 valeurs. Un tel écart ne me permet pas d'exploiter directement ces données. C'est pourquoi, pour évaluer l'influence du peroxyde d'hydrogène sur le cycle du fer, nous avons réalisé une nouvelle expérience de réduction de Fe(III) par le peroxyde d'hydrogène. On a alors en renouvelant l'hypothèse du pseudo 1^{er} ordre avec $[H_2O_2] = 10^{-4}M$:

$$-d[Fe(III)]/dt = k_5[Fe(III)][H_2O_2]$$

$$-d[Fe(III)]/[Fe(III)] = k_5[H_2O_2]dt$$

$$\ln [Fe(III)]/[Fe(III)]_0 = -k_5[H_2O_2]t$$

De même si on trace $\ln [Fe(III)]/[Fe(III)]_0$ en fonction de t , on doit obtenir une droite de pente $-k_5[H_2O_2]$.

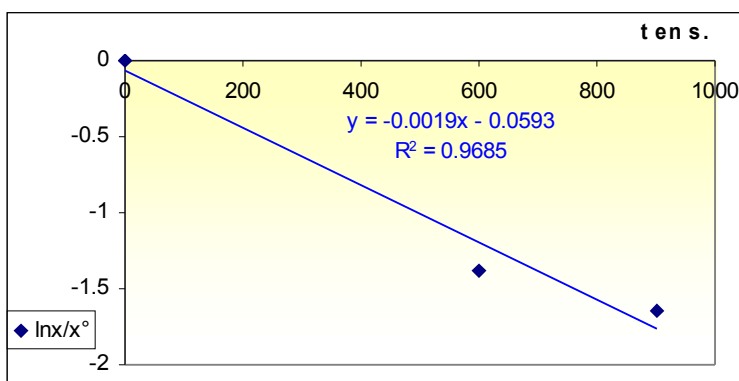


Figure 4-38 : Réaction de réduction de Fe(III) par H_2O_2

Sur la Figure 4-38, nous avons bien une droite de pente égale à $-1.9.10^{-3} s^{-1}$. Si la 2^{ème} pente de la Figure 4-385 ($1.8.10^{-3}s^{-1}$) est comparée avec cette dernière, nous obtenons à 10% près le même résultat. La constante de vitesse de pseudo 1^{er} ordre mesurée pour la réaction de réduction du Fe(III) par H_2O_2 est donc $k_5[H_2O_2] = 1.9.10^{-3}s^{-1}$. Soit avec $[H_2O_2] = 10^{-4}M$, on trouve :

$$k_5 = 19M^{-1}s^{-1}$$

Ce résultat confirme bien l'hypothèse d'une réduction du Fe(III) par H_2O_2 .

On voit donc que si, comme je l'ai montré dans le chapitre 3, le fer se dissout majoritairement sous forme Fe(II), alors ce Fe(II) dissout s'oxydera rapidement en Fe(III) via H_2O_2 mais également qu'en présence de H_2O_2 , le Fe(III) pourra être à nouveau réduit en Fe(II).

Ce résultat est d'une grande importance puisqu'il permet d'expliquer pourquoi la nuit tout le Fe(II) ne s'oxyde pas en Fe(III) et permet de mieux comprendre certaines observations, en particulier le

fait que le rapport $Fe(II)/Fe_{td}$ reste toujours supérieur à 40% la nuit. On peut désormais mieux comprendre la chimie du fer la nuit. Mais en présence d'énergie lumineuse d'autres réactions peuvent entrer en jeu.

y. *Energie lumineuse :*

Grâce à l'utilisation conjointe du réacteur photochimique homogène et de la méthode de séparation, j'ai pu tout d'abord suivre l'évolution des concentrations de Fe(II) et de Fe(III) au cours d'une expérience de photolyse du Fe(III) seul pour $[Fe(III)] = 5.10^{-7}M$.

Les résultats expérimentaux, sont représentés en Figure 4-39.

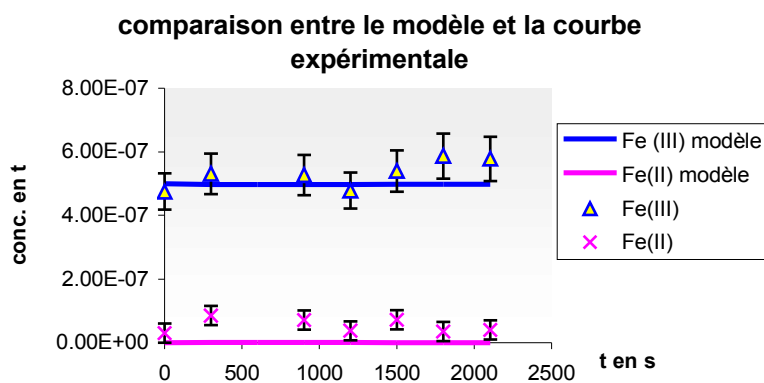


Figure 4-39 : Evolution des concentrations en Fe(II) et Fe(III) d'une solution de Fe(III) à $5.10^{-7}M$ soumis à la lumière avec comparaison avec le modèle

Une légère contamination en Fe(II) a pu être observée sur certains prélèvements mais elle reste très limitée. On n'observe pas de photolyse significative du Fe(III). Nous avons comparé ces valeurs expérimentales à celles obtenues en sortie de modèle (Losno, 1999) (Figure 4-39). Les constantes de photolyse trouvées dans la littérature (Tableau 4-51) sont typiquement du même ordre de grandeur pour la même forme chimique du Fe(III). Les valeurs retenues pour la photolyse de Fe(III) dans notre modèle sont celles de Walcek t al., (1997). Elles sont typiquement du même ordre de grandeur que celles relevées dans la littérature pour la même forme chimique du Fe(III).

constant de photolyse	forme	reference
$J=9.0.10^{-7} \text{ s}^{-1}$ $=5.9.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ $=5.8.10^{-4} \text{ s}^{-1}$	Fe^{3+} $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$	Weschler et al., 1986 $3 < \text{pH} < 5$
$J=1.2.10^{-3} \text{ s}^{-1}$		Balmer & Sulzberger, 1999 pH ?
$J=6.42.10^{-7} \text{ s}^{-1}$ $=3.95.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ $=3.88.10^{-4} \text{ s}^{-1}$	Fe^{3+} $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$	Walcek et al., 1997 pH?
$J=6.3.10^{-4} \text{ s}^{-1}$		Siefert et al., 1996 Liu et al., 1997

Tableau 4-51 : constants de vitesse de photolyse du Fe(III)

La concordance avec la sortie de modèle apparaît cependant très bonne, et semble confirmer ces valeurs de photolyse du Fe(III), puisque les résultats expérimentaux sont à 10% en accord avec le modèle.

Comme nous avons vu que la présence de H_2O_2 est un paramètre important dans l'étude du cycle du fer en phase aqueuse, nous avons réalisé 2 expériences de photolyse d'une solution de peroxyde d'hydrogène en présence de Fe(III). Ces expériences ont été faites sur 35 minutes, en présence d'énergie lumineuse pendant les 22 premières minutes et dans le noir pendant les 13 dernières minutes. Les 2 résultats obtenus encadrés de leurs barres d'erreur ainsi que la valeur moyenne sont représentés Figure 4-40.

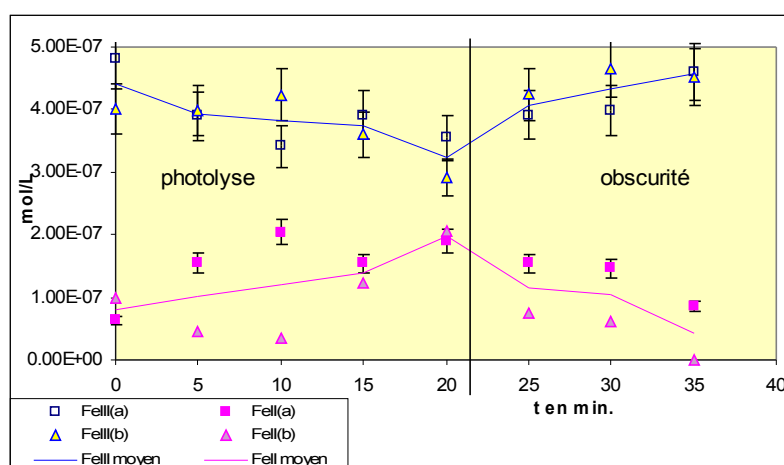


Figure 4-40 : Expérience de photolyse durant 22 minutes d'une solution Fe(III) + H_2O_2

On peut observer sur cette figure une décroissance de Fe(III) en faveur de Fe(II) durant les 22 premières minutes, correspondant à la période de photolyse.

Une fois la lampe éteinte une lente diminution du Fe(II) est observable. La réalisation de ces 2 expériences est entachée d'un léger problème de reproductibilité. Il s'agit en fait de mesures très

déliçates réalisées avec un réacteur qui « souffre » encore de quelques imperfections et qui devra à terme être amélioré. Ceci dit ces premiers résultats obtenus en réacteur homogène permettent d'avancer dans l'interprétation.

En présence de lumière, 4 réactions sont susceptibles d'avoir lieu.

- ◆ $\text{Fe(III)} + h\nu$
- ◆ $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{OH}$
- ◆ OH susceptible d'initialiser la réaction de $\text{Fe(III)} + \text{HO}_2$
- ◆ $\text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O}_2$

Comme l'expérience de photolyse de Fe(III) seule ne nous a pas permis d'observer une diminution de Fe(III) sur la période de temps considérée, on peut négliger la première réaction. La réaction de photolyse de H_2O_2 étant très rapide, en présence d'énergie lumineuse il ne reste que peu de H_2O_2 vite photolysé en radicaux OH. On peut alors estimer qu'il ne reste plus que la réaction du Fe(III) avec les radicaux HO_2/O_2^- qui puisse expliquer la diminution de la concentration du Fe(III) en faveur de Fe(II). Ces résultats confirment ceux obtenus par Le Bris (1993) qui obtient d'après son modèle simulant un nuage à mi-journée, que la vitesse de réduction du Fe(III) est contrôlée par la réaction de Fe(III) avec O_2^- .

En l'absence de lumière, durant la 2^{ème} partie, la lente diminution du Fe(II) peut être due à la réaction d'oxydation du Fe(II) par H_2O_2 .

2. Conclusion :

On peut ainsi dégager quelques points forts:

- Ces expériences appuient l'hypothèse selon laquelle le rapport Fe(II)/Fe(III) est fortement dépendant de la capacité oxydante de l'atmosphère (H_2O_2 et radicaux) et peut influencer sur celle-ci.

- H_2O_2 agit de deux façons sur le rapport Fe(II)/Fe(III). Sa photolyse libère des radicaux OH, qui pourront à leur tour produire des radicaux O_2^- . Ces radicaux vont réduire le Fe(III). Dans le noir, le peroxyde d'hydrogène réduit le Fe(III) et peut ensuite oxyder Fe(II). H_2O_2 réagit avec le Fe(II) et le Fe(III) et joue ainsi le double rôle de réducteur et d'oxydant. Les résultats indiquent que l'oxydation et la réduction du fer par H_2O_2 , la photolyse ainsi que le pH sont des paramètres importants dans la compréhension du cycle du fer dans les eaux de pluie et de nuage.

- Au vu des résultats des expériences de dissolution et des expériences de chimie homogène, il semble que la forme redox prédominante du fer soit la forme réduite.

Lors de mes expériences de dissolution, j'ai montré que le Fe(II) représentait une part importante du fer dissous.

D'après les résultats obtenus en phase aqueuse homogène, on a pu vérifier que le jour en présence de H₂O₂, le Fe(III) sera réduit, et que la nuit un équilibre est possible entre la dissolution du Fe(II) et les réactions de H₂O₂ avec le Fe(II) comme le Fe(III).

Les résultats obtenus lors des expériences de dissolution, couplés aux résultats de phase homogène, impliquent une forte prédominance du Fe(II).

Les expériences en laboratoire ont permis de mettre en évidence un certain nombre de paramètres susceptibles d'être déterminants pour la compréhension du cycle du fer en phase aqueuse atmosphérique. Parmi ces paramètres, on retiendra la composition de la phase aqueuse (pH, H₂O₂...), la nature de la particule et les conditions de luminosité

Pour vérifier ces résultats, j'ai réalisé des expériences de mesure de spéciation Fe(II)/Fe(III) en situation réelle (brouillard, nuage et neige) où ces paramètres seront suivis sur chaque type d'échantillon dans la limite des contraintes techniques.

Chapitre 5 Expériences de terrain faites au Puy de Dôme

1. Site de prélèvement :

La campagne a eu lieu sur le site de la station de chimie hétérogène du sommet du **Puy de Dôme**, situé dans le Massif Central (Figure 5-41), à une altitude de 1465 m au-dessus du niveau de la mer.

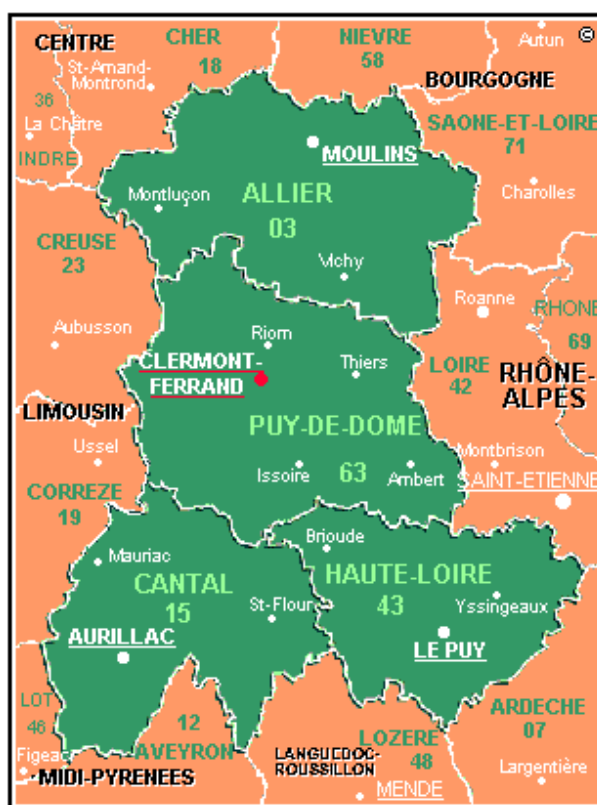


Figure 5-41 : Carte du centre de la France



Figure 5-42 : Station du Puy de Dôme (LaMP)

De par son altitude intermédiaire, cette station de mesure (Figure 5-42) se trouve être un point stratégique pour l'observation des nuages chauds et mixtes, puisqu'elle est sous l'influence de masses d'air pouvant provenir de la troposphère libre ou de la couche de mélange.

Les masses d'air sont de provenances variées. En particulier, elle peuvent avoir une origine maritime (flux d'ouest), continentale polluée (influence à moyenne distance des zones polluées du nord de la France : flux de nord-nord-est) et locale (flux convectif). La formation de nuages orographiques y est fréquente puisque l'on relève 100% d'humidité relative pendant 50% du temps, durant la période de Novembre à Mars. Cette station est instrumentée par le Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP - Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand) pour l'étude des propriétés microphysiques des nuages.

2. Matériel et méthodes



Figure 5-43 : Impacteur en Teflon



Figure 5-44 : Plaque d'impaction

Le système de prélèvement du nuage utilisé est celui qui a été mis au point au laboratoire du LaMP et déjà utilisé par Marinoni (2003). Il s'agit d'impacteurs en téflon qui ont été construits à Sönnblick par Kruisz et al. (1993). Ils se composent d'un impacteur à étage unique comportant un écran de protection contre le vent ce qui lui permet de fonctionner à des vitesses de vent très élevées. Le flux d'air est aspiré par une fissure dans la partie supérieure de l'enceinte cylindrique en aluminium. Les gouttelettes de nuage viennent alors heurter une plaque d'impaction et sont ensuite collectées (Figure 5-4) dans le récipient de collecte (Figure 5-43). Si la température est inférieure d'environ -1°C les gouttelettes congèlent à l'impaction et l'échantillon est récupéré sous forme de glace. Etant donné les faibles teneurs en métaux dans l'atmosphère, l'impacteur Téflon (Figure 5-43) a été décontaminé selon le protocole mis au point au LGGE de Grenoble {Boutron, 1990 #90}. Pour un débit de pompage de $86\text{ m}^3/\text{h}$, la limite inférieure du diamètre aérodynamique est d'environ $7\text{ }\mu\text{m}$ (Kasper, 1994). Ce dispositif permet donc de récupérer la phase condensée où la goutte est de diamètre supérieur à $10\text{ }\mu\text{m}$ contrairement à l'aérosol interstitiel.

3.Procédure d'échantillonnage

Notons que l'échantillonnage ne peut être conduit que sur des nuages non précipitants. Afin de permettre un couplage « On-Line » du prélèvement avec la procédure de séparation Fe(II)/Fe(III), l'impacteur a du subir quelques modifications. En particulier, il a été légèrement surélevé d'un côté permettant d'installer de l'autre côté un tube en téflon pouvant commencer à prélever dès l'arrivée d'échantillon. La filtration de la phase solide ayant été effectuée, l'échantillon ($\sim 5\text{ ml}$ sont nécessaires) est placé dans un flacon en polypropylène décontaminé et pré-acidifié afin d'avoir un pH compris entre 1.5 et 2.5 (cf. chap.2) permettant une rétention optimale du Fe(II). La séparation Fe(II)/Fe(III) est faite immédiatement sur résine. Un deuxième prélèvement ($\sim 5\text{ ml}$ séparé en 2 aliquotes) est réalisé à moins de 1 minute d'intervalle. Il n'est pas acidifié pour pouvoir faire une

analyse immédiate du H_2O_2 et une analyse différée des espèces majeures par chromatographie ionique.

4. Campagnes de prélèvement :

4.1. Description

⇒ Plusieurs tentatives de prélèvement ont été menées sur le site. Seule deux d'entre elles ont été concluantes. La première en décembre 2002 a conduit aux 2 prélèvements de nuage. La seconde en février 2003 a donné lieu à des prélèvements de neige de surface. Le premier évènement, très court de quelques minutes, correspond à un nuage orographique, qui s'est installé sur le site le 18/12/2002. Nous n'avons pu réaliser que 2 points de prélèvement : le premier a été fait selon le protocole indiqué mais très vite le nuage liquide est devenu un nuage mixte qui est ensuite monté. Le deuxième point se trouve donc être un prélèvement de glace mélangé avec de l'eau. Ce second échantillon a pu être transporté de l'impacteur à la hotte puis récupéré mais son volume a été trop faible pour pouvoir conduire toutes les analyses et seule la séparation Fe(II)/Fe(III) a pu être réalisée.

⇒ Faute d'autres évènements nuageux, j'ai également fait 9 prélèvements de neige le 18/02/2003 après de fortes tempêtes de neige survenues les jours précédents. 3 prélèvements ont été réalisés au même endroit mais à des profondeurs différentes (éch. 3 (-20cm) -4 (-10cm) -5 (surface)), les 6 autres prélèvements, numérotés de 6 à 11 (Figure 5-45) ont été réalisés en surface à différentes distances du premier point sur une portion en pente, dans l'ordre de numérotation avec environ 15 minutes d'écart entre chaque. Les prélèvements 10 et 11 ont été réalisés à l'ombre contrairement aux échantillons 3 à 9 qui étaient situés en plein soleil (Figure 5-45).

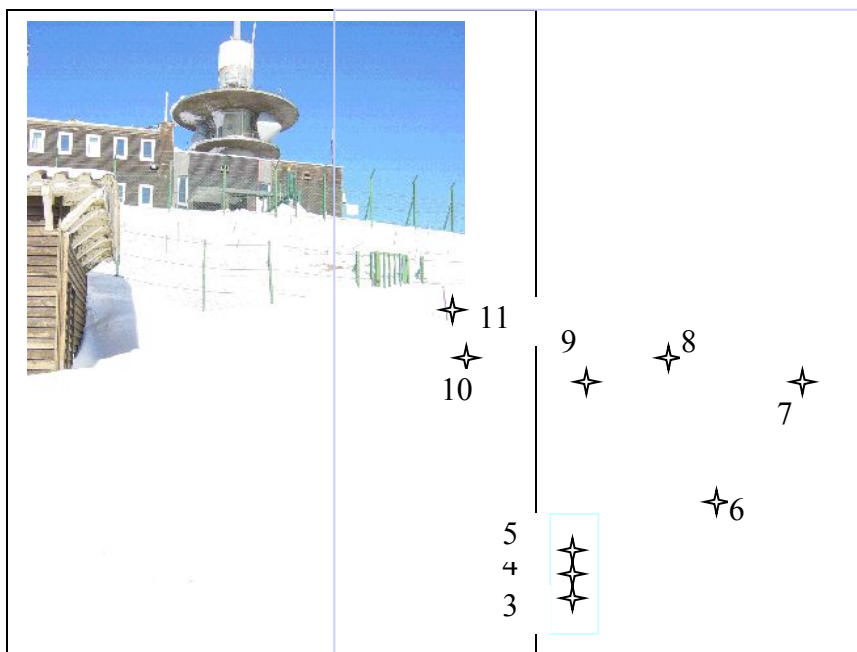


Figure 5-45 : Photo du site de prélèvement de neige

Un chalet nous a permis d'installer une hotte à flux laminaire dont la surface de travail a été étendue à l'aide d'un film polyane (Figure 5-45) afin d'éviter toute contamination de nos échantillons par des particules.



Figure 5-46 : Installation d'une hotte et système de séparation du Fe(II)/Fe(III)

Pour chaque échantillon de neige un protocole très strict a été respecté :

⇒ Chaque prélèvement est réalisé avec un flacon ultra propre.

⇒ Un traitement pour faire fondre la neige dans des conditions douces a été nécessaire afin de filtrer avant séparation. Restant à des températures inférieures à 0°C, il a été considéré que les réactions étaient ralenties de sorte que l'éventuelle évolution de ce rapport due au décalage supplémentaire entre le prélèvement et la séparation reste faible.

⇒ La spéciation du fer a nécessité la préparation au laboratoire de nombreuses résines pré-conditionnées. Sur le terrain, une fois la séparation effectuée, les résines contenant le complexe Fe(II)-Ferrozine ont été stockées dans des flacons de polypropylène soigneusement décontaminés. Elles ont été remplies au préalable d'une solution de milli-Q acidifiée à pH 2 avec du HNO₃. L'élution par le méthanol du Fe(II) ainsi que l'analyse ne se fera que plus tard au laboratoire de creteil. Un des grands intérêts de cette méthode est de pouvoir, une fois la séparation faite en line, traiter les échantillons au laboratoire avec toutes les précautions opératoires requises sans limitation de temps. La solution de Fe(III) récupérée directement sur place est acidifiée à pH 1 par du HNO₃ et stockée dans des flacons.

⇒ Durant le passage sur la résine de l'échantillon j'allais prélever l'échantillon suivant (cas de prélèvement de neige). Dans le cas d'un prélèvement séquentiel d'un événement nuageux on peut estimer que l'on peut traiter un échantillon toutes les 3 minutes environ comprenant le temps de prélèvement et la filtration d'une quantité suffisante d'échantillon liquide.

⇒ Toutes les phases de l'échantillonnage ont été réalisées à l'aide de gants de façon à prévenir tous risques de contamination. Toute l'instrumentation avait bien sûr subi le protocole de lavage ultra-propre complet (Chap.2). Une résine ayant fait toute la mission sans avoir été utilisée m'a servi de blanc de manipulation. Je l'ai installée sous la hotte () et fais passer de l'eau Milli-Q avant de la remettre dans l'acide à pH 2 afin d'analyser ultérieurement le Fe(II) après élution. Le blanc de Fe(II) a révélé une légère contamination de 2ppb ($\sim 4 \cdot 10^{-2} \mu\text{M}$), qui a été déduite des résultats du Fe(II).

4.2.Traitement analytique des échantillons :

Des mesures de H₂O₂ ont été menées lorsque la quantité d'échantillon le permettait. Les séparations Fe(II)/Fe(III) étaient effectuées sur place immédiatement après la filtration. Le Tableau 5-52 résume le traitement analytique pour chaque échantillon.

Echantillon	
Fraction acidifiée	Fraction non acidifiée
- Analyse de Fe(II) et Fe(III) selon le protocole indiqué dans le chapitre 2.	- Mesure du pH
- Mesure de H ₂ O ₂ par la méthode de Lazrus donnée en annexe	- Mesure des ions majeurs par chromatographie ionique

Tableau 5-52 : Méthodes d'analyse

Le chromatographe utilisé est du type Dionex. Les détails quant aux types de colonnes utilisées et aux gradients d'élution choisis sont reportés en annexe 10.

Le pH a été mesuré dans des conditions stables de température avec une électrode de verre calibrée avec des solutions standards à pH 4 et pH 7.

Composition chimique :

z. Fraction non acidifiée

L'hypothèse initiale était de considérer que nous avons en surface la neige déposée la veille et qu'il s'agissait donc d'un même évènement neigeux. Afin de déterminer la nature de l'origine des échantillons collectés, les cations et les anions majeurs ont été analysés par chromatographie ionique.

Mesures de ions majeurs :

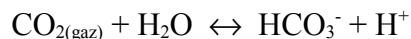
Nous n'avons pu mesurer les ions majeurs que pour 10 évènements sur 11. Les cations H⁺, NH₄⁺, Na⁺, Mg²⁺, K⁺, et Ca²⁺ et les anions Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, CH₃COO⁻, HCOO⁻ et C₂O₄²⁻ ont été analysés par chromatographie ionique. La chromatographie ionique est une technique d'analyse qui s'apparente du point de vue du matériel à la chromatographie liquide haute performance (cf annexe).

La gamme de pH s'est avérée être assez resserrée et acide:

$$3.5 < \text{pH} < 3.8$$

Les acides susceptibles de se dissoudre sont le CO₂, HCl, H₂SO₄ et HNO₃, ces 3 derniers ayant une origine essentiellement anthropique.

La concentration en carbonates a été calculée en tenant compte de la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau qui devient alors un acide faible avec une constante d'acidité $pK_a = 6,8$. La concentration de bicarbonate en solution est alors donnée par l'équilibre suivant :



en μM	18/12/2002		18/02/2003								
	nuage mixte	neige									
	1	3	4	5	6	7	8	9	10	11	mediane
sodium	11,2	7,8	97,0	13,8	11,8	30,7	68,3	51,9	34,2	47,8	32,5
ammonium	30,3	12,7	18,8	22,3	13,9	36,0	59,0	35,0	30,5	68,7	30,4
potassium	11,9	0,9	8,2	0,2	0,7	2,8	29,7	12,5	2,9	5,3	4,1
magnésium	1,3	1,8	11,0	1,9	1,3	3,7	7,7	5,1	4,1	5,9	3,9
calcium	6,6	8,1	6,0	4,3	2,8	8,3	16,2	8,8	8,4	15,8	8,2
chlorure	17,1	13,6	104,4	14,1	8,3	33,7	59,0	45,3	33,7	49,0	33,7
nitrate	68,4	51,2	140,3	45,9	23,5	56,2	119,3	41,5	42,0	74,2	53,7
carbonate	7,6	7,6	7,9	7,5	7,5	7,5	7,7	7,6	7,6	7,6	7,6
sulfate	14,0	2,3	18,3	11,7	5,6	18,2	31,1	17,1	14,8	37,8	16,0
oxalate	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
pH	3,6	3,7	3,4	3,8	3,8	3,8	3,5	3,6	3,6	3,7	3,7

Origine des ions en solution :

i. NO_3^- , SO_4^{2-} et NH_4^+ :

Les nitrates, les sulfates et l'ammonium sont les principaux ions liés à la pollution (Sanusi et al., 1995). Le comportement de ces trois espèces rend donc compte de la pollution sur le site de prélèvement.

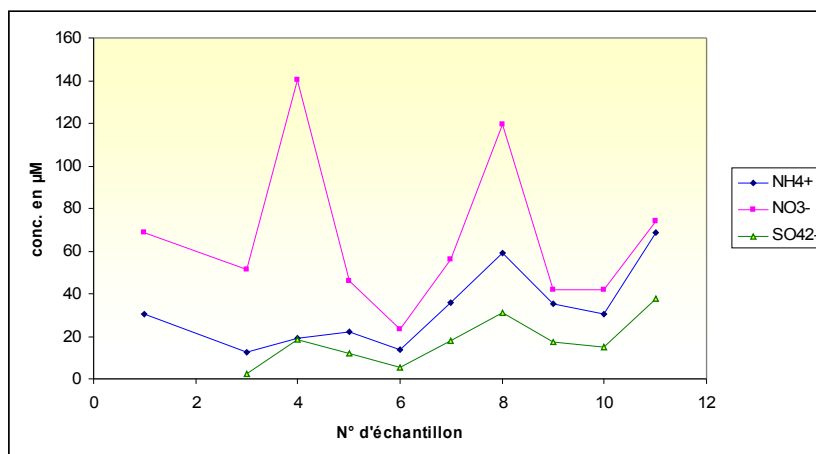


Figure 5-47 : Mesures de la concentration en μM en nitrate, sulfates et ammonium dans mes échantillons

Les résultats obtenus Figure 5-47 mettent en évidence une nette corrélation entre ces 3 ions. La prédominance de ces espèces pour certains échantillons montre que la région peut être fortement polluée ou qu'ils ont traversés des régions fortement polluées. En particulier, les échantillons 4 et 8 sont particulièrement pollués avec les valeurs de pH les plus faibles de tous les échantillons. On peut cependant remarquer que dans le cas de l'échantillon 4, nous avons essentiellement du NO_3^- alors que pour le 8 les 3 espèces sont présentes. Nous avons comparé nos résultats avec certaines mesures relevées dans la littérature (Tableau 5-53).

auteur		Sanusi et al. (1995)	Tuncer et al. (2001)	Sanusi et al (1995)	Walna et Siepak (1999)
nom du site	Puy de Dôme	Housseras	Central Anatolia	Colmar	Wielkopolski National Park
type de site		rural	rural	urbain	urbain
$[\text{NO}_3^-]_{\text{moyen}}$	66	36	28	78	25,2
$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{moyen}}$	17	28	29	73,5	69,8
$[\text{NH}_4^+]_{\text{moyen}}$	33	42	51	140	67,8

Tableau 5-53 : Comparaison des concentrations $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ et $[\text{NH}_4^+]$ moyennes (en $\mu\text{mol/L}$) avec d'autres études

Les résultats élevés obtenus pour NO_3^- sont proches de ceux relevés dans le milieu urbain (cf. Tableau 5-53). Les concentration de NH_4^+ et SO_4^{2-} sont quant à eux plus proche des résultats obtenus en milieu rural.

ii. K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} :

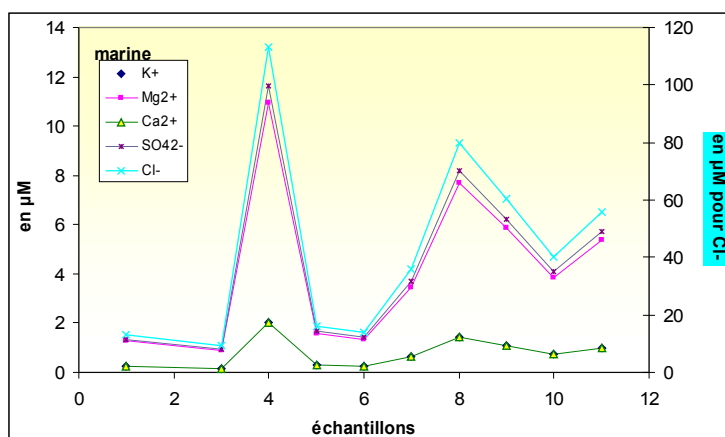


Figure 5-48 : Calculs de la part marine de potassium, magnésium, calcium, sulfate et chlore (en μM)

Une bonne corrélation de la part marine du potassium, du magnésium, du calcium, pour nos échantillons montre qu'il s'agit de la même masse d'air (Figure 5-48).

iii. Cl⁻ :

Le chlore est essentiellement marin. Pour certains événements (Sanusi et al., 1996, Clegg et Brimbelcombe, 1985), le Cl⁻ peut provenir d'une source non marine.

La forte prédominance de Cl⁻ et Na⁺ dans nos échantillons, traduit une nette influence marine. Pour vérifier cette hypothèse, j'ai regardé le rapport [Cl⁻]/[Na⁺] pour les différents échantillons, valeurs que j'ai comparées à la référence marine (Figure 5-49).

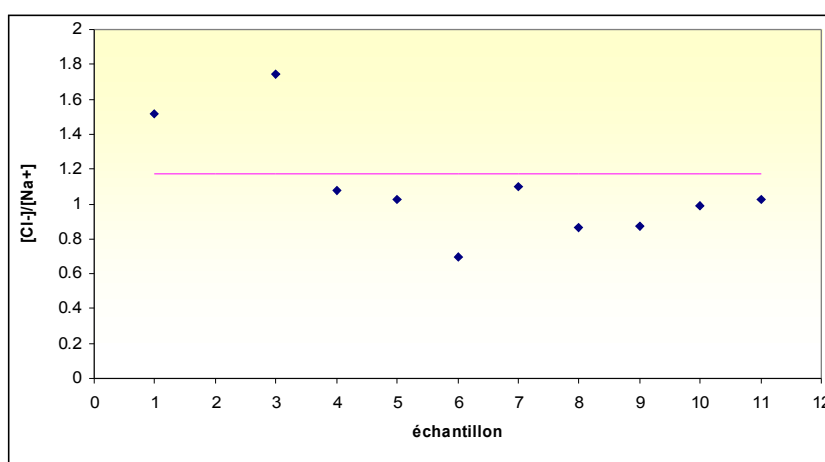


Figure 5-49 : Calcul du rapport [Cl⁻]/[Na⁺] pour chaque échantillons

Les rapports sont globalement très proche de 1.17 (Modèle de Brewer). On peut cependant remarquer que pour les échantillons 1 et 3, le rapport est supérieur, indiquant qu'il existe des chlorures en excès.

Ce résultat semble montrer que l'échantillon de neige n° 3, prélevé à 20 cm de profondeur, et l'échantillon 1, un nuage prélevé 3 mois auparavant, ont une origine différente des 8 autres prélèvements de neige.

On peut donc remarquer que nos échantillons ont une origine marine avec probablement une contamination locale anthropique.

aa. Résultats sur le fer :

Nous avons pour chaque échantillon des mesures de concentrations données en $\mu\text{M} \pm 5.10^{-2}\mu\text{M}$. La séparation Fe(II)/Fe(III) a été effectuée sur les 11 échantillons. Les résultats sont reportés dans le Tableau 5-54.

date	18/12/2002	18/12/2002	18/02/2003									
types	Nuage orographique mixte		Neige : Puit			Neige : Surface						
Ech.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Médiane
Fe(II)	0.56	0.42	0.01	0.09	0.12	0.05	0.36	0.34	0.16	0.17	0.33	0.17
Fe(III)	0.08	0.13	0.03	0.07	0.01	0.01	0.03	0.08	0.13	0.02	0.05	0.05
Fetot	0.64	0.54	0.05	0.15	0.13	0.06	0.40	0.42	0.29	0.19	0.39	0.29
Fe(II)/Fe	87%	76%	29%	56%	92%	90%	92%	81%	56%	89%	86%	86%

Tableau 5-54 : Mesures de spéciation du fer : les résultats sont donnés en μM .

iv. Fer total :

Les résultats obtenus montrent que l'on peut avoir jusqu'à un facteur 10 entre les mesures du fer total dissous dans les nuages et dans la neige. On peut toutefois noter que les valeurs obtenues dans le nuage (540nM) comme dans le nuage mixte (640nM) sont proches de celles rapportées par Deutsch et al. (2001) (milieu urbain) :

$$110\text{nM} < \text{Fe} < 580\text{nM}$$

alors que Zhuang al. (1995) avaient obtenu des valeurs plus faibles pour des mesures de neiges prélevées en environnement côtier:

$$67.9\text{nM} < \text{Fe} < 102\text{nM}$$

Si on considère tous les échantillons de neige collectés au Puy de Dôme, nos mesures recouvrent bien les résultats relevés dans la littérature, bien que sur une gamme plus étendue.

$$50\text{nM} < \text{Fe} < 420\text{nM}$$

avec une médiane à 290nM

Le nuage mixte et le nuage liquide ont été prélevés à des temps d'intervalle courts. Il s'agit donc d'un même événement qui s'est simplement transformé au cours du temps. On peut donc supposer que l'origine des noyaux de condensation est la même dans les 2 cas. Les mesures de fer total sont assez proches aux incertitudes près. Il est regrettable par manque de quantité d'échantillon de ne pas avoir pu mesurer le pH de l'échantillon n°2. On peut toutefois supposer que le pH mesuré pour l'échantillon 1 doit en être très proche.

Les neiges ont été collectées à l'intérieur d'un cercle de 8 mètres de diamètre environ. Les points de prélèvement sont reportés sur la Figure 5-41. On peut séparer les échantillons en 2 catégories :

⇒ Catégorie A : Echantillon 3 prélevé en profondeur qui selon sa composition ionique semble provenir d'un événement différent

⇒ Catégorie B : Echantillon prélevés en surface : même évènement avec incidence de la lumière : 4 à 11 (il a été conclu que l'échantillon 4, bien que prélevé à 10 cm de profondeur, provenait du même évènement que le 5) et sans : 10 et 11.

Il peut exister jusqu'à un facteur 7 entre les différentes mesures de la catégorie B. Il faut noter, cependant, que cette variabilité reste faible par rapport à celle pouvant survenir d'un évènement à l'autre. Si on s'intéresse aux 3 échantillons prélevés à des profondeurs différentes, le 3 étant le plus profond et le 5 étant en surface, on peut noter que les échantillons 4 et 5 ont des concentrations assez proches confirmant ainsi qu'il s'agit là d'un même évènement sur 10 cm de profondeur. Par contre les concentrations de l'échantillon 3 sont nettement inférieures confirmant la possibilité d'un évènement différent.

Les 4 échantillons ayant les parts anthropiques les plus élevées, 1, 8, 9 et 11 apparaissent avoir les concentrations en fer total les plus fortes. On retrouve là le lien déjà évoqué entre la forte solubilité du fer et les particules d'origine anthropique. En particulier, si on compare les résultats obtenus par Desboeufs et al., 2003 (article donné en annexe) pour la dissolution des particules crustales et des particules anthropiques, on peut remarquer que la dissolution de Fly Ash de Porcheville libère plus de fer en phase aqueuse atmosphérique que les particules crustales. Cependant on peut remarquer qu'il n'en est pas de même pour les Fly Ash de Vitry. La composition minéralogique de ces 2 types de Fly Ash est bien différente. Les Fly Ash de Vitry sont des particules fortement organisées, le fer est donc inclus dans le réseau alors qu'il se trouve sous forme d'impureté pour celle de porcheville. Les concentrations observées pour les échantillons ne sont donc pas uniquement liées à la nature anthropique mais également à la façon dont le fer est lié dans ces particules, comme il en avait été conclu dans le chapitre 3.

v. Spéciation du fer

⇒ Fe(II) :

Les valeurs de Fe(II) sont dans la majorité des cas très proches des valeurs de fer total avec des taux souvent voisins de 90%.

Les valeurs obtenues dans les nuages sont de 420nM et 560nM.

Ces valeurs sont là encore bien supérieures aux valeurs de Fe(II) mesurées dans le nuage par Deutsch et al., (2001):

$$50\text{nM} < \text{Fe(II)} < 280\text{nM}$$

Dans les neiges les mesures réalisées au Puy de Dôme se situent dans une gamme assez étendue :

$$10\text{nM} < \text{Fe(II)} < 360\text{nM}$$

avec une médiane de 170nM.

Les résultats de Fe(II) dans les neiges peuvent également atteindre des valeurs supérieures à celles de Deutsch.

⇒ Fe(III) :

Aux incertitudes près, la concentration en Fe(III) dans les nuages et neiges sont du même ordre de grandeur. Les valeurs mesurées sont situées dans une gamme beaucoup plus serrée que pour le Fe(II) :

$$10\text{nM} < \text{Fe(III)} < 130\text{nM}$$

avec une médiane à 50nM.

On peut tout de suite constater que la médiane de Fe(II) est plus de 3 fois supérieure à celle du Fe(III).

⇒ Fe(II)/Fetd :

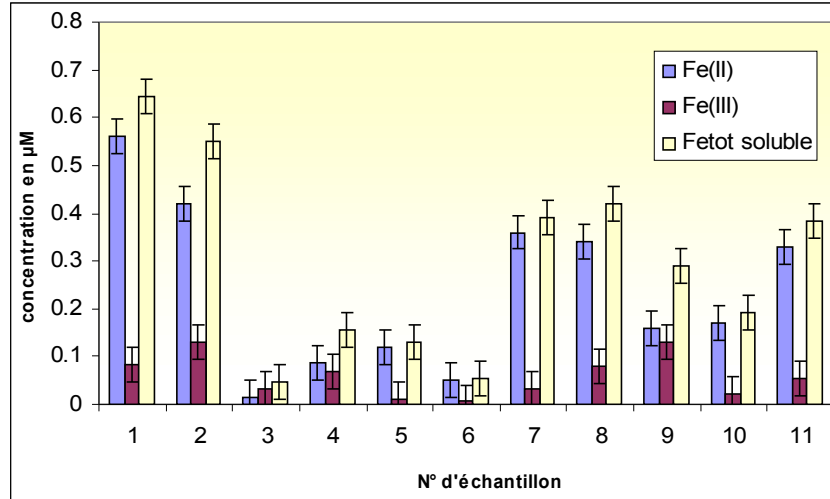


Figure 5-50 : Concentration en Fe_{td}, Fe(II) et Fe(III) pour chaque échantillon

Les valeurs de rapport de Fe(II)/Fe_{td} sont, à l'exception d'un échantillon (3), toujours supérieures à 50% (Tableau 5-54). La médiane obtenue est de 86%, valeur qui confirme encore que le Fe(II) est largement majoritaire en phase aqueuse quelque soit sa nature (nuage ou neige). L'échantillon de neige 3 fait exception avec 29%, mais on peut remarquer que les valeurs mesurées pour cette échantillon étaient proches des détections limites et pour le Fe(II) et pour le Fe(III), ce qui implique des incertitudes plus grandes sur l'évaluation du rapport Fe(II)/Fe_{td} (Figure 5-50). De plus il est

possible que ce soit le seul échantillon de neige provenant d'un évènement différent (en profondeur).

On a reporté sur la Figure 5-51 le fer total dissous en fonction du Fe(II) et du Fe(III).

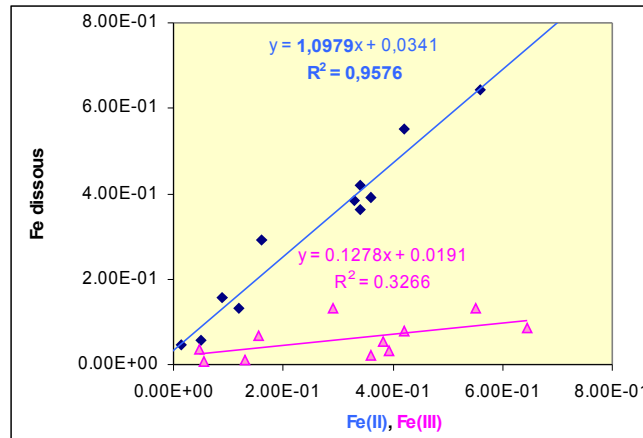


Figure 5-51 : fer total dissous en fonction du Fe(II) (◆) et Fe(III) dissous (▲).

Quelque soit l'échantillon « neige ou nuage » il existe une relation linéaire entre le Fe(II) et le fer total dissous. La dissolution du fer suit donc un même processus. Ceci confirme les conclusions du chapitre 3, à savoir le Fe(II) semble être déterminant dans la quantité total de fer dissous.

On peut remarquer que le Fe(III) se dissout de façon plus aléatoire.

Nous avons vu (chapitre 3 et 4) que la composition de la phase aqueuse, la nature de la particule et la spéciation du fer dans la particule ainsi que la présence d'énergie lumineuse peuvent expliquer des différences dans les résultats obtenus pour les différents échantillons. Nous allons examiner ces différents aspects.

vi. pH :

Le pH est le tout premier paramètre à considérer.

Les mesures de pH sont données dans le Tableau 5-55. Les concentrations liées à la spéciation du fer y sont rappelées.

date	18/12/2002		18/02/2003									
types	Nuage orographique		Neige									
Ech.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Médiane
pH	3.64		3.69	3.39	3.76	3.78	3.78	3.53	3.63	3.6	3.66	3.65
Fe(II)	0.56	0.42	0.01	0.09	0.12	0.05	0.36	0.34	0.16	0.17	0.33	0.17
Fe(III)	0.08	0.13	0.03	0.07	0.01	0.01	0.03	0.08	0.13	0.02	0.05	0.05
Fetot	0.64	0.54	0.05	0.15	0.13	0.06	0.40	0.42	0.29	0.19	0.39	0.29
Fe(II)/Fe	87%	76%	29%	56%	92%	90%	92%	81%	56%	89%	86%	86%

Tableau 5-55 : Mesure du pH, Fe, Fe(II) et Fe(III) ainsi que de Fe(II)/Fe

On peut tout d'abord constater que les mesures de pH sont situées dans une gamme très serrée :

$$3.39 < \text{pH} < 3.78$$

avec une médiane à 3.65.

Ce pH médian peut être considéré comme un pH acide selon la définition de l'acidité de la phase aqueuse donnée dans le premier chapitre. Dans le chapitre 3, nous avons vu que la solubilité du Fe(II) était très sensible au pH : Une diminution de pH même de faible amplitude augmentait significativement la concentration en Fe(II) dissous. Le pH acide des échantillons peut donc expliquer les concentrations en Fe(II) relativement élevées.

Dans le chapitre 3, il a été montré que de faibles variations de ce paramètre pouvaient être déterminantes. J'ai donc reporté sur la Figure 5-52 la concentration du Fe(II) et Fe(III) en fonction du pH et sur la Figure 5-53 l'évolution du rapport Fe(II)/Fe_{td} en fonction du pH.

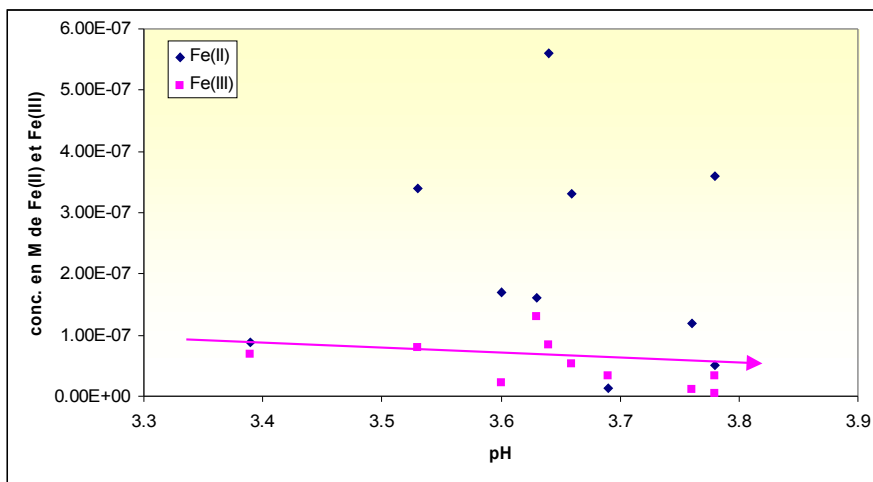


Figure 5-52 : Relation Fe(II) et Fe(III) en fonction du pH

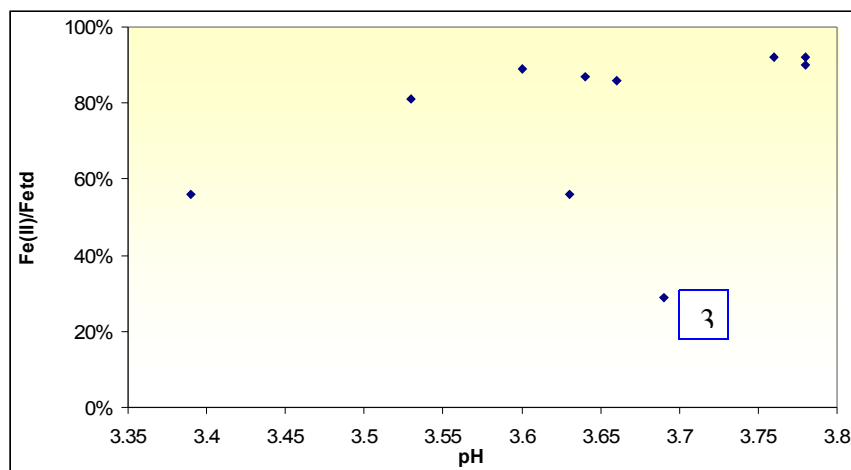


Figure 5-53 : Variation du Fe(II)/Fe_{td} en fonction du pH

Dans un cas comme dans l'autre, on ne peut pas mettre en évidence de relation évidente avec le pH. Dans le chapitre 3 nous avons conclu que le fer dissous à partir d'un réseau cristallin est peu dépendant du pH. On peut supposer au vu des faibles concentrations de Fe(III) et la non dépendance du Fe(III) au pH que celui-ci est constitutif du réseau. Cependant la gamme de pH étant très serrées on ne peut rien affirmer.

Un autre paramètre mis en évidence dans le chapitre 4 comme étant important dans le cycle du fer est le peroxyde d'hydrogène.

vii. H₂O₂ :

Des mesures de peroxyde d'hydrogène ont pu être réalisées sur les échantillons de neige 3 à 10 et le nuage mixte (Figure 5-54). Les résultats sont donnés dans le Tableau 5-56.



Figure 5-54 : Système de mesure du H₂O₂

échantillon	H ₂ O ₂	Fe(II)	Fe(III)
1	1.63E-04	5.60E-07	8.40E-08
2		4.20E-07	1.30E-07
3	1.61E-04	1.40E-08	3.40E-08
4	1.60E-04	8.80E-08	6.80E-08
5	1.51E-04	1.20E-07	1.00E-08
6	1.57E-04	5.00E-08	5.50E-09
7	1.42E-04	3.60E-07	3.25E-08
8	1.24E-04	3.40E-07	8.00E-08
9	1.32E-04	1.60E-07	1.30E-07
10	1.22E-04	1.70E-07	2.10E-08

Tableau 5-56 : mesure de la concentration (en M.) en peroxyde d'hydrogène dans les échantillons de neige et l'échantillon de nuage et comparaison avec les concentrations (en M.) de Fe(II) et Fe(III)

Les valeurs de concentrations de H₂O₂ sont proches de celles mesurées par Sauer et al., 1992 pour des pluies d'origine océanique (entre 1.4 μM et 134.8μM). Hellpointner et al., 1989 ont mesuré, dans une eau de pluie prélevée à Munich en milieu urbain, des concentrations du même ordre de grandeur en peroxyde d'hydrogène comprises entre 2.3μM et 110.6μM. On peut remarquer une légère décroissance de la concentration en H₂O₂ en fonction de l'ordre de prélèvement. Les collectes ayant été réalisées entre 13h et 15h, heures d'ensoleillement intense, certains prélèvements sont donc restés plus longtemps en plein soleil. Ceci peut être mis en relation avec la réaction de photolyse du peroxyde d'hydrogène d'autant plus marquée que la durée d'ensoleillement est longue.

La Figure 5-55 représente la concentration en H₂O₂ pour les neiges en fonction de Fe(II) (a) et la Figure 5-56 en fonction du Fe(III) (b).

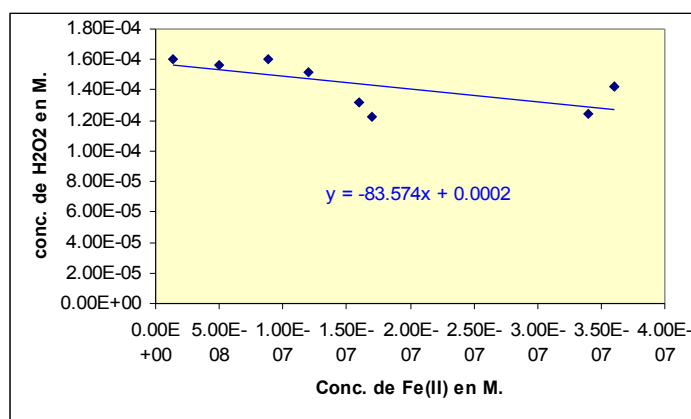


Figure 5-55 : Variation du peroxyde en fonction de la concentration en Fe(II)

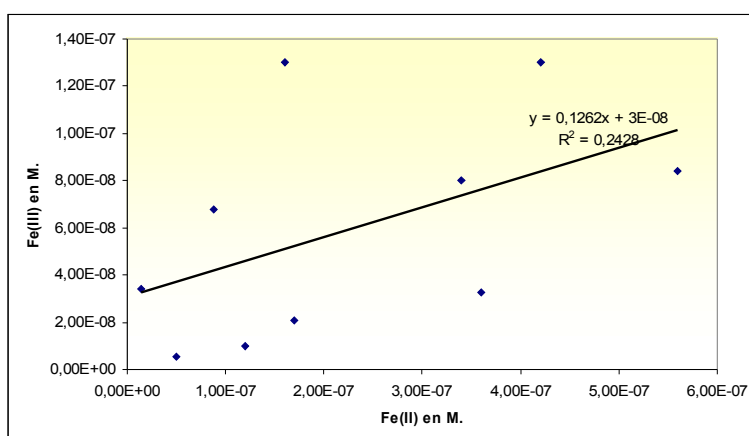


Figure 5-56 : Variation de la concentration du Fe(II) en fonction de la concentration en Fe(III)

Sur la Figure 5-55, on peut remarquer une assez bonne linéarité entre les concentrations en Fe(II) et celle en H₂O₂. Cette corrélation pourrait confirmer que le H₂O₂ diminuerait par réaction avec le

Fe(II) présent. Aucune tendance n'est observable sur la Figure 5-56, où l'on a reporté le Fe(III) en fonction du Fe(II). La non-linéarité du Fe(III) avec le Fe(II) tend à confirmer une dissolution de fer sous sa forme oxydée en plus de l'oxydation du Fe(II) par le peroxyde.

Un autre paramètre qui peut jouer sur ce rapport est la présence d'énergie lumineuse.

viii. Effet de l'énergie lumineuse :

Une comparaison des échantillons exposés à ceux qui étaient à l'ombre (éch. 10 et 11) est assez difficile, et ne nous permet pas de voir de différence notable. Le rapport Fe(II)/Fe_{td} pour les échantillons à l'ombre ne sont pas nettement inférieurs aux rapport obtenus pour les autres échantillons et on ne peut pas dire que la quantité de fer dissous diffère de façon notable. L'effet de l'énergie lumineuse, si on la traduit par la durée de l'ensoleillement, peut d'avantage être mis en valeur par la relation peroxyde d'hydrogène-fer. On a vu que la teneur en H₂O₂ diminuait continuellement tout au long de la collecte des échantillons. On peut par conséquent penser que la teneur en peroxyde d'hydrogène est fonction de la teneur en Fe(II) (Figure 5-55).

5.Finalement :

Les mesures de fer et la détermination de sa spéciation dans la phase aqueuse atmosphérique ont pu être réalisées pour la première fois sur le terrain, avec la mise en place du protocole complet.

Ces premières mesures de Fe(II) et Fe(III) sur un nuage orographique et de la neige ont permis de confirmer la prédominance du Fe(II) en phase aqueuse atmosphérique.

L'analyse en parallèle du pH et de H₂O₂ a permis de confirmer les résultats obtenus lors des expériences de laboratoire, avec une influence directe de ces 2 paramètres sur la spéciation du fer dans la phase aqueuse.

Les mesure de Fe(II) et Fe(III) à l'ombre et en plein soleil n'ont pas permis de retrouver de façon aussi nette les observation de laboratoire. Cette influence n'a pas pu être testée aussi largement que nous l'aurions souhaité. Des mesures de nuit et des prélèvements sur différents types de phase aqueuse, nuage ou brouillard, nous permettraient de mieux cerner tous les processus lié aux réactions avec le peroxyde d'hydrogène en l'absence d'énergie lumineuse.

CONCLUSION

Les métaux de transition jouent un rôle capital dans la chimie des nuages et des précipitations. Ils interviennent comme catalyseurs des réactions d'oxydoréduction en phase aqueuse atmosphérique, une étape clé pouvant être la réduction photochimique des métaux lors de l'irradiation solaire des gouttelettes d'eau. La dissolution d'aérosols dans les gouttelettes d'eau du nuage est la source majeure des métaux traces en phase aqueuse atmosphérique. Parmi ces métaux traces, le fer est le plus abondant et joue un rôle très important dans de nombreuses réactions redox. Le fer existe en phase aqueuse aussi bien sous sa forme réduite qu'oxydée. La connaissance de la spéciation Fe(II)/Fe(III) est ainsi un bon indicateur de la capacité oxydante de l'atmosphère.

Mon travail de thèse a essentiellement consisté à mieux comprendre le cycle du fer dans le nuage qui reste encore très mal connu à ce jour malgré son rôle majeur dans la chimie atmosphérique.

Le rapport Fe(II)/Fe(III) évolue continuellement sous l'effet des diverses réactions se passant en phase aqueuse. Afin d'étudier ce rapport en fonction des conditions de milieu, il est nécessaire de maîtriser parfaitement l'état redox du fer à un instant t . J'ai donc mis au point un protocole de séparation du Fe(II)/Fe(III) "on line" adapté aux mesures atmosphériques. Une méthode d'analyse par absorption atomique du fer complexé ($\text{Fe}(\text{FZ})_3$) en matrice eau/méthanol au niveau des traces, a été également optimisée par la méthode du simplex et entièrement validée (Sofikitis et al, 2003).

L'étude de l'effet du pH, de la nature de la phase minéralogique trouvée dans les phases particulières des aérosols, ainsi que de la chimie du fer en phase liquide homogène, sur le rapport Fe(II)/Fe(III), constitue l'essentiel de mon travail de thèse.

Un des points posant encore problème dans la connaissance du cycle du fer en phase aqueuse atmosphérique était de savoir sous quelle forme il est initialement présent. La source majeure de fer dans la phase aqueuse atmosphérique étant la dissolution, j'ai donc entrepris des expériences de dissolution de particules riches en fer (loess du Cap vert, hématite, goethite, vermiculite), grâce à un réacteur en circuit ouvert, opérationnel dans notre équipe (Desboeufs et al., 1999). Ces expériences ont été réalisées avec une solution d'eau acidifiée à différents pH et pour différents types d'acides (HNO_3 , H_2SO_4). Nous avons souligné que, selon la nature des particules, argileuse, oxyde ou phases mélangées, la concentration du fer en phase aqueuse, sa vitesse de dissolution et sa solubilité sont bien différentes. Ces différences sont essentiellement liées à la force des liaisons du fer dans les différentes phases solides, au degré d'oxydation du fer dans la particule et à la réactivité différente de ces différentes phases solides face à des variations de pH. Pour pouvoir interpréter ou modéliser

la libération du fer en phase aqueuse atmosphérique, il est donc essentiel dans toutes études du fer, de connaître la proportion d'argile et d'oxyde dans les particules.

J'ai pu ainsi déterminer la fraction soluble en fer total libéré par chacun de ces matériaux ainsi que le rapport Fe(II)/Fe(III) qui nous intéresse particulièrement. Il a ainsi été mis en évidence la forte influence de ces paramètres. On observe que le Fe(II) se dissout généralement plus vite que le Fe(III) et ce d'autant plus vite qu'il est issu d'un minéral à composante majoritairement ferreuse. Toutefois, le Fe(III) peut avoir une vitesse de dissolution supérieure à celle du Fe(II) s'il est issu de minéraux amorphes. La dépendance au pH de la solubilité du Fe(II) ou du Fe(III) sera fonction de la forme sous laquelle se trouve le fer dans la particule. S'il est pris dans une phase solide amorphe, il sera fortement dépendant du pH. Au contraire, le fer dissous à partir du réseau cristallin est peu dépendant au pH. Il faut noter que la quantité de Fe(II) dissous représente toujours plus de 40% du fer total dissous.

Dans le but de maîtriser également les conditions du milieu, j'ai élaboré, parallèlement à cette étude de dissolution, un réacteur simulant l'irradiation solaire d'une phase aqueuse homogène. Ce réacteur a pu ainsi être couplé au système de séparation Fe(II)/Fe(III) afin de suivre les cinétiques d'oxydoréduction du fer en fonction des conditions du milieu et plus spécifiquement de la photochimie. J'ai donc pu regarder dans un second temps quelles sont les conditions qui gouvernent le rapport Fe(II)/Fe(III) en phase aqueuse seule. L'action directe de la lumière sur le cycle du fer, ainsi que l'effet indirect de la photochimie du peroxyde d'hydrogène, ont été étudiés. Cette espèce a été choisie, puisqu'il a été mis en évidence par divers travaux de modélisation (Weschler, 1986) que, parmi les réactions photochimiques se passant en phase aqueuse atmosphérique, la réactivité du peroxyde d'hydrogène était étroitement liée au cycle redox du fer. Le rôle essentiel de la photochimie sur ce cycle a ainsi pu être montré en relation avec les réactions de photolyse de H_2O_2 et du Fe(III). Durant l'arrêt de l'irradiation, nous constatons une diminution du Fe(II) en faveur du Fe(III), ce qui peut être relié à la réaction de Fenton. Il a ainsi été montré que le fer participe activement dans des réactions redox et photochimiques avec le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Ces réactions sont des sources significatives de radicaux OH (Warneck et al., 1996).

La méthode de séparation a également été testée lors de mesures de terrain pour un nuage orographique et de la neige de surface. Les rapports Fe(II)/Fe(III) ont ainsi été déterminés dans ces milieux, caractérisés par ailleurs par la mesure du pH et l'analyse complète des espèces ionique majeures de la phase aqueuse. Ces mesures ont été comparées avec les résultats expérimentaux obtenus en laboratoire afin de valider nos conclusions. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus en laboratoire et montrent que le Fe(II) prédomine en phase aqueuse atmosphérique (Cf Chapitre 1). Elles ont montré que le cycle du fer est extrêmement dépendant des

différents paramètres environnementaux tels que la composition de la phase aqueuse, le pH, la nature de la phase solide ainsi que l'énergie lumineuse.

Les expériences de terrain ainsi que les résultats expérimentaux constituent une nouvelle base de données pour l'estimation du cycle redox atmosphérique du fer, qui faisait défaut jusqu'à présent. En particulier, il en ressort que le fer dissous se trouve majoritairement sous sa forme réduite, Fe(II). Un des problèmes principaux des modèles de chimie aqueuse atmosphérique est d'initialiser les concentrations en métaux de transition. Ces résultats vont donc être utilisés afin de contraindre des modèles de chimie aqueuse troposphérique et ainsi de mieux comprendre le rôle de la chimie de l'aérosol.

Ces résultats constituent également une première indication de la biodisponibilité des apports atmosphériques au phytoplancton. La solubilité du fer et le rapport Fe(II)/Fe_{td} dans les hydrométéores sont en effet des données nécessaires pour les modèles de cycle du fer dans les océans permettant de mieux comprendre son influence sur la production biologique (Dutkiwicz et al., 2003).

Toutefois, si l'effet du pH est désormais mieux connu, il reste encore d'autres paramètres à tester. Il est nécessaire de fournir un effort pour développer des connaissances sur cette chimie du nuage grâce à des méthodes originales, aussi bien sur le terrain qu'au laboratoire.

La suite de ce travail implique donc de faire une étude systématique des paramètres influençant l'état redox du fer lors de sa dissolution puis l'évolution de ce rapport en phase aqueuse.

Le chapitre 1 a montré que la présence de ligands tels que l'oxalate par exemple est supposée intervenir dans la dissolution du fer et sa spéciation via la formation de complexes en surface et une photoréduction (Zuo et al., 1997). Afin de mieux comprendre l'influence de cette photoréduction, j'ai collaboré à la réalisation d'un réacteur photochimique de dissolution à circuit ouvert (thèse en cours, Velay), qui nous permet d'entreprendre des simulations de dissolution avec irradiation. Des expériences en réacteur de dissolution photochimique sont nécessaires pour étudier l'influence de la lumière sur la vitesse de dissolution du fer et sa spéciation.

Selon les connaissances actuelles, l'étude de l'influence des oxydants, et de ligands organiques est une priorité dans la suite des expériences à mener.

Une étude visant à évaluer l'impact du fer sur la chimie du nuage grâce à une simulation numérique (M2C2) montre 2 effets majeurs ; une contribution directe sur la chimie des peroxydes via la photolyse de complexes ferriques et du coup une contribution indirecte sur l'oxydation des COV qui est dépendante de la chimie des H_xO_y.

En plus des études de laboratoire, l'accent doit donc à l'avenir être mis sur la poursuite en parallèle de campagnes de terrain plus longues (permettant des mesures diurnes et nocturnes) avec mesure de

la spéciation du fer et suivi de l'évolution des concentration en peroxydes et autres espèces susceptible d'intervenir sur le cycle du fer.

A terme nous espérons que l'ensemble de ces informations pourront nous permettre de mieux contraindre les modèles de chimie du nuage.

Bibliographie

- Acker, J. G. and O. P. Bricker (1992). "The influence of pH on biotite dissolution and alteration kinetics at low temperature." Geochim. Cosmochim. Acta **56**: 3073-3092.
- Anderson, M. A. and F. M. M. Morel (1982). "The influence of aqueous iron chemistry on the uptake of iron by the coastal diatom *Thalassiosira weissflogii*." Limnology and Oceanography **27**: 789-813.
- Andreae, M. O., R. J. Charlson, F. Bruynseels, H. Storms, R. Van Grieken and W. Maenhaut (1986). "Internal mixture of Sea Salt, Silicates, and Excess Sulfate in marine aerosols." Science **32**: 1620-1623.
- Arakaki and Faust (1998). "Sources, sinks, and mechanisms of hydroxyl radical (OH[°]) photoproduction and consumption in authentic acidic continental cloud waters from Whiteface Mountain, New York: The role of the Fe(r) (r=II, III) photochemical cycle." J. Geophys. Res. **103**(D3): 3487-3504.
- Arimoto R., D. R. A., Ray B.J., Hewitt A.D., and Williams J. (1987). "Trace elements in the atmosphere of American Samoa: Concentrations and deposition to the tropical South Pacific." Journal of Geophysical Research **92** n° D 7: 8465-8479.
- Arimoto R., R. B. J., Duce R.A., Hewitt A.D., Boldi R., and Hudson A. (1990). "Concentrations, sources, and fluxes of trace elements in the remote marine atmosphere of New Zealand." Journal of Geophysical Research **95** n° D 13: 22.389-22.405.
- Bagheri, H., A. Gholami and A. Najafi (2000). "Simultaneous preconcentration and speciation of iron(II) and iron(III) in water samples by 2-mercaptobenzimidazole-silica gel sorbent and flow injection analysis system." Analytica Chimica Acta **424**: 233-242.
- Balmer, M. E. and B. Sulzberger (1999). "Atrazine degradation in irradiated Iron/Oxalate systems: Effects of pH and Oxalate." Environ. Sci. Technol. **33**: 2418-2424.
- Behra, P. and L. Sigg (1990). "Evidence for redox cycling of iron in atmospheric water droplets." Nature **344**: 419-421.
- Benitez-Nelson, C. R., S. M. Vink, J. H. Carrillo and B. J. Huebert (2003). "Volcanically influenced iron and aluminum cloud water deposition to Hawaii." Atmospheric Environment **37**(4): 535-544.
- Berner, R. A. and G. R. Holdren (1979). "Mechanism of feldspar weathering, II. Observations of feldspars from soils." Geochim. Cosmochim. Acta **43**: 1173-1186.
- Blain, T. (1995). "Iron(II) and iron(III) determination in sea water at the nanomolar level with selective on-line preconcentration and spectrophotometric determination." Anal. Chim. Acta **308**: 425-432.
- Boily, J. F., J. Lützenjirchen, O. Balmès, J. Beattie and S. Sjöberg (2001). "Modeling proton binding at the goethite (alpha-FeOOH)-water interface." Colloids and Surfaces **179**: 11-27.
- Bott, A. and G. R. Carmichael (1993). "Multiphase chemistry in a microphysical radiation fog model-A numerical study." Atmos. Environ. **27**: 503-522.
- Boutron, C. F. (1990). "A clean laboratory for ultralow concentration heavy metal analysis." Fresenius J. Anal. Chem. **337**: 482-491.
- Bowie, A. R., E. P. Achterberg, R. Fauzi, C. Mantoura and P. J. Worsfold (1998). "Determination of sub-nanomolar levels of iron in seawater using flow injection with chemiluminescence detection." Anal. Chim. Acta **361**: 189-200.
- Brand, L. E., W. G. Sunda and R. R. L. Guillard (1983). "Limitation of marine phytoplankton reproductive rates by zinc, manganese, and iron." Limnol. Oceanogr. **28**: 1182-1198.

- Brimblecombe, P. and D. J. Spedding (1975). "The dissolution of iron from ferric oxide and pulverized fuel ash." atmospheric Environnement **9**: 835-838.
- Bruno, J. and L. Duro (2000). "Reply to W. Hummel's comment on and correction to "on the influence of carbonate in mineral dissolution: 1. the thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at T= 25°C" by J. Bruno, W. Stumm, P. Wersin, and F. Brandberg." Geochimica et Cosmochimica Acta **64**(12): 2173-2176.
- Bruno, J., W. Stumm, P. Wersin and F. Brandberg (1992). "On the influence of carbonate in mineral dissolution: I. The thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at T = 25[deg]C." Geochimica et Cosmochimica Acta **56**(3): 1139-1147.
- Buma, A. G., H. de Baar, R.F. Nolting and A.J. van Bennekom (1991). "Metal enrichment experiments in the Weddell-Scotia seas: Effects of iron and manganese on various plankton communities." Limnol. Oceanogr. **36**: 1865-1878.
- Chester, R., K. J. T. Murphy, F. J. Lin, A. S. Berry, G. A. Bradshaw and P. A. Corcoran (1993). "factors controlling the solubilities of trace metals from non-remote aerosols deposited to the sea surface by "dry" deposition mode." Marine Chem. **42**: 107-126.
- Chester R., N. M., Alarcon M., and Corcoran P. (1990). "The chemical character of the North Western Mediterranean aerosol."
- Chou, L. and R. Wollast (1984). "Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor." Geochim. Cosmochim. Acta. **48**: 2205-2217.
- Church T.M., V. A., Patterson C.C., Settle D., Erel Y., Maring H.R., and Flegal A.R. (1990). "Trace elements in the North Atlantic troposphere: shipboard results of precipitation and aerosols." Global Biogeochemical Cycles **4 n° 4**: 431-443.
- Cini, R., F. Prodi, G. Santachiara, F. Porcu, S. Bellandi, A. M. Stortini, C. Oppo, R. Udisti and F. Pantani (2002). "Chemical characterization of cloud episodes at a ridge site in Tuscan Appennines, Italy." Atmospheric Research **61**(4): 311-334.
- Coale, K. H., K. S. Johnson, S. E. Fitzwater, R. M. Gordon, S. Tanner, F. P. Chavez, L. Ferioli, C. Sakamoto, P. Rogers, F. Millero, P. Steinberg, P. Nightingale, D. Cooper, W. P. Cochlan, M. R. Landry, J. Constantinou, G. Rollwagen, A. Travisna and R. Kudela (1996). "A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the eaquetorial Pacific ocean." Nature **383**: 495-501.
- Colin, J. L., J. L. Jaffrezo and J. M. Gros (1990). "Solubility of major species in precipitation: Factors of variation." Atmos. Environ. **24A**: 537-544.
- Conklin, M. H. and M. R. Hoffmann (1988). "Metal ion-sulphur S(IV) chemistry. 3. Thermodynamics and kinetics of transient iron (III)-sulphur (IV) complexes." Environ. Sci. Technol. **22**: 891-898.
- Croot, H. (2000). "Determination of Fe(II) and total iron in natural water with 3-(2-pyridinyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazinne (PDT)." Analytica Chimica Acta **406**: 289-302.
- Davies, T. D., M. Tranter, T. D. Jickells, P. W. Abrahams, S. Landsberger, K. Jarvis and C. E. Pierce (1992). "Heavily-contaminated snowfalls in the remote scottish highlands: A consequence of regional-scale mixing and transport." Atmos. Environ. **26 A**: 95-112.
- De Baar, H. J. W., de Jong, Jeroen T. M., Nolting, Rob F., Timmermans,, v. L. Klaas R., Maria A., Bathmann, U., Rutgers van der Loeff, and a. S. Michiel, Juri. (1999). "Low dissolved Fe and the absence of diatom blooms in remote Pacific waters of the Southern Ocean." Marine Chemistry **66**: 1-34.
- Dedik, A. N., P. Hoffmann and J. Ensling (1992). "Chemical characterization of iron in atmospheric aerosols." Atmos. Environ. **26A**: 2545-2548.
- Deguillaume, L., M. Leriche, A. Monod and N. Chaumerliac (2004). "The role of transition metal ions on HO_x radicals in clouds: a numerical evaluation of its impact on multiphase chemistry" Atmos. Chem. Phys. **4**: 955-110.

- Desboeufs, K. V. (2001). Processus de Dissolution des Aérosols Atmosphériques au sein des Gouttes d'Eau Nuageuses. Chimie de la pollution atmosphérique. Paris, Université Paris VII.
- Desboeufs, K. V., R. Losno and J. L. Colin (2001). "Factors influencing aerosol solubility during cloud processes." Atmospheric Environment **35**(20): 3529-3537.
- Desboeufs, K. V., R. Losno and J. L. Colin (2003). "Relationship between droplet pH and aerosol dissolution kinetics: Effects of incorporated aerosol particles on droplet pH during cloud processing." Journal of Atmospheric Chemistry **46**(2): 159-172.
- Desboeufs, K. V., R. Losno, F. Vimeux and S. Chobi (1999). "The pH-dependent dissolution of wind-transported Saharan dust." J. of Geophysical Research **104**(D17): 21,287-21,299.
- dos Santos Afonso, M. and C. D. U. h. w. s. c. s. a. B. T.-X. N.-e. f. d. c. e. a. a. d. a. Di Risio (2000). "Model for dissolution of irradiated metal oxides: reactivity and structure." Radiation Physics and Chemistry **58**(3): 261-265.
- Deutsch, F., P. Hoffmann and H.M. Ortner (2001). „Field experimental investigations on the Fe(II) and Fe(III)-content in cloudwater samples“ J. Atmos. Chem. **40**(1): 87-105.
- Duce, R. A. (1986). The impact of atmospheric nitrogen, phosphorus, and iron species on marine biological productivity. The role of Air-Sea exchange in geochemical cycling: 497-529.
- Duckworth, O. W. and S. T. Martin (2001). "Surface complexation and dissolution of hematite by C1-C6 dicarboxylic acids at pH=5." Geochimica et Cosmochimica Acta **65**(23): 4289-4301.
- Elrod, V. A., J. K.S. and a. C. K.H. (1991). "Determination of subnanomolar levels of Iron(II) and total dissolved Iron in seawater by flow injection analysis with chemiluminescence detection." Anal. Chem. **93**: 893-896.
- Erel, Y., S. O. Pehkonen and M. R. Hoffmann (1993). "redox Chemistry of Iron in Fog and Stratus Clouds." J. Geophys. Res. **98**: 18,423-18,434.
- Faust, B. C. and J. Hoigné (1990). "Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain." Atmos. Environ. **24 A**: 79-89.
- Finlayson-Pitts, B.J. and J.N. Pitts (1986). Atmospheric chemistry, John Wiley & Sohn, New York.
- Fuzzi, S. (1994). Clouds in the troposphere. ERCA, topics in atmospheric and interstellar physics and chemistry. C. F. Boutron. Les Ulis, les éditions de physique. **volume 1**: 291-308.
- Ganor, J., J. L. Mogollon and A. C. Lasaga (1995). "The effect of pH on kaolinite dissolution rates and on activation energy." Geochimica et Cosmochimica Acta **59**(6): 1037-1052.
- Gao, D. H., W. Hoppel, G. Frick, P. Caffrey, W. Sullivan, J. Ambrusko, T. Albrecht, C. Cantrell, W. Leitch and N. Shantz (2001). "Experimental and modeling studies of secondary organic aerosol formation and some applications to the marine boundary layer." J. Geophys. Res.
- Gatz, D. F., B. K. Warner and L. C. Chu (1984). Solubility of metal ions in rainwater. Deposition both Wet and Dry. H. B.B. Ann Arbor, MI, Ann Arbor Sciences. **4**: 133-151.
- Gledhill, M. and C. M. G. v. d. Berg (1995). "Measurement of redox speciation of iron in seawater by catalytic stripping voltammetry." Marine Chemistry **50**: 51-61.
- Graedel, T. E., M. L. Mandich and C. J. Weschler (1986). "Kinetic model studies of atmospheric droplet chemistry, 2. Homogeneous transition metal chemistry in raindrops." J. Geophys. Res. **91**: 5225-5221.
- Gran, H. H. (1931). "On the conditions for the production of plankton in the sea." Rapp.P.-v.Cons.perm.Explor.Mer. **76**: 37-46.
- Granat, L. (1972). "On the relation between pH and the chemical composition in atmospheric precipitation." Tellus **XXIV**: 550-560.
- Green, R. M., Geider, R.J., Kolber, Z. and Falkowski, P.G. (1992). "Iron-induced changes in light harvesting and photochemical energy conversion processes in eucariotic marine algae." Plant Physiol. **100**: 565-575.
- Guieu, C., R. Chester, M. Nimmo, J.-M. Martin, S. Guerzoni, E. Nicolas, J. Mateu and S. Keyse (1997). "Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern

- Mediterranean." Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography **44**(3-4): 655-674.
- Haghighi, B. and A. Safavi (1997). "Simultaneous flow injection determination of iron(II) and Iron(III) with opto-electrochemical detection." Analytica Chimica Acta **354**: 43-50.
- Hanson, A. K., N. W. Tindale and M. A. R. Abdel-Moati (2001). "An Equatorial Pacific rain event: influence on the distribution of iron and hydrogen peroxide in surface waters." Marine Chemistry **75**(1-2): 69-88.
- Helmers, E. and O. Schrems (1995). "Wet deposition of metals to the tropical North and the South Atlantic ocean." Atmospheric Environment **29**(18): 2475-2484.
- Herut, B., M. Nimmo, A. Medway, R. Chester and M. D. Krom (2001). "Dry atmospheric inputs of trace metals at the Mediterranean coast of Israel (SE Mediterranean): sources and fluxes." Atmospheric Environment **35**(4): 803-813.
- Hoffmann, P., A. N. Dedik, F. Deutsch, T. Sinner, S. Weber, R. Eichler, S. Sterkel, C. S. Sastri and H. M. Ortner (1997). "Solubility of single chemical compounds from an atmospheric aerosol in pure water." Atm. Env. **31**(17): 2777-2785.
- Hoffmann, P., A. N. Dedik, J. Ensling, S. Weinbruch, S. Weber, T. Sinner, Gütlich and H. M. and Ortner (1996). "Speciation of iron in atmospheric aerosol samples." J.Aerosol Sci. **27**(2): 325-337.
- Hofmann, H., P. Hoffmann and K. H. Lieser (1991). "Transition metals in atmospheric aqueous samples, analytical determination and speciation." Fresenius J Anal Chem **340**: 591-597.
- Hoigné, J., Y. Zuo and L. and Nowell (1994). Photochemical Reactions in Atmospheric Waters: Role of dissolved iron Species. Aquatic and Surface Photochemistry, LEWIS PUBLISHERS. **Chapter 4**: 75-84.
- Holmen, B. A. and W. H. Casey (1996). "Hydroxamate ligands, surface chemistry, and the mechanism of ligand-promoted dissolution of goethite $[[\alpha]\text{-FeOOH(s)}]$." Geochimica et Cosmochimica Acta **60**(22): 4403-4416.
- Hong, H. and D. R. and Kester (1986). "Redox state of iron in the offshore waters of Peru." Limnol. Oceanogr. **31** (3): 512-524.
- Houben, G. J. (2003). "Iron oxide incrustations in wells. Part 2: chemical dissolution and modeling." Applied Geochemistry **18**(6): 941-954.
- Huertas, F. J., L. Chou and R. Wollast (1999). "Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure Part II: Kinetic study." Geochim. Cosmochim. Acta **63**(19/20): 3261-3275.
- Huertas, F. J., L. Chou and R. Wollast (2001). "Kaolinite dissolution rates in batch experiments at room temperature and pressure: Reply to "On the interpretation of closed system mineral dissolution experiments," Comment by E.H. Olfers, Jacques Schott, and Jean-Luc Devidal." Geochimica et Cosmochimica Acta **65**(23): 4433-4434.
- Hummel, W. (2000). "Comment on " On the influence of carbonate in mineral dissolution: 1. The thermodynamics and Kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at $T=25^{\circ}\text{C}$ " by J. Bruno, W. Stumm, P. Wersin, and F. Brandberg." Geochemica et Cosmochimica Acta **64**(12): 2167-2171.
- Jacob, D. J. (1986). "Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate." Geophysical Research **91**: 9807-9826.
- Jacob, D. J., E. W. Gottlieb and M. J. Prather (1989). "Chemistry of a polluted cloudy boundary layer." J. Geophys. Res. **94**: 12,975-13,002.
- Jacob, D. J., J. M. Waldman, J. W. Munger and M. R. Hoffmann (1985). "Chemical composition of fogwater collected along the California coast." Environ. Sci. Technol. **19**: 730-736.
- Jaenicke, R. (1988). Aerosol physics and chemistry. Landolt-Boernstein's Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Berlin, Springer. **4b**: 391-457.

- Jaffrezo, J.L. (1987). "Etude du lessivage des aerosols atmosphériques par les précipitations." Paris, Université Paris VII.
- Jeon, B.-H., B. A. Dempsey, W. D. Burgos and R. A. Royer (2001). "Reaction of ferrous iron with hematite." Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects **191**: 41-55.
- Jickells, T. D., A. H. Knap and T. M. Church (1984). "Trace metals in Bermuda rainwater." J. Geophys. Res. **89**: 1423-1428.
- Kalinowski, B. E. and P. Schweda (1996). "Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1-4, room temperature." Geochim. Cosmochim. Acta. **60**: 367-385.
- Kara, D. and M. Alkan (2001). "Selective preconcentration, separation and speciation of ferric iron in different samples using N,N'-(2-hydroxy-5-bromo-benzyl)1,2 diaminopropane." Talanta **55**: 415-423.
- Kieber, R. J., B. Peake, J. D. Willey and B. Jacobs (2001). "Iron speciation and hydrogen peroxide concentrations in New Zealand rainwater." Atmospheric Environment **35**(34): 6041-6048.
- Kieber, R. J., K. Williams, J. D. Willey, S. Skrabal and G. B. A. Jr. (2001). "Iron speciation in coastal rainwater: concentration and deposition to seawater." Marine Chem. **73**(2): 83-95.
- Kieber, R. J., K. Williams, J. D. Willey, S. Skrabal and G. B. Avery Jr. (2001). "Iron speciation in coastal rainwater: concentration and deposition to seawater." Marine Chemistry **73**(2): 83-95.
- King, D. W., J. Jie Lin and D. R. Kester (1991). "Spectrophotometric determination of iron(II) in seawater at nanomolar concentrations." Analytica Chimica Acta **247**: 125-132.
- King, D. W., J. Lin and a. D. R. Kester (1991). "Spectrophotometric determination of iron(II) in seawater at nanomolar concentrations." Analytica Chimica Acta **247**: 125-132.
- Laj and G. C. M. R. H. C. Boutron (1997). "Distribution of Ca, Fe, K and S between soluble and insoluble material in the GRIP ice core." J.G.R. **102**(12): 26,615-26,625.
- Lasaga, A. C. (1984). "Chemical kinetics of water-rock interaction." J. Geophys. Res. **89**: 4009-4025.
- LeBris (1993). Contribution à l'étude de la distribution particulaire-dissous de métaux-trace dans les précipitations. paris. paris, Paris VII.
- Lefebvre-Drouet, E. and M. F. Rousseau (1995). "Dissolution de differents oxyhydroxydes de fer par voie chimique et par voie biologique: Importance des bacteries reductrices." Soil Biology and Biochemistry **27**(8): 1041-1050.
- Levin, Z. and E. Ganor (1996). The effect of desert particles on cloud and rain formation in the eastern Mediterranean. The impact of Desert dust across the Mediterranean. S. Guerzoni and R. Chester. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers: 77-86.
- Levin, Z., C. Price and E. Ganor (1990). "The contribution of sulfate and desert aerosols to the acidification of clouds and rain in Israel." Atmospheric Environment. Part A. General Topics **24**(5): 1143-1151.
- Li, Z. and V. P. Aneja (1992). "Regional analysis of cloud chemistry at high elevations in the eastern United States." Atmospheric Environment. Part A. General Topics **26**(11): 2001-2017.
- Likens, G. E. and J.N.Galloway (1983). "The composition and deposition of organic carbon in precipitation." Tellus **35 B**: 16-24.
- Lim (1991). "Trace metals in north atlantic precipitation." thesis.
- Lim, B. and T. D. Jickells (1990). "Dissolved, particulate and acid-leachable trace metal concentrations in North Atlantic precipitation collected on the global change expedition." Global Biogeochem. cycles **4**: 445-458.
- Liu, X., G. Mauersberger and D. Möller (1997). "The effects of cloud processes on the tropospheric photochemistry: An improvement of the EURAD Model with a coupled gaseous and aqueous chemical mechanism." Atmos. Environ. **31**: 3119-3135.

- Losno, R. (1999). "Trace metals acting as catalysts in a marine clouds : a box model study." Phys. Chem. Earth (B) **24**: 281-286.
- Losno, R., G. Bergametti and P. Buat-Ménard (1988). "Zinc partitioning in Mediterranean rainwater." Geophys. Res. Lett. **15**: 1389-1392.
- Losno R., B. G., Carlier P., and G. Mouvier (1991). "Major ions in marine rainwater with attention to sources of alkaline and acidic species." Atmospheric Environment **25 A n° 3/4**: 763-770.
- Madronich (1987). "Photodissociation in the Atmosphere 1. Actinic flux and the Effects of Ground reflections and clouds." J.Geophy.res. **92(D8)**: 9740-9752.
- Malmstrom, M. and S. Banwart (1997). "Biotite dissolution at 25°C: The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry." Geochimica et Cosmochimica Acta **61(14)**: 2779-2799.
- Manoj, S.V., C.D. Mishra, M. Sharma, A. Rani, R. Jin, S.P. Bansal and K.S. Gupta (2000). "Iron, manganese and copper concentrations in wet precipitations and kinetics of the oxidation of SO₂ in rain water at two urban sites, Jaipur and Kota, in Western India." Atmospheric Environment **34**: 4479-4486.
- Martin J.H., C. K. H., Johnson K.S., Fitzwater S.E., Gordon R.M., Tanner S.J., Hunter C.N., Elrod V.A., Nowicki J.L., Coley T.L., Barber R.T., Lindley S., Watson A.J., Van Scoy K., Law C.S., Liddicoat M.I., Ling R., Stanton T., Stockel J., Collins C., Anderson A., Bidigare R., Ondrusek M., Latasa M., Millero F.J., Lee K., Yao W., Zhang J.Z., Friederich G., Sakamoto C., Chavez F., Buck K., Kolber Z., Greene R., Falkowski P., Chisholm S.W., Hoge F., Swift R., Yungel J., Turner S., Nightingale P., Hatton A., Liss P., and Tindale N.W. (1994). "Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean." Nature **371**: 123-129.
- Martin, J. H., K. H. Coale, K. S. Johnson, S. E. Fitzwater, R. M. Gordon, S. J. Tanner, C. N. Hunter, V. A. Elrod, J. L. Nowicki, T. L. Coley, R. T. Barber, S. Lindley, A. J. Watson, K. Van Scoy, C. S. Law, M. I. Liddicoat, R. Ling, T. Stanton, J. Stockel, C. Collins, A. Anderson, R. Bidigare, M. Ondrusek, M. Latasa, F. J. Millero, K. Lee, W. Yao, J. Z. Zhang, G. Friederich, C. Sakamoto, F. Chavez, K. Buck, Z. Kolber, R. Greene, P. Falkowski, S. W. Chisholm, F. Hoge, R. Swift, J. Yungel, S. Turner, P. Nightingale, A. Hatton, P. Liss and N. W. and Tindale (1994). "Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean." Nature **371**: 123-129.
- Martin, J. H. and S. E. Fitzwater (1988). "Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic." Nature **331**: 341-343.
- Martin, J. H., S. E. Fitzwater and R. M. Gordon (1990). "Iron deficiency limits phytoplankton growth in Antarctic waters." Global Biogeochemical Cycles **4 (1)**: 5-12.
- Martin L.R., H. M. W., Tai A.F., and Good T.W. (1991). "The Iron catalysed oxidation of sulfur(IV) in aqueous solution: differing effects of organics at high and low pH." Journal of Geophysical Research **96 n° D 2**: 3085-3097.
- Martin, L. R. (1988). Kinetics studies of catalyzed sulfur oxidation in atmospheric liquid water. Palo Alto, CA, Electr. Power Res. Inst.
- Martin, L. R., M. W. Hill, A. F. Tai and T. W. and Good (1991). "The Iron catalysed oxidation of sulfur(IV) in aqueous solution: differing effects of organics at high and low pH." Journal of Geophysical Research **96 n° D 2**: 3085-3097.
- Miller, W. M., D. W. King, J. King and D. R. Kester (1995). "Photochemical redox cycling of iron in coastal seawater." Marine Chemistry **50**: 63-77.
- Millet, M., H. Wortham and P. and Mirabel (1995). "Solubility of polyvalent cations in fogwater at an urban site in Strasbourg (France)." Atm. Env. **29(19)**: 2625-2631.
- Millet, M., H. Wortham and P. Mirabel (1995). "Solubility of polyvalent cations in fogwater at Urban site in Strasbourg (France)." Atmos. Environ. **29**: 2625-2631.
- Millet M., W. H., and Mirabel P. (1995). "Solubility of polyvalent cations in fogwater at an urban site in Strasbourg (France)." Atm. Env. **29(19)**: 2625-2631.

- Monod, A. (1997). La réactivité troposphérique de composés organiques oxygénés en phase aqueuse: Etude expérimentale et évaluation de son impact sur la capacité oxydante de l'atmosphère par une approche multiphasique. Chimie de la pollution atmosphérique. Paris, Université Paris VII.
- Moore, Milley and Chatt (1984). "The potential for biological mobilization of trace elements from aeolian dust in the ocean and its importance in the case of iron." Oceanologica Acta **7**(2): 221-228.
- Moore, R. M., J. E. Milley and A. Chatt (1984). "The potential for biological mobilization of trace elements from aeolian dust in the ocean and its importance in the case of Iron." Oceanologica Acta **7**: 221-228.
- Mori, S., T. Furuyama and T. Hara (1998). "Relationship between the amount of fine particles and the maximum size of flocs in a weight equivalent suspension of quartz and fluorite." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **144**(1-3): 27-34.
- Obata, H., H. Karatani and E. Nakayama (1993). "Automated determination of iron in Seawater by chelating resin concentration and chemiluminescence detection." Anal. Chem. **65**: 1524-1528.
- O'Sullivan D.W., A. K. H., D.R. Kester (1995). "Stopped flow luminol chemiluminescence determination of Fe(II) and reducible iron in seawater at subnanomolar levels." Marine Chemistry **49**: 65-77.
- O'Sullivan, D. W., A. K. and Hanson, W. L. Miller and D. R. Kester (1991). "Measurement of Fe(II) in surface water of the equatorial Pacific." Limnol. Oceanogr. **36**(8): 1727-1741.
- Ozsoy, T. and A. Cemal Saydam (2000). "Acidic and alkaline precipitation in the Cilician Basin, north-eastern Mediterranean Sea." The Science of The Total Environment **253**(1-3): 93-109.
- Panias, D., M. Taxiarchou, I. Douni, I. Paspaliaris and A. Kontopoulos (1996). "Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions: the effect of ferrous ions addition." Hydrometallurgy **43**: 219-230.
- Pauling, L. (1949). Nature de la liaison chimique. Paris.
- Pehkonen, S. (1995). "Determination of oxidation States of iron in natural water." Analyst **120**: 2655-2663.
- Pehkonen, S. O., Y. Erel and M. R. Hoffmann (1992). "Simultaneous Spectrophotometric Measurement of Fe(II) and Fe(III) in atmospheric water." Environ. Sci. Technol. **26**(9): 1731-1736.
- Pehkonen, S. O., R. L. Siefert and M. R. Hoffmann (1995). "Photoreduction of iron oxyhydroxides and the photooxidation of halogenated acetic acids." Env. Sci. Technol. **29**: 1215-1222.
- Petrovic, R., R. A. Berner and B. M. Goldhaber (1976). "Rate control in dissolution of alkali feldspars, I. Study of residual feldspars by X-Ray photoelectron spectroscopy." Geochim. Cosmochim. Acta **40**: 537-548.
- Powell, R. T., D. W. King and W. M. Landing (1995). "Iron distribution in surface waters of the south Atlantic." Marine Chemistry **50**: 13-20.
- Price, N. M., L. Anderson, and F. M. M. Morel (1991). "Iron and nitrogen nutrition of equatorial Pacific plankton." Deep Sea Res. Part A **38**: 1361-1378.
- Pulido-Tofino, P., J. M. Barrero-Moreno and M. C. Perez-Conde (2000). "A flow-through fluorescent sensor to determine Fe(III) and total inorganic iron." Talanta **51**: 537-545.
- Pullin, M. J. and S. E. Cabaniss (2001). "Colorimetric flow injection analysis of dissolved iron in high DOC waters." Wat. Res. **35**(2): 363-372.
- Rabani J., K.-R. D., and Lilie J. (1973). "Pulse Radiolytic Investigations of the Catalysed Disproportionation of Peroxy Radicals. Aqueous Cupric Ions." The Journal of Physical Chemistry **77** n° 9: 1169-1175.
- Rich, H. W. and F. M. M. Morel (1990). "Availability of well-defined iron colloids to the marine diatom *Thalassiosira weissflogii*." Limnol. Oceanogr. **35**: 652-662.

- Ross, H. B. (1986). "TECHNICAL NOTE
The importance of reducing sample contamination in routine monitoring of trace metals in atmospheric precipitation." Atmospheric Environment **20** n° 2: 401-405.
- Ross, H. B. (1987). "Trace metals in precipitation in Sweden." Water, Air, & Soil Pollution **36**: 349-363.
- Rue, E. L. and K. W. Bruland (1995). "Complexation of iron(III) by natural organic ligands in the Central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration/adsorptive cathodic stripping voltammetric method." Marine Chemistry **50**(1-4): 117-138.
- Rue, E. L., G. J. Smith, G. A. Cutter and K. W. Bruland (1997). "The response of trace element redox couples to suboxic conditions in the water column." Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers **44**(1): 113-134.
- Saitoh, K., T. Hasebe, N. Teshima, M. Kurihara and T. Kawashima (1998). "Simultaneous flow-injection determination of iron(II) and total iron by micelle enhanced luminol chemiluminescence." Analytica Chimica Acta **376**: 247-254.
- Samson, S. D. and C. M. Eggleston (2000). "The depletion and regeneration of dissolution-active sites at the mineral-water interface: II. Regeneration of active sites on alfa-Fe₂O₃ at pH3 and pH6." Geochimica et Cosmochimica Acta **64**(21): 375-3683.
- Sandroni, V. and C. Migon (2002). "Atmospheric deposition of metallic pollutants over the Ligurian Sea: labile and residual inputs." Chemosphere **47**(7): 753-764.
- Sanusi, A., H. Wortham, M. Millet and P. Mirabel (1996). "Chemical composition of rainwater in eastern France." Atmos. Environ. **30**: 59-71.
- Schnoor, J. (1990). Kinetics of Chemical Weathering: A Comparison of Laboratory and Field Weathering Rates. Aquatic Chemical Kinetics: Reaction Rates of Processes in Natural Waters. W. Stumm, Wiley: 560.
- Schwanz, M., P. Warneck, M. Preiss, and P. Hoffmann (1998). "Chemical speciation of iron in fog water." Cont. Atm. Phys. **70**(11): 131-143.
- Schwertmann, U. (1991). "Solubility and dissolution of iron oxides." Plant & Soil **130**: 1-25.
- Sedlak, D. L. and J. Hoigné (1993). "The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters." Atmos. Environ. **27A**: 2173-2185.
- Sedlak, D. L., J. Hoigné, M. M. David, R. N. Colville, E. Seyffer, K. Acker, W. Wiepercht, J. A. Lind and S. Fuzzi (1997). "The cloudwater chemistry of iron and copper at Great Dun Fell, UK." Atmos. Environ. **31**: 2515-2526.
- Siefert, R. L., A. M. Johansen, M. R. Hoffmann and S. O. Pehkonen (1998). "Measurements of trace metal (Fe, Cu, Mn, Cr) Oxidation states in fog and stratus clouds." J. Air&Waste Manage. Assoc. **48**: 128-143.
- Siefert, R. L., A. M. ohansen and M. R. Hoffmann (1999). "Chemical characterization of ambient aerosol collected during the southwest monsoon and intermonsoon seasons over the Arabian Sea: Labile-Fe(II) and other trace metals." Geophy.Res. **104**(D3): 3511-3526.
- Siefert, R. L., S. M. Webb and M. R. Hoffmann (1996). "Determination of photochemically available iron in ambient aerosols." J. Geophys. Res. **101**: 14,441-14,449.
- Sivan, O., Y. Erel, D. Mandler and a. A. Nishri (1997). "The dynamic redox chemistry of iron in the epilimnion of lake Kinneret (Sea of Galilee)." Geochimica Cosmochimica Acta **62**(4): 565-576.
- Slinn, W. G. N. (1983). "Sources and surface-area distributions of atmospheric particles." Atmospheric Environment (1967) **17**(11): 2363-2364.
- Sofikitis, A., J.-L. Colin, K. V. Desboeufs and R. Losno (2003). "Iron analysis in atmospheric water samples by atomic absorption spectroscopy (AAS) in water-methanol." Anal Bioanal Chem **378**(2): 378:460.
- Spokes and Jickells (1996). "Factors controlling the solubility of aerosol trace metals in the atmosphere and on mixing into seawater." Aquatique Geochemistry **1**: 355-374.

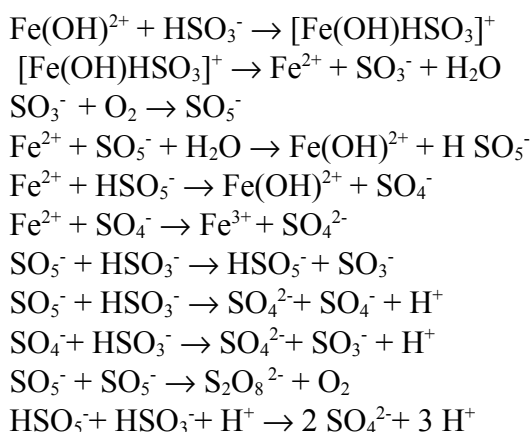
- Spokes, L. J., T. D. Jickells and B. Lim (1994). "Solubilisation of aerosol trace metals by cloud procesing: a laboratory study." Geochim. Cosmochim. Acta **58**: 3281-3287.
- Statham, P. J. and R. Chester (1988). "Dissolution of manganese from marine atmospheric particulates into seawater and rainwater." Geochim. Cosmochim. Acta **52**: 2433-2437.
- Stookey, L. L. (1970). "Ferrozine- A new spectrophotometric reagent for iron." Analytical Chemistry **42 n° 7**: 779-781.
- Stumm, W. and J. J. Morgan (1996). Aquatic Chemistry. New-York, Wiley-Interscience.
- Stumm, W. and R. Wollast (1990). "Coordination chemistry of weathering: Kinetics of the surface-controlled dissolution of oxide minerals." Review of Geophys. **28**: 53-69.
- Sulzberger, B. and H. Laubscher (1995). "Photochemical Reductive Dissolution of Lepidocrocite ; Effect of pH." American Chem. Soc. **14**: 279-290.
- Sulzberger, B. and H. Laubscher (1995). "Reactivity of various types of iron(III) (hydr)oxides towards light-induced dissolution." Marine Chemistry **50**: 103-105.
- Sulzberger, B., D. Suter, C. Siffert, S. Banwart and W. Stumm (1989). "Dissolution of Fe(III) (hydr)oxides in natural Water ; Laboratory Assessment on the kinetics Controlled by Surface Coordination." Marine Chemistry **28**: 127-144.
- Taxiarchou, M., Pnias, D., I. Doumi, I. Paspaliaris and A. Kontopoulos (1997). "Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions." Hydrometallurgy **44**: 287-299.
- Turner D.R., W. M., and Dickson A.G. (1981). "The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure." Geochimica et Cosmochimica Acta **45**: 855-881.
- Varrault, G. (1998). "Séparation des espèces Fe(II) et Fe(III) dans les précipitations", Paris, Université Paris VII.
- Viollier, Inglett, Hunte, Roychoudhury and V. Cappellen (2000). "The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural water." Geochemistry **15**: 785-790.
- Wajcner, J. (1997). "Séparation des espèces Fe(II) et Fe(III) dans les précipitations", Paris, Université Paris VII.
- Waite, T. D. and M. M. and Morel (1984). "Coulometric study of the redox dynamics of iron in seawater." Anal. Chem. **56**: 787-792.
- Walcek, C. J., H. H. Yuan and W. R. Stockwell (1997). "The influence of aqueous-phase chemical reactions on ozone formation in polluted and nonpolluted clouds." Atmos. Environ. **31**: 1221-1237.
- Walling, C. (1975). "Fenton's reagent revisited" Acc. Chem. Res. **8**: 125-131
- Warneck, P. (1994). "Clouds, rain and aerosols." NATO ASI Series **121**: 49-67 183-195.
- Weschler, C. J., M. L. Mandich and T. E. Graedel (1986). "Speciation, Photosensitivity, and reaction of transition metal ions in atmospheric droplets." J. Geophys. Res. **91**: 5189-5204.
- Williams, P. T., M. Radojevic and A. G. Clarke (1988). "Dissolution of trace metals from particles of industrial origin and its influence on the composition of rainwater." Atmos. Environ. **22**: 1433-1442.
- Witter, B.L.Lewis and G.W.LutherIII (2000). "Iron speciation in the Arabian Sea." Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography **47(7-8)**: 1517-1539.
- Wollast, R. and L. Chou (1985). Kinetic study of dissolution of albite with a continuous flow-through fluidized bed reactor. The chemistry of weathering. J. I. Drever. Dordrecht, D. Reidel Publ. co.: 75-96.
- Xie, C., He, Zhao, Wang (2000). "Photoassisted degradation of dyes in the presence of Fe³⁺ and H₂O₂ under visible irradiation." J. of Photochem. and Photobio. A: Chemistry **136**: 235-240.
- Xie, J. and A. C. Dunlop (1998). "Dissolution rates of metals in Fe oxides: implications for sampling ferruginous materials with significant relict Fe oxides." Journal of Geochemical Exploration **61(1-3)**: 213-232.

- Yi, Z., G. Zhuang, P. R. Brown and R. A. Duce (1992). "High-performance liquid chromatographic method for the determination of ultratrace amounts of iron(II) in aerosols, rainwater, and seawater." Analytical Chemistry **64** n° 22: 2826-2830.
- Zepp, R. G., B. C. Faust and J. Hoigné (1992). "Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH 3-8) of Iron(II) with Hydrogen Peroxide: The Photo-Fenton Reaction." Environ. Sci. Technol. **26** n° 2: 313-319.
- Zepp, R. G., B. C. Faust and J. Hoigné (1992). "Hydroxyl Radical Formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: The photo-fenton reaction." Environ. Sci. Technol. **26**: 313-319.
- Zhu, X., J. M. Prospero and F. J. Millero (1997). "Diel variability of soluble Fe(II) and soluble total Fe in North African dust in the trade winds at Barbados." J. Geophys. Res. **102**: 21,297-21,305.
- Zhu, X., J. M. Prospero, F. J. Millero, D. L. Savoie and G. W. Brass (1992). "The solubility of ferric ion in marine mineral aerosol solutions at ambient relative humidities." Marine Chemistry **38**: 91-107.
- Zhu, X., J. M. Prospero, F. J. Millero, D. L. Savoie and G. W. Brass (1992). "The solubility of ferric iron in marine mineral aerosol solutions at ambient relative humidities." Mar. Chem. **38**: 91-107.
- Zhu, X., J. M. Prospero, D. L. Savoie, F. J. Millero, R. G. Zika and E. S. Saltzman (1993). "Photoreduction of Iron (III) in marine mineral aerosol solutions." J. Geophys. Res. **98**: 9039-9046.
- Zhuang, Yi, Duce and Brown (1992). "Link between iron and sulphur cycles suggested by detection of Fe(II) in remote marine aerosols." Nature **355**: 537-538.
- Zhuang, G., Z. Yi, R. A. Duce and P. R. Brown (1992). "Chemistry of iron in Marine aerosols." Global Biochem. Cycles **6**: 161-173.
- Zhuang, G., Z. Yi, R. A. Duce and P. R. Brown (1992). "Link between iron and sulphur cycles suggested by detection of Fe(II) in remote marine aerosols." Nature **355**: 537-539.
- Zhuang, G., Z. Yi, R. A. Duce and B. P.R. (1992). "Chemistry of iron in marine aerosol." Global biogeochemical cycles **6**(2): 161-173.
- Zhuang, G., Z. Yi and G. Wallace (1995). "Iron(II) in rainwater, snow, and surface seawater from a coastal environment." Mar. Chem. **50**: 41-50.
- Zinder, B., G. Furrer and W. Stumm (1986). "The coordination chemistry of weathering: II. Dissolution of Fe(III) oxides." Geochimica et Cosmochimica Acta **50**(9): 1861-1869.
- Zuo, D. (1997). "Iron(II)-catalyzed photochemical decomposition of oxalic acid and generation of H₂O₂ in atmospheric liquid phases." Chemosphere **39**(9): 2051-2058.
- Zuo, Y. (1995). "Kinetics of photochemical/chemical cycling of iron coupled with organic substances in cloud and fog droplets." Geochim. Cosmochim. Acta **59**(15): 3123-3130.
- Zuo, Y. and J. Hoigné (1992). "Formation of Hydrogen Peroxide and Depletion of Oxalic Acid in Atmospheric Water by Photolysis of Iron(III)-Oxalato Complexes." Environ. Sci. Technol. **26**: 1014-1022.
- Zysset, M. and P. W. Schindler (1996). "The proton promoted dissolution kinetics of K-montmorillonite." Geochim. Cosmochim. Acta **60**: 921-931.

Annexe 1 :

Rôle catalytique des métaux traces :

Le Cu, Mn et le Fe ont été identifiés par exemple comme catalyseur de S(IV) dans la phase aqueuse atmosphérique. Cette catalyse de S(IV) en S(VI) à longterm a été controversée. Mais une contribution de l'oxygène moléculaire fut suggérée, c'est ainsi que Warneck et al., (1996) fournissent la preuve de la participation des radicaux SO_4^{2-} durant l'autooxydation catalysée par le fer, des oxydes S(IV). Des études en réacteur à flux ouvert ont montré que la vitesse d'oxydation du soufre varie linéairement avec la concentration en Fe(III). Les sulfates et l'acide sulfurique sont des produits de ces réactions, contribuant ainsi à l'acidification de la phase aqueuse atmosphérique. Les réactions avec le fer en particuliers sont les suivantes :



Dans les milieux pollués la production de sulfates observée est toujours importante (Jacob et al., 1986). Il a été suggéré que c'est l'autooxydation du S(IV) par Fe(III) qui pourrait expliquer cette production de sulfates (Graedel et al., 1986 ; Conklin & Hoffmann, 1988 ; Jacob et al., 1989). En effet, la quantité de fer dans les aérosols d'origines continentales est plus importante que celle des régions maritimes (Jaenicke, 1988). Ainsi les réactions de SO_2 avec O_2 deviennent des réactions principales de production de S(VI) en phase aqueuse atmosphérique (Bott & Carmichael, 1993). Graedel et al. (1986) a ainsi démontré l'implication des métaux de transition dans le phénomène de pluies acides. Les métaux de transition sont de la même manière susceptibles d'après Zuo & Hoigné (1992) et Weschler (1986) de catalyser la dégradation de composés organiques présents dans les eaux atmosphériques.

Annexe 2:

Modèle de dissolution

Facteur influençant la dissolution :

Malgré la diversité des matériaux utilisés et le type d'études réalisées (batch réacteur ou réacteur en circuit ouvert), la libération des éléments inclus dans des aérosols d'origines terrigènes, comme le Fe, Mn, et l'Al, s'est révélée plus complexe que pour ceux d'origines anthropiques. Cette libération d'éléments minéraux semble s'opérer en 2 étapes. Après une étape initiale de très courte durée (10mn en moyenne), où la vitesse décroît très rapidement, on peut observer une sorte de régime stationnaire s'installer, où la vitesse est quasi constante et très faible par rapport à la vitesse initiale. La dissolution apparaît donc être fonction du temps. Zhuang (1990), qui a également remarqué que pour le fer pratiquement toute la quantité mobilisable en fer était libérée durant ces 10 premières minutes, a montré que ce phénomène ne dépendait pas de la quantité de fer présent dans l'aérosol. Il en a conclu un phénomène de saturation et donc précipitation d'hydroxyde ferrique à partir du seuil atteint.

En y regardant de plus près, la première étape a pour particularité de ne pas être congruente. En général, pour déterminer une incongruence, les rapports de solubilisation relative (RSR) au silicium est calculé ainsi:

$$RSR_j = [j]/[Si]$$

Où j est un des composés étudiés.

si $RSR_j < 1$: Départ préférentiel de Si/j

si $RSR_j > 1$: Départ préférentiel de j / Si

Si on trace ce rapport en fonction du temps si congruence il y a, la courbe obtenue sera une droite.

En général, une dissolution non stœchiométrique est observée avec un départ préférentiel en alcalin et alcalino-terreux. Le Silicium a été choisi car en général, il s'agit d'un constituant propre du réseau cristallin. Dans le cas de goethite ou d'hématite il convient de prendre le Fe et non Si.

La 2^{ème} étape se trouve être en général, congruente et linéaire. La plupart des études expérimentales se sont focalisées sur la deuxième étape cinétique plus lente car elle était plus représentative aux échelles de temps géologiques. Ces échelles ont permis de mettre en évidence certains paramètres

d'influence sur la dissolution. Les principaux étant le pH, la présence de ligands (tout comme dans la chimie homogène du fer en phase aqueuse), et les caractéristiques de surface du minéral.

Modèles généraux de mécanisme de dissolution :

.a. Modèle de dissolution par diffusion

L'allure parabolique de certaines études d'altération en laboratoire, a longtemps laissé envisager un contrôle par diffusion au travers une couche en surface du solide (Chou et Wollast, 1984). Les vitesses de dissolution, $v=k_p t^{1/2}$, permettrait d'expliquer une étape très rapide. Schnoor (1990) a essayé de décrire un modèle simplifié de couche résiduelle. En fait, si on a un minéral X contenant 2 éléments A et B, il caractérise une première étape de diffusion rapide de B vers la solution, en traversant une couche de surface dépourvu de B. L'épaisseur de cette couche de surface va donc augmenter et la vitesse de diffusion va se ralentir. Cette vitesse de diffusion de B va s'égaliser avec la vitesse de dissolution de A contrôlée par des réactions de surface à l'interface solide/liquide. Le détachement de complexes de surface devient alors l'étape limitante.

La deuxième étape linéaire correspond à un état stable où la dissolution devient congruente, et la dissolution devient contrôlée par des réactions à l'interface solide/liquide, qui implique l'effondrement du réseau en surface.

Cette hypothèse est cependant assez surprenante sachant que si on regarde cette hypothèse avec un œil de chimiste du solide, la diffusion dans un solide est favorisée par la chaleur. Or les températures rencontrées dans la chimie troposphérique rendent quasi-impossible un tel phénomène.

.b. Modèle de réaction de surface :

D'ailleurs, Wollast & Stumm (1990) conteste l'hypothèse de vitesse de libération contrôlée par la diffusion après l'avoir eux même mise en avant. Plusieurs études ont montré que s'il existait une telle couche elle ne ferait que quelques manomètres d'épaisseur (Petrovich, 1976 ; Berner, 1979 ;). Il a été souvent considéré que cette première étape serait causée par des submicroparticules adhérentes à la surface de grain. Selon asag (1984), un traitement chimique préalable de ces échantillons diminue considérablement la durée de cette étape. Pourtant selon Chou & Wollast (1984), Desboeufs (2001) et Samson et al., 2000, une nouvelle étape de dissolution rapide peut être induite par une brusque diminution du pH. D'après les expériences de KD et Samson, on peut remarquer qu'en augmentant le pH et en le rediminuant, on peut à nouveau recréer cette étape

rapide, montrant un processus de protonation/déprotonation des groupes hydroxyles, ou, des processus de formation d'un complexe de coordination, mettant en jeu un centre métallique en surface et certains ligands présents dans la phase aqueuse. Ces processus semblent favoriser le détachement du métal par affaiblissement des liaisons.

La cinétique sera donc limitée par des réactions de surface. Dans ce cas, on peut écrire que la vitesse de libération d'un élément sera proportionnelle à la concentration de sites actifs en surface.

La vitesse s'écrit en général :

$$v = k A$$

où

v est la vitesse en mol.L^{-1} ,

k la constante de vitesse en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$

A le nombre de sites par m^2

En intégrant :

$$C = kAt + \text{constante}$$

si on considère A constant

A $t=0$ on a $C=0$

Donc

$$C=k't$$

Dans ce cas, on remarque qu'on a une cinétique linéaire comme la deuxième partie de la vitesse de dissolution observée. Plusieurs études basées sur des techniques d'analyse de surface (diffusion d'ion ou spectrométrie d'électron) ont pu vérifier la formation d'une couche résiduelle en surface. En l'absence de ligand, la vitesse de libération d'éléments sera proportionnelle à la concentration de sites chargés soit positivement X-OH_2^+ soit négativement X-O^- . La constante d'acidité de X-OH va bien sûr dépendre de la nature de X ce qui permet d'expliquer une incongruence durant la première phase.

c. Mécanisme de dissolution d'oxydes et d'aluminosilicates :

L'altération et la dissolution de sédiment semblent donc être contrôlées par des réactions de surface, à l'interface solide/liquide. Les principaux réactifs participant dans la dissolution de solides minéraux sont H^+ , OH^- , H_2O ainsi que les ligands comme l'oxalate. La dissolution est la somme de plusieurs réactions chimiques et/ou physiques. Les principales réactions chimiques de surface sont,

l'accrochage de certains réactifs sur les sites en surface, qui sont polarisés et qui va ainsi affaiblir les liaisons M-O, ainsi que la vitesse limitant le détachement de la surface de ces espèces métalliques.

On voit donc qu'il y a régénération complète après détachement dans l'expérience précédente par une rapide réaction de protonation ce qui laisse supposer que le nombre de sites actifs reste constant, nous sommes alors dans des conditions quasi-stationnaires. Donc, si on est loin de l'équilibre de dissolution, on peut alors écrire :

$$v = C_{RS} * D^n$$

où

C_{RS} est la concentration de réactifs en surface

D est la densité surfacique des sites

n est le nombre requis de réactifs pour activer un ion métallique central sur un site de surface.

Lorsque les oxydes de surface sont en contact avec de l'eau, ils sont transformés en oxydes hydratés ou en hydroxydes. La charge (qui dépend du pH) de cette surface hydroxylés est la conséquence d'un transfert de protons à la surface.

Il y a donc des contributions électrostatiques et chimiques. La contribution électrostatique a été intégrée dans des modèles de double couche électrique.

Mais l'interaction entre la surface avec ces espèces (M et L) ne peut être considérée que via des interactions chimiques. L'importance de la surface de coordination et cette dépendance aux pH peuvent être quantifié par la loi d'action de masse. Elles peuvent s'expliquer en considérant l'affinité des sites en surface pour l'ion ou le ligand, le pH et les ligands.

Il existe 2 type de dissolutive réductive et non réductive

Le proton polarise la liaison entre M-O. L'adsorption de protons à la surface est en général très rapide (Hachiya et al., 1984). Le détachement de cet ion métallique de la surface est la réaction la plus lente. La vitesse de dissolution est donc en général dépendante du pH pour la première.

Remarque:

Dans certaines conditions alcalines, la déprotonation des groupes hydroxydes peut agir comme un ligand et faciliter le détachement du métal central et augmenter la vitesse de dissolution.

Dissolution réductive :

Selon Larsen, (2001), ces mécanismes de dissolution de fer ont été étudiés en détail pour différents réducteurs, agents complexant et oxydes de fer. Une grande variabilité de vitesse a été observée d'une étude à l'autre (Banwart et al., 1989 ; Sulzberger et al., 1989 ; Dos Santos Alfonso et al.,

1990 ; Suter et al., 1991 ; Yao & Millero, 1996 ; Nowack & Sigg, 1997). En général, ces études se sont attardées sur le calcul de vitesse initiale. Dans ce cas, le pourcentage de minéral dissous est négligeable et, de ce fait, on suppose que les propriétés de surface de ces oxydes de fer restent constantes. Les effets des réducteurs et les propriétés du cristal sur la vitesse globale peuvent s'écrire suivant une loi générale de dissolution de Christoffersen & Christoffersen (1976).

$$J = -dm/dt = km_0 f(m/m_0) g(C)$$

Où

J est la vitesse globale de dissolution

m la quantité en mol de non dissous

t le temps en s.

k la constante de vitesse en s⁻¹

m₀ la quantité initiale de cristal en mole

g(C) la fonction de la composition de la solution

f(m/m₀) la fraction du minéral qui reste

Pour la vitesse initiale :

m/m₀=1 et donc f(m/m₀) est considérée comme constante.

g(C) pour Banwart et al.(1989) et Postma (1993) est fixé en mettant de l'acide ascorbique en grand excès (>5mM). Dans ce cas, on peut étudier la réactivité de surface sur la vitesse, (m/m₀)^γ

Dans ce cas,

$$J/m_0 = k' (m/m_0)^\gamma$$

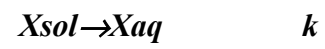
$$\text{Log}(J/m_0) = \text{log } k' + \gamma \text{log}(m/m_0)$$

On peut déterminer alors expérimentalement γ et k'; k' peut varier de 2 ordres de magnitude suivant si on dissout de la ferrihydrite (k'=7.10⁻⁴s⁻¹) ou de la goethite (5.4.10⁻⁶ s⁻¹).

Mais ce modèle ne peut, pour des raisons pratiques de mesure de différence entre m et m₀, s'appliquer que dans l'étude de la deuxième partie (sur de longue durée de dissolution).

3.3.1d. Cinétique d'ordre 1

Les modèles précédents de dissolution où $v=ka$ ou $v=kt^{1/2}$ ne pouvaient expliquer la forme des courbes de dissolution de Desboeufs (2001). Elle a donc tenté de trouver des cinétiques d'ordre 1.



Le scénario précédent semble pouvoir expliquer ce qui se passe durant la dissolution d'aérosol.

Annexe 3

Tableau 0-57 : Méthode de mesure du fer et de sa spéciation

Forme du fer mesurée	methode de detection	agent de Detection	Preconcentration	Volume déchantillon	Detection Limite	Temps de mesure	Reference
Iron(II) +dissolved iron	HPLC FAAS	ferrozine (FZ)	C18 colonne	50-250mL	0.1 nmol/kg	12mn	Zhuang et al., 1995
Fe(II)+Fe(III)	chromatographie ionique	4-(2-Pyridyl-azo)-resorcin		100µL	10µg/L		Hofmann et al., 1991
dissolved Iron Iron(II) Iron(III)	XRF + Mössbauer +INAA + EPMA AAS+IC	Ferrospectral II			5µg/L pour Iron(III) 10µg/L pour Iron(II)		Hoffmann et al., 1996
total Fe + total soluble Fe + Fe(II)/Fe(III)	FAAS Colorimetrie : cellule de 10cm	FZ		10ml	nM		Zhu et al., 1993
Fe(II) Fe(III)	Spectrometrie	1,10-phenanthrolium chloride					Zuo et al., 1995
Fe(II)	HPLC CE	FZ	C18 colonne	100-500mL	0.1nmol/L		Yi et al., 1992
Iron(II) iron(III) T-Fe	IC TXRF + GFAAS	Fe-spectroquant + acide ascorbique	GLT et Nucleosil10SA colonne	100µL			Hoffmann et al., 1997
Fe(II) Fe	spectrophotométrie : cellule de 5cm GFAAS	FZ	C18 colonne	50mL	5nM	1-5h conservées dans le noir avant analyse	Sedlak et al., 1997
Fe(II)	HPLC	FZ	C18 reversed colonne Zarbac phase	50µL	20nM		Arakaki et al., 1998
Fe(II) Fe(III)	FAAS colorimetrie :	FZ			10nM	stockés 24h dans le noir à 4°C	Kieber et al., 2001

	cellule de 10cm GFAAS					analyses 1 à 2 heures après cessation de l'évènement pluvieux	
Fe(II) Fe(III)	Spectrometrie	DPKBH	extraction liquide- liquide		4nM	>4mn	Pehkonen et al., 1992
Fe(II) total Fe	colorimetrie ICP-MS	FZ			cf Stookey	1h	Siefert et al., 1999
Fe(II)	colorimetrie : 5cm cell	FZ			20nM	10cm	Siefert et al, 1998
Fe Fe(II)	spectrophotometrie	FZ	DPKBH		4nM		Erel et al., 1993

Iron species determined	detection method	Detection reagent	Pre- concentration	Sample Volume	Limit Detection	measurement time	Reference
Iron(II)	Colorimetrie	PDT	Chloroform		25nM		Croot et al., 2000
Iron(II) Iron(III)	FIA UV SAA	2- Mercaptobenzi midazole	silica gel (MBI- SG)	500ml	0.15ppb	>5h	Bagheri et al., 2000
Fe(II) FeTot	Voltametrie colorimetrie : 1cm cell	FZ			0.3µM		Viollier et al., 2000
Fe(III)	Spectrophotmetrie		HBDAP	100ml	$1.23 \cdot 10^{-7}$ M	45mn	Kara et al., 2001
Fe(III) FeTot	Fluorescence	pyoverdin	sol-gel glass solid activ phases		3ppb	2mn	Pulido-Tofino et al., 2000
Fe(II)	colorimetrie :10c m cells (quartz)	FZ	C18 column	100ml	0.2nM	7mn	Miller et al., 1995
Fe(II)	Colorimetrie : 5cm cells	FZ			40nM		Sivan et al., 1997
Fe(II)	colorimetrie	FZ			34nM		Spokes et al.,

							1996
Fe(II)	colorimetrie	FZ	C18 column	40ml	0.1nM	20mn	Blain et al., 1995
Fe(II)	colorimetrie : cellule de 10cm	FZ	Acetic acid ammonia	10ml	μ M		Zhu et al., 1993
Fe(II)	colorimetrie : 10cm ; chromatography	FZ	C18 column	400ml	0.12nmol/kg	10mn	O'Sullivan et al., 1991
Fe(II)	colorimetrie	FZ	C18 Column	400ml 200ml	0.6nM 1.2nM		King et al., 1991
Fe _{labile}	Cathodic stripping voltametrie	1 nitroso-2-naphtol	Q-NH3		0.49nM	Temps de deposition: 240s	Witter et al., 2000
Fe(III)	electrode à goutte de Hg	10nitriso-2-dipyridyl		10ml	0.08nM Fe 0.09nM Fe(III)		Gledhill et al., 1995
Fe(II)	GFAAS	8-hydroxyquinoline	silica-gel résine	500-900ml	????	?????	Hong et al., 1986
Fe(II) Fe(III)	FIA-chemiluminescence				10nM		Pullin et al., 2001
Fe(II+III)	FIC	8 hydroxyquinoline	vinyl polymer gel		40pM	25mn	Bowie et al., 1998
Fe(II) FeTot	chemiluminescence		silver reductor colonne	270 μ l	2nmol/dm ³ 1nmol/dm ³		Saitoh et al., 1998
Fe(II)	chemiluminescence		200 μ l injection	5ml	0.06-0.15nM		O'Sullivan et

	ce		volume				al., 1995
Fe(III)	chemiluminescence	8-quinolone	chelating resin	20ml	0.05nM		Obata et al., 1993
Fe(II)	FIA-CL	brilliant sulfoflavin	colonne échangeuse de cation	4.4ml	0.45nM		Elrod et al., 1991
Fe(II) Fe(III)	detection opto-electrochimique	acide sulfosalicylique			5.µM Fe(II) 0.43µM Fe(III)		Haghighi et al., 1997
Fe(II)	FIA-CL	luminol	8-hydroxyquinoline resin		100pM		Powell et al., 1995

Annexe 4

Préparations des solutions :

Ferrozine 6.10^{-3} M : La solution est préparée en salle blanche : 0.62 g de ferrozine dans 200 ml d'eau Milli-Q acidifiée. On utilise une ferrozine purifiée fournie par le fabricant (sigma).

Hydroxylamine à 100 g/l : La solution est préparée en salle blanche : 10 g d'hydroxylamine Fluka dissous dans 100 ml d'eau Milli-Q acidifiée. L'hydroxylamine est un composé très réducteur qui est donc utilisé pour préparer les solutions de Fe(II) ainsi que les étalons. Pour la décontamination des résines on diluera 100 fois cette solution.

Solution de fer 100 ppb : On prépare tout d'abord une solution à 1g/l : 1 g de limaille de fer est attaqué par de l'HCl 30/100 en excès ; on complète avec de l'eau distillée jusqu'à 1L. On prélève 1ml de cette solution et on complète à 1L : on a ainsi une solution à 1ppm.

En fait :

Masse exacte pesée : 1.0167g

on obtient donc une solution à 1016.7ppm diluée 1000fois :1.0167ppm

En diluant 10 fois cette dernière , on a une solution de 100ppb.

j'ai mis exactement 25.1ml de 1.0167 ppm dans 251ml .

Nous obtenons ainsi une solution de concentration 0.10167ppm ; soit101.67ppb.

Chaque solution de fer préparée a été acidifiée à 1/100.

Préparation de la solution mère en Fe(II) de 100ppb et en Fe(III) de 1ppm :

On prépare tout d'abord 1 l d'une solution de Fe(II) à 10^{-3} M :

- on dissous 0.392 g de sel de Mohr ($\text{FeSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$) Normapur Prolabo dans une fiole de 1000 ml

- on ajoute 10 ml d'acide sulfurique 10 M en se plaçant sous une hotte et en disposant la fiole dans un cristalliseur rempli d'eau froide.

- on complète le volume avec de l'eau permutée

Le pH égal à 1 de cette solution permet de conserver les ions Fe^{2+} sous forme réduite. La solution est conservée au réfrigérateur.

On obtient en prélevant 1ml de cette solution mère que l'on complète à 558ml avec de l'eau Milli-Q une solution de 100ppb de Fe(II)

Une solution mère de Fe(III) ($M=55.8 \text{ g/mol}$) à 10 ppm a été préparée à partir de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M=270.3 \text{ g/mole}$).

Cette solution est alors à son tours, diluée 10 fois.

Sa concentration en fer est donc de 1ppm.

Annexe 5

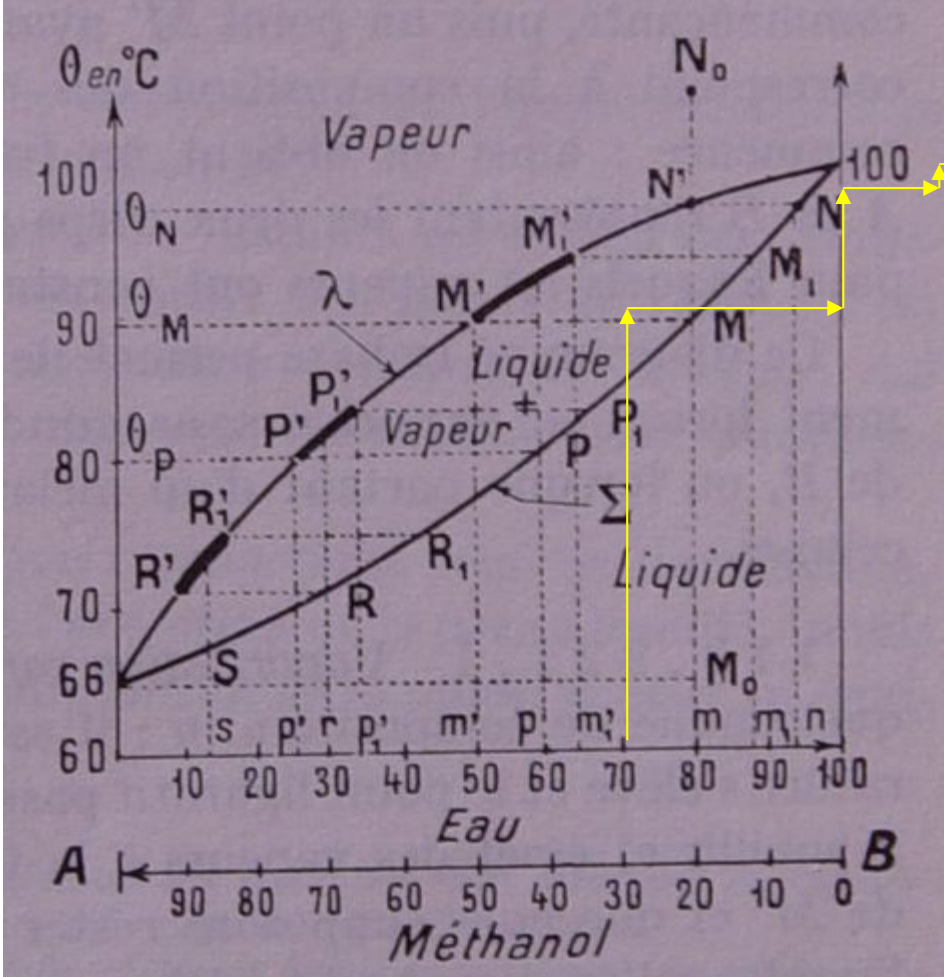


Figure 0-57 : Distillation d'un mélange liquide homogène méthanol-eau

Annexe 6 :

Minéralogie :

Pourtant selon les travaux de Pauling, la distance des liaisons Si-O est de 1.6 Å, or la somme du rayon de O²⁻ (1.40 Å) et de Si (+IV) (0.41 Å) est de 1.81 Å, la liaison Si-O est donc fortement covalente. En fait une hypothèse possible est la suivante : le diamètre de l'ion Al³⁺ (0.51Å) étant très proche de celui de Si (+IV) (0.42 Å), il peut se substituer au silicium dans les argiles, or les liaisons Al-O-Si sont plus faibles que les liaisons Si-O-Si. Bien que l'Al³⁺ soit l'ion le plus souvent rencontré comme substituant de l'ion Si⁴⁺, on peut également rencontrer du Fe³⁺, ou Ti⁴⁺. Cette substitution crée un déséquilibre de charges qui doit être compensé par des cations. C'est le diamètre de l'ion qui déterminera s'il peut se loger dans les cavités ; On peut alors trouver des ions alcalins et alcalino-terreux. Lors de dissolution le départ rapide des alcalins et alcalino-terreux, il va y avoir un appauvrissement de la couche en surface qui va déstabiliser le réseau et entraîner une libération de Al³⁺, l'étape plus lente sera l'attaque des liaisons Si-O-Si.

Annexe 7

Tableau 0-58 : Résumé des résultats :

Pour toutes les expériences sont données les vitesses de dissolution en mol/min., la solubilité et le rapport Fe(II)/Fe_{td}.

Résultats obtenu pour les expériences de dissolution de 20mg de Loess à différents pH :

Dmoy=21ml/min															
T=28°				loess T=18°				T=22,5°				T=18°			
loess		pH=2		C		pH=2,16		loess		C		pH=3,7		loess	
t	v	solubilité	Fe(II)/Fe	t	v	solubilité	Fe(II)/Fe	t	v	solubilité	Fe(II)/Fe	t	v	solubilité	Fe(II)/Fe
4,5	3,96E-09	0,01%		3,25	2,79E-09	0,01%	63,50%	2,8	3,94E-10	0,00%	29,94%	3,1	3,28E-10	0,01%	41,88%
5,5	5,79E-09	0,03%	45,36%	5,25	2,79E-09	0,03%	66,30%	7	3,94E-10	0,01%	66,40%	5,1	3,28E-10	0,01%	27,73%
8	2,34E-09	0,06%	47,96%	8,25	1,76E-09	0,05%	69,65%	9	2,17E-10	0,01%	62,20%	5,1	5,77E-10	0,01%	29,96%
10	2,81E-09	0,08%	52,27%	10,5	1,22E-09	0,07%	93,67%	9	1,87E-10	0,01%	36,83%	7,75	10	0,02%	24,22%
14,15	1,29E-09	0,11%	58,29%	10,5	8,88E-10	0,08%	87,79%	11	10	0,01%	0,01%	5	5,53E-10	0,03%	27,51%
15,75	1,33E-09	0,12%	73,46%	14	1,13E-09	0,09%	82,33%	15,75	nd	0,02%	nd	5	4,20E-10	0,03%	22,53%
18,75	1,63E-09	0,14%	62,62%	16,8	6,10E-10	0,10%	76,42%	18,25	10	0,02%	nd	5	3,05E-10	0,04%	22,81%
22	1,34E-09	0,16%	58,88%	19	8,27E-10	0,11%	76,42%	22,5	10	0,02%	nd	5	3,02E-10	0,04%	35,53%
25,1	1,52E-09	0,17%	62,96%	23	9,08E-10	0,12%	76,01%	26	nd	0,02%	nd	5	2,81E-10	0,05%	30,26%
30	1,54E-09	0,20%	75,59%	25,8	5,31E-10	0,13%	75,62%	30	11	0,03%	nd	31,5	2,29E-10	0,06%	14,58%
45	1,19E-09	0,28%	69,56%	30	7,47E-10	0,16%	72,34%	45	10	0,04%	nd	45	1,80E-10	0,07%	32,63%
60	1,09E-09	0,34%	77,66%	45,5	7,45E-10	0,20%	63,96%	55	10	0,06%	nd	60	1,69E-10	0,08%	39,19%
60	09	0,34%	77,66%	60	10	%	71,26%	88	10	%	%	75	10	%	%

Résultats obtenu pour les expériences de dissolution de 20mg de Vermiculite à différents pH :

Dmoy=19ml/min. pour les expériences sur la vermiculite																							
T=24.5°C			pH=2.01			T=24.5°C			pH=2.1			T=24.5°C			pH=3.7			T=22°C			pH=4.7		
t	v	solubilité	Fe(II)/Fe	t	v	solubilité	Fe(II)/Fe	t	v	solubilité	Fe(II)/Fe	t	v	solubilité	Fe(II)/Fe	t	v	solubilité	Fe(II)/Fe	t	v	solubilité	Fe(II)/Fe
5	4,52E-08	0,19%	99,61%	4,5	2,09E-08	0,06%	95,94%	2,08	1,01E-08	0,01%	94,19%	6,1	4,49E-10	0,02%		6,1	4,49E-10	0,02%		6,1	4,49E-10	0,02%	
7	4,52E-08	0,52%	99,75%	6	1,21E-08	0,15%	96,25%	7,1	1,01E-08	0,20%	96,80%	8,1	4,49E-10	0,02%		8,1	4,49E-10	0,02%		8,1	4,49E-10	0,02%	

	-08	%	%		08			25	08			6	-10	%
	2,96E	0,80	99,59		9,17E-			9,	4,07E-			10,	8,06E	0,02
9	-08	%	%	8	09	0,23%	96,40%	4	09	0,26%	92,41%	16	-10	%
	2,34E	0,99	100,0		9,04E-			14	3,12E-			12,	7,27E	0,03
11	-08	%	0%	10	09	0,29%	96,02%	,7	09	0,33%	83,64%	16	-10	%
	1,86E	1,14	99,99	13,	8,96E-			20	1,55E-			14,	8,01E	0,03
13	-08	%	%	5	09	0,41%	97,00%	,5	09	0,38%	74,49%	16	-10	%
	1,76E	1,67	99,88		8,57E-			22	1,60E-			16,	7,54E	0,04
21	-08	%	%	16	09	0,49%	98,41%	,7	09	0,39%	99,79%	16	-10	%
	2,22E	1,81	99,99		7,53E-			28	1,77E-			18,	1,04E	0,05
23	-08	%	%	22	09	0,66%	97,46%	,3	09	0,42%	99,88%	16	-09	%
	2,64E	1,99	100,0	25,	6,75E-			32	2,20E-			20,	9,65E	0,05
25	-08	%	0%	2	09	0,74%	98,15%	,3	09	0,45%	78,48%	16	-10	%
	2,37E	2,44	99,99	30,	7,07E-				3,51E-			25,	7,57E	0,07
30	-08	%	%	2	09	0,87%	97,60%	40	09	0,53%	83,21%	16	-10	%
	2,10E	3,25	99,98		4,56E-				4,09E-			30,	8,63E	0,08
40	-08	%	%	45	09	1,18%	97,78%	50	09	0,67%	89,31%	16	-10	%
	2,06E	4,01	100,0		2,71E-							45,	8,36E	0,13
50	-08	%	0%	60	09	1,38%	97,23%					25	-10	%
													4,98E	0,17
												60	-10	%

Résultats obtenu pour les expériences de dissolution de 20mg d'Hématite à différents pH :

Dmoy= 19ml/min.						
hématite T=26.2°C pH=2 H2SO4				T=26.2°C pH=4,7		
t	v	solubilité	Fe(II)/Fe	t	v	solubilité
2,5	2,92E-09	0,001%	61,68%	3	2,04E-10	0,000%
4,5	9,22E-10	0,003%	62,16%	5	2,04E-10	0,000%
6,75	1,40E-09	0,004%	62,18%	7	2,29E-10	0,000%
8,5	7,68E-10	0,005%	62,13%	9	3,17E-10	0,001%
11,5	1,03E-09	0,006%	62,13%	12	2,21E-10	0,001%
14,5	1,19E-09	0,007%	62,16%	14	2,81E-10	0,001%
16,5	7,94E-10	0,008%	54,44%	16,5	2,88E-10	0,001%
20	1,11E-09	0,010%	62,15%	19	3,20E-10	0,002%
26	7,23E-10	0,012%	63,71%	25	2,42E-10	0,002%
30	7,07E-10	0,013%	61,99%	30,25	2,13E-10	0,003%
45	7,91E-10	0,018%	63,76%	45	2,80E-10	0,004%
60	3,64E-10	0,022%	61,95%	60	3,34E-10	0,006%

Résultats obtenu pour les expériences de dissolution de 20mg de Goethite à différents pH :

Dmoy=19ml/min.		Goethite		T=29°C		pH=2		T=22°C		pH=2.7		T=22°C		pH=3.7H2SO4	
t	v	solubilité	Fe(II)/Fe	t	v	solubilité	Fe(II)/Fe	t	v	solubilité	Fe(II)/Fe	t	v	solubilité	Fe(II)/Fe
3	4,2406E-09	0,002%	80,05%	6	9,0025E-10	0,000%	63,24%	2,5	1,2382E-09	0,001%					
5	1,164E-09	0,004%	75,03%	8	9,0025E-10	0,001%	52,66%	4,5	1,2382E-09	0,002%					
7	1,1665E-09	0,005%	75,68%	10	1,9411E-09	0,002%	94,62%	6,75	5,5944E-11	0,003%					
9	1,0892E-09	0,006%	75,55%	12,25	5,7691E-10	0,004%	75,64%	8,5	3,8369E-10	0,003%					
10	9,6285E-10	0,007%	75,93%	15	7,1554E-10	0,004%	71,85%	11,5	1,1923E-10	0,003%					
13	1,1195E-09	0,008%	73,26%	17	9,241E-10	0,005%	69,11%	14,5	2,1804E-10	0,004%					
15	9,4551E-10	0,009%	77,69%	21	1,0383E-09	0,007%	61,96%	16,5	2,2738E-10	0,004%					
20	9,5232E-10	0,011%	67,55%	23,25	4,5118E-10	0,008%	84,00%	20	5,6666E-10	0,005%					
25	6,7961E-10	0,013%	79,53%	25,25	6,8867E-10	0,008%	85,93%	26	1,9248E-10	0,005%					
30	3,8621E-10	0,014%		31	8,6101E-10	0,010%	81,66%	30	3,8785E-10	0,005%					
45	1,3907E-09	0,020%	68,70%	45	5,9339E-10	0,015%	62,85%	45	6,7719E-10	0,009%					
60	1,2748E-09	0,029%	65,78%	60	1,0528E-09	0,020%	71,84%	60	3,6526E-10	0,012%					

Résultats d'ICP-AES : Les valeurs données sont des concentrations en ppb (µg/L) :

Vermiculite pH=2.01								
t en min	Na	Mg	Ca	Sr	Ba	Mn	Al	Cu
	589,592	285,213	317,933	407,771	230,424	260,569	396,152	324,754
4	178,58	1181,36	1468,34	8,08	164,23	2,76	28,04	nd
6	89,25	948,54	1082,44	5,77	110,57	2,76	24,98	nd
8	104,18	727,56	846,24	4,43	85,34	2,41	21,11	0,06
10	52,40	574,03	604,93	3,34	71,04	2,10	19,57	0,06
12	38,26	422,41	416,74	nd	58,89	1,70	14,93	0,13
15	28,33	366,44	317,82	1,99	57,31	1,60	13,77	0,03
19,5	56,67	454,81	375,76	2,30	57,04	1,94	36,50	0,10
22	32,71	402,78	317,38	2,05	56,46	1,93	27,68	nd
24	nd	361,01	264,94	1,81	54,06	1,77	24,69	0,01
26	22,19	329,62	217,45	1,60	52,71	1,70	26,85	nd
45,25	10,14	179,92	30,13	0,48	31,68	1,10	68,88	nd
Vermiculite pH=2.1								
t	Na	Mg	Ca	Sr	Ba	Mn	Al	Cu
3,75	94,43	1108,94	1532,55	6,88	157,45	2,29	10,88	1,87
5,5	59,15	820,15	1061,05	4,95	119,30	2,02	8,84	1,44
7,25	38,33	586,37	729,62	3,54	89,02	1,70	7,61	1,35
9	28,64	445,11	560,58	2,73	68,45	1,49	6,53	1,32
10,75	22,39	356,37	418,12	2,19	55,47	1,35	4,58	1,34
13	18,03	284,23	333,43	1,80	46,49	1,21	4,37	1,30
14,75	16,97	241,26	269,95	1,56	39,68	1,20	9,14	1,46
16,5	14,14	214,77	237,07	1,42	nd	1,05	3,75	1,64
18,25	12,69	214,15	227,63	1,39	35,44	1,09	3,07	1,28
20	11,57	199,19	207,99	1,30	32,71	1,08	3,27	1,46
21,75	10,97	182,34	185,82	1,21	30,41	1,03	2,86	1,31

23,25	9,87	171,30	171,53	1,15	28,84	1,02	3,03	1,31
25	9,19	163,40	160,62	1,10	27,69	1,02	2,93	1,28
31,75	34,33	173,28	260,71	1,22	27,26	1,14	5,27	1,45
43	18,08	3528,25	179,87	1,25	40,33	14,25	nd	1,45
60	1,98	96,32	14,37	0,37	3,26	0,72	60,10	1,24

Vermiculite pH=4.7

t en min.	Na	Mg	Ca	Sr	Ba	Mn	Al	Cu
	589,592	285,213	317,933	407,771	230,424	260,569	396,152	324,754
6,16	39,69	109,00	190,47	0,95	9,58	0,18	3,13	0,71
8,16	16,74	89,51	125,25	0,71	8,47	0,16	1,27	0,17
10,16	10,39	73,16	100,13	0,56	7,16	0,12	1,23	0,10
12,16	4,64	54,68	70,16	0,39	5,75	0,10	0,36	0,06
14,16	3,72	44,58	56,91	0,31	4,99	0,10	1,00	0,12
16,16	4,14	36,79	45,92	0,26	4,10	0,08	0,35	0,18
18,16	2,81	29,61	35,54	0,20	3,50	0,09	0,99	0,26
20,16	1,65	26,96	30,17	0,18	3,24	0,07	0,37	0,29
25,16	1,32	21,41	22,43	0,13	2,73	0,07	0,82	0,23
30,16	2,58	17,64	18,77	0,11	2,47	0,05	0,83	0,08
45,25	0,38	14,51	13,37	0,09	2,21	0,05	0,71	0,16
60	0,27	12,89	11,32	0,07	2,16	0,09	0,82	0,12

Loess

pH=2

t en min.	Na	Mg	Ca	Sr	Ba	Mn	Al	Cu
4	3506,98	526,48	2250,80	42,79	17,29	8,26	643,17	2,39
6	1062,93	234,23	825,57	18,81	13,58	5,22	439,86	1,78
7,75	474,06	133,84	405,02	10,36	11,44	3,76	326,50	1,62
9,5	233,21	88,40	219,70	6,38	10,63	3,08	270,27	1,54
11,25	115,99	57,89	120,63	3,94	9,07	2,37	208,95	1,50
13	67,42	46,03	78,99	2,88	8,47	2,15	187,19	1,43
14,75	40,44	36,99	53,63	2,18	7,67	1,93	163,43	1,36
16,5	28,51	32,12	45,09	1,82	7,06	1,79	147,71	1,38
18,25	20,45	28,48	32,88	1,54	6,49	1,66	133,80	1,35
20	17,17	27,21	29,34	1,41	6,33	1,65	127,76	1,34
21,75	14,07	24,74	25,19	1,26	5,88	1,52	117,34	1,35
24	10,60	21,61	20,03	1,09	5,09	1,37	100,23	1,30
26,25	9,31	19,38	17,81	0,97	4,48	1,26	87,34	1,32
28,5	8,49	20,63	16,02	0,91	4,24	1,24	82,89	1,30
31	7,54	18,20	14,52	0,87	3,91	1,19	77,49	1,27
43	6,58	13,06	8,33	0,63	2,54	0,97	52,98	1,28
60	3,51	12,14	5,85	0,53	1,77	0,91	37,75	1,20

Loess pH=2.16

t en min.	Na	Mg	Ca	Sr	Ba	Mn	Al	Cu
	589,592	285,213	422,673	407,771	230,424	257,61	396,152	324
5	2372,69	497,16	1737,78	40,74	24,47	9,11	799,29	1,27
7	660,17	201,80	566,91	15,70	18,64	5,15	508,80	0,66
9	222,36	99,27	214,92	6,58	13,52	3,17	327,20	0,22
11	92,14	61,08	98,31	3,43	10,48	2,36	238,34	0,32
15,75	45,09	45,07	56,61	2,08	8,55	1,96	189,76	0,28
18,25	24,57	35,99	36,45	1,39	6,93	1,70	152,33	0,17
22,5	16,81	28,86	29,33	0,97	5,32	1,37	116,51	0,10
26	9,16	25,71	18,50	0,74	4,46	1,25	100,78	0,00
30	7,00	21,35	13,56	0,52	3,19	1,04	74,53	0,09
45	5,48	19,41	11,12	0,43	2,58	0,94	63,28	0,10
55	2,76	14,67	5,02	0,24	1,40	0,71	39,66	0,04
88	1,11	9,11	1,85	0,09	0,41	0,43	18,84	0,04

Loess pH=4.7

t en min.	Na	Mg	Ca	Sr	Ba	Mn	Al	Cu
3,25			821,22	sat	5,04	3,09	5,96	0,13
5,25	689,02	127,44	419,75	8,95	5,51	2,46	4,08	0,80
8,25	122,97	39,40	76,69	2,42	3,82	1,23	nd	0,45
10,5	50,88	19,87	20,75	1,00	2,84	0,82	nd	0,34
14	17,27	16,20	15,00	0,65	3,48	0,82	nd	0,30
16,75	15,63	7,83	2,04	0,26	1,73	0,44	nd	0,48
	187,18	nd	nd	nd	nd		nd	0,15
23	6,90	8,54	nd	0,24	2,13	0,49	nd	0,18
25,75	6,67	6,82	nd	0,18	1,62	0,41	nd	0,52
30	21,52	5,20	nd	0,10	1,14	0,36	nd	0,37
45,5	nd	5,69	10,21	0,11	0,81	0,36	nd	0,90
60	8,14	3,98	nd	0,01	0,58	0,26	nd	0,18

Goethite pH=2

t en min.	Na	Mg	Ca	Sr	Ba	Mn	Al	Cu
4	17,68	6,61	44,03	1,00	Satur?	10,72	4,96	17,43
5,75	9,50	4,22	19,45	0,70	23,80	7,44	3,58	10,89
7,5	6,51	12,99	13,56	0,56	Satur?	5,19	7,01	7,17
9,25	5,02	4,77	10,60	0,48	11,10	3,68	3,34	4,67
11	3,61	1,74	7,39	0,43	8,42	2,77	1,63	3,34
12,75	2,74	1,41	4,94	0,40	6,92	2,24	1,55	2,55
14,25	2,66	1,27	4,32	0,38	6,13	1,96	1,44	2,34
16	2,06	1,17	3,45	0,37	5,38	1,71	1,16	2,13

17,75	2,13	10,01	3,28	0,36	4,91	1,54	4,83	1,97
19,5	2,25	1,06	2,47	0,36	4,41	1,39	1,74	1,85
21,25	1,64	0,89	1,15	0,34	3,81	1,18	1,28	1,68
23	1,30	0,76	0,42	0,33	3,55	1,09	1,05	1,62
24,75	1,42	3,27	0,73	0,33	3,50	1,05	1,82	1,58
26,5	1,48	0,70	0,57	0,33	3,22	0,98	0,86	1,55
30	1,91	0,85	1,15	0,33	2,69	0,79	1,80	1,46
45	2,10	8,55	4,09	0,34	2,67	0,75	5,11	1,46
60	1,19	2,70	0,44	0,32	2,19	0,67	2,37	1,41

Goethite pH=4,7

t en min.	Na	Mg	Ca	Sr	Ba	Mn	Al	Cu
	589,592	285,213	422,673	407,771	230,424	260,569	396,152	32
5	19,65	3,04	0,71	0,82	57,33	2,88	0,92	3,8
7	9,68	1,03	0,37	0,65	51,72	2,14	0,79	2,5
9	4,13	0,03	0,30	0,43	37,12	1,38	-0,02	1,6
11	1,97	-0,26	0,23	0,31	28,05	0,92	0,47	1,2
13	2,92	-0,41	0,23	0,24	23,54	0,66	0,79	1,4
15	0,36	-0,51	0,41	0,20	20,00	0,50	0,60	0,4
18	0,22	-0,60	0,24	0,17	17,01	0,38	0,13	0,7
20,75	0,34	-0,68	0,20	0,15	15,35	0,32	0,11	0,7
25	1,02	-0,64	0,19	0,13	13,26	0,25	0,12	-0,
30	-0,68	-0,65	0,18	0,10	11,86	0,23	-0,12	0,6
45	0,12	-0,58	0,35	0,08	8,46	0,17	0,88	0,5
60	-0,53	-0,70	0,04	0,06	7,06	0,14	0,39	0,0

Hématite pH=2

t en min.	Na	Mg	Ca	Sr	Ba	Mn	Al	Cu
2,75	5,32	5,51	45,41	0,39	0,50	1,56	5,36	1,74
4,5	2,93	2,90	36,96	0,36	0,41	1,28	5,29	1,38
6,25	1,90	1,65	9,41	0,32	0,36	0,98	3,57	1,35
7,75	1,12	1,08	4,47	0,30	0,30	0,84	2,42	1,26
10	1,10	1,02	6,24	0,31	0,36	0,77	3,77	1,27
11,75	1,17	0,83	4,54	0,30	0,33	0,72	2,07	1,26
13,5	1,35	0,91	3,14	0,30	0,31	0,71	2,00	1,26
15,25	1,12	0,74	0,80	0,30	0,28	0,69	2,06	1,26
16,75	0,98	0,76	3,69	0,30	0,33	0,67	1,99	1,27
18,25	1,00	0,85	4,98	0,30	0,32	0,66	1,89	1,26
20	0,99	0,82	3,52	0,30	0,35	0,63	1,52	1,24
21,75	0,96	0,79	3,69	0,30	0,32	0,64	1,60	1,25
23,5	1,08	0,73	2,93	0,30	0,31	0,61	1,48	1,26
25,25	0,98	2,07	0,63	0,30	0,30	0,60	1,70	1,26
30	0,92	0,66	0,01	0,30	0,31	0,57	1,61	1,25
45	0,95	0,64	1,35	0,30	0,28	0,57	1,56	1,24
60	0,96	0,66	0,28	0,29	0,24	0,55	1,17	1,25
90	0,92	3,01	0,67	0,30	0,27	0,52	2,42	1,25

Hématite pH=4,7

t en min.	Na	Mg	Ca	Sr	Ba	Mn	Al	Cu
	589,592	285,213	317,933	407,771	230,424	257,61	396,152	324,754
3	16,76	2,94	21,01	0,11	0,06	0,53	0,93	0,65
5	2,09	0,75	3,30	0,02	0,09	0,34	0,15	0,15
7	5,58	0,45	3,66	0,02	0,05	0,21	0,21	0,00
9	1,51	0,37	2,22	0,02	0,05	0,19	0,04	0,05

12	3,59	0,31	4,15	0,02	0,07	0,12	0,15	0,05
14	1,32	0,25	1,11	0,01	0,07	0,11	0,15	0,01
16,5	2,57	0,18	1,63	0,01	0,07	0,10	0,01	0,28
20	3,86	0,29	3,28	0,02	0,10	0,10	0,09	0,22
25	1,51	0,36	2,65	0,02	0,09	0,09	-0,03	0,09
30	0,17	0,08	0,69	0,00	0,08	0,08	-0,41	0,00
45	3,49	0,13	2,94	0,01	0,08	0,08	0,04	0,14
60	2,69	0,09	2,38	0,01	0,07	0,06	0,19	0,00

Annexe 8:

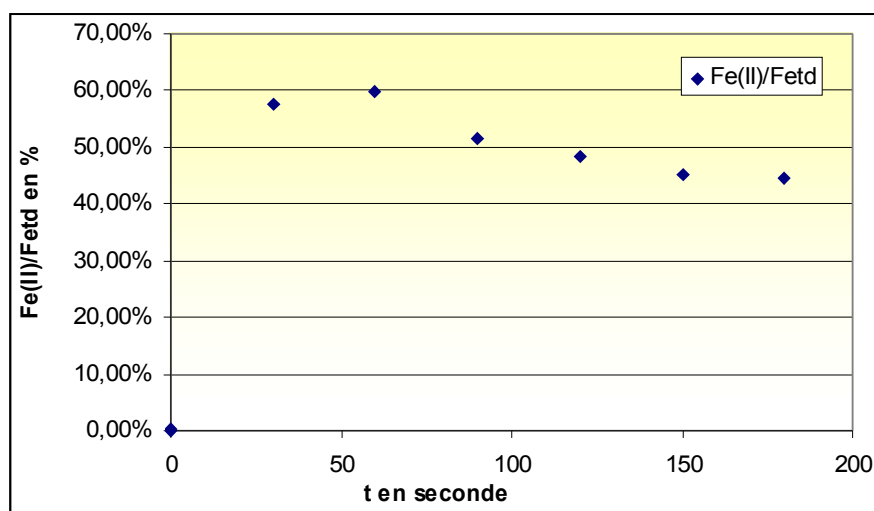
Modification de la spéciation en phase dissoute

Tableau 0-59 : Résultats des simulations

Résultats des expériences réalisées dans les conditions suivantes :

$[Fe_{td}]_i = [Fe(III)]_i = 4.10^{-7}M$, $[Cu_{td}]_i = [Cu(I)]_i = 2,75.10^{-8}M$, $[Mn_{td}]_i = [Mn(III)]_i = 2.10^{-7}M$. La concentration en oxygène dissous est prise égale à $3.10^{-4}M$, valeur typiquement rencontrée dans l'eau nuageuse.

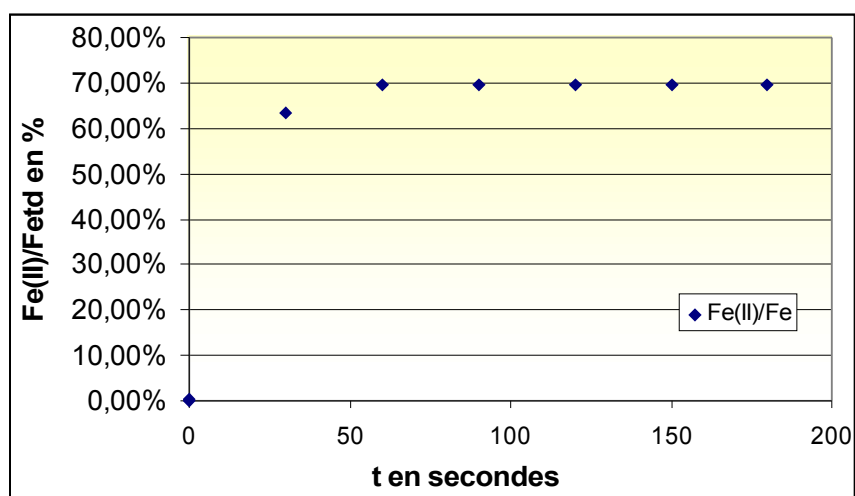
Temps en secondes	Fe2+	FeOH+	Fe3+	FeOH2+	Fe(II)/Fe _{td}
0	0	0	1,06E-09	0,0000004	0,00%
1,21E-03	1,34E-09	4,23E-17	2,09E-07	1,91E-07	0,33%
30	2,31E-07	7,60E-15	9,04E-08	7,26E-08	57,68%
60	2,39E-07	7,23E-15	8,73E-08	8,08E-08	59,76%
90	2,06E-07	7,05E-15	9,60E-08	8,87E-08	51,55%
120	1,94E-07	5,89E-15	1,10E-07	9,59E-08	48,42%
150	1,80E-07	5,62E-15	1,17E-07	1,10E-07	45,03%
180	1,78E-07	5,37E-15	1,19E-07	1,12E-07	44,47%



Résultats des expériences réalisées dans les conditions suivantes :

$[Fe_{td}]_i = [Fe(III)]_i = 4.10^{-7}M$, $[Cu_{td}]_i = [Cu(I)]_i = 2,75.10^{-8}M$, $[Mn_{td}]_i = [Mn(II)]_i = 2.10^{-7}M$. La concentration en oxygène dissous est prise égale à $3.10^{-4}M$, valeur typiquement rencontrée dans l'eau nuageuse.

Temps en secondes	Fe2+	FeOH+	Fe3+	FeOH2+	Fe(II)/Fe _{td}
0	0	0	1,06E-09	0,0000004	0,00%
1,21E-03	1,34E-09	4,23E-17	2,09E-07	1,91E-07	0,33%
30,00001	2,52E-07	7,71E-15	7,35E-08	7,07E-08	63,55%
60	2,78E-07	8,58E-15	6,29E-08	5,97E-08	69,41%
90	2,78E-07	8,58E-15	6,29E-08	5,97E-08	69,41%
120	2,78E-07	8,58E-15	6,29E-08	5,97E-08	69,41%
150	2,78E-07	8,58E-15	6,29E-08	5,97E-08	69,41%
180	2,78E-07	8,58E-15	6,29E-08	5,97E-08	69,41%



ANNEXE 9

DOSAGE DES SOLUTIONS.

☞ DOSAGE DE LA SOLUTION MERE EN EAU OXYGENEE

L'importance de H_2O_2 dans cette série d'expériences nous impose de connaître sa concentration le plus précisément possible.

H_2O_2 étant très sensible aux réactions avec les métaux ainsi qu'à la lumière, il est nécessaire de déterminer son titre lors de chaque utilisation.

PREPARATION DES SOLUTIONS NECESSAIRES AU DOSAGE DE H_2O_2 .

Pour ce dosage, différentes solutions ont due être préparées :

Une solution de I_2 à 0.05 M, faite a partir d'une solution étalon contenue dans une ampoule que l'on a complétée à 1L dans une fiole jaugée.

Une solution de KI, obtenue par dissolution de 33.202 g de KI dans 200 mL d'eau permutée.

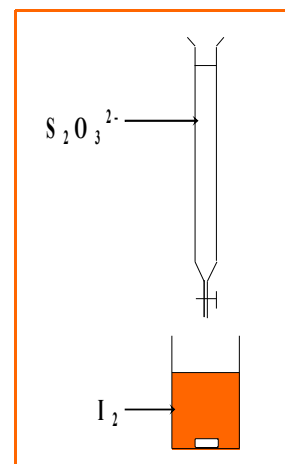
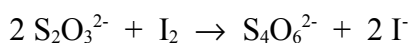
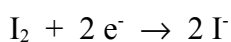
Une solution de H_2O_2 à 0.1 M dont on désire déterminer la concentration exacte. Pour réaliser cette solution on dispose déjà d'une solution à 30%, de masse molaire $M=34.01$ g/mol et pour laquelle 1L correspond à 1.11 kg. Sa concentration théorique est donc de 9.79 mol/L. Il faut donc prélever 10.21 mL de cette solution mère puis compléter à 1 L avec de l'eau Milli-Q de façon à obtenir notre solution de H_2O_2 à $9.79 \cdot 10^{-2}$ M.

Une solution de thiosulfate à 0.1 M, obtenue en diluant 24.817 g de thiosulfate de sodium ($M=248.17$ g) dans un litre d'eau permutée.

DOSAGE DE LA SOLUTION DE THIOSULFATE PAR LE DIODE.

Le thiosulfate, qui est un réactif susceptible d'évoluer, étant la solution utilisée pour le dosage de l'eau oxygénée, il est impératif de connaître sa concentration exacte, et donc de réaliser son dosage par I_2 .

Les équations de ce dosage sont les suivantes :



Soient C_i et V_i , les concentrations et volumes de l'espèce i .

Il vient donc pour la concentration du thiosulfate :

$$C_{\text{thiosulfate}} = (2 * C_{\text{diode}} * V_{\text{diode}}) / V_{\text{thiosulfate}}$$

Le volume moyen de thiosulfate versé est de 11.1 mL pour un volume de diode de 10.85 mL ce qui nous permet de déduire une concentration de $9.8 * 10^{-2}$ M pour la solution de thiosulfate.

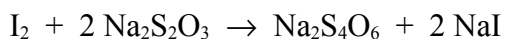
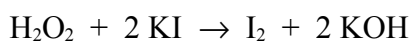
DOSAGE DE LA SOLUTION DE H_2O_2 PAR LE THIOSULFATE.

Pour réaliser ce dosage on prépare une solution contenant le mélange suivant :

- ☞ H_2O_2 à doser.
- ☞ Environ 10 gouttes de KI à 1 M.
- ☞ H_2SO_4 10%.

On fait ensuite chauffer ce mélange jusqu'à l'obtention d'une solution rouge-orangée que l'on peut maintenant doser par le thiosulfate dont la concentration a été prédéterminée.

Les équations de ce dosage sont les suivantes :

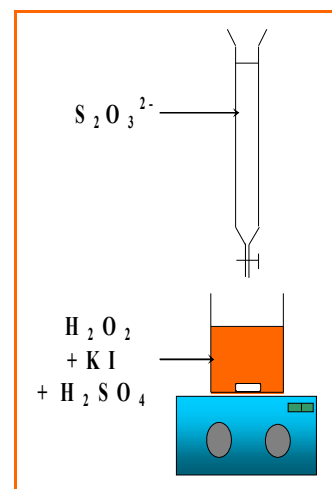


La concentration de H_2O_2 est donc donnée par :

$$C_{H_2O_2} = C_{\text{thiosulfate}} * V_{\text{thiosulfate}} / 2 V_{H_2O_2}$$

Pour un $V_{H_2O_2}$ de 11.68 mL le volume équivalent moyen de thiosulfate

versé est de 19.1 mL ce qui donne pour la solution de H_2O_2 , une concentration de $8.4 * 10^{-2}$ M.



PREPARATION DES SOLUTIONS DU DOSAGE DE H₂O₂.

☞ COMPOSITION

Solution	Composition	Concentration	Débit (mL/min)
Réactif de conditionnement ajusté à pH=5,5- 6	KHPhthalate EDTANa4 CH2O NaOH 1M	0.02 M 8.4*10-4 M 5*10-3 M VNaOH = 9 mL	0,16
Réactif fluorescence ajusté à pH=5,5- 6	de acide .p-hydroxyphenylacetic à 8 unités purpurogalin de peroxydase / mL de réactif NaOH 1M	0.085M 3*10-3M VNaOH = 38mL	0,16
soude		1 M	0,16

Tableau 0-60: Compositions des solutions utilisées lors de l'analyse de H₂O₂

Les réactifs sont préparés à partir des masses calculées ci-dessus. Après avoir introduit la quantité exacte dans une fiole de 250 mL, on complète avec de l'eau Milli-Q. En effet, le travail analytique sur H₂O₂ impose que toutes les solutions soient préparées avec de l'eau stérile et sans impureté ionique pour ne pas le décomposer. De plus, les flacons en verre de 250 mL ainsi que toute la verrerie utilisée ont dû subir un protocole de lavage très strict pour être ultra propre.

PREPARATION

	Concentration	M (g/mol)	Volume (mL)	Masse (g)
KHphtalate	0.02 M	204.2	250	1.0210
KHphtalate	0.085 M	204.2	250	4.3392
POPHA	$3 \cdot 10^{-3}$ M	152.1	250	0.1141
Peroxydase	8u/mL		250	$8.33 \cdot 10^{-3}$
EDTANa ₄	$8.4 \cdot 10^{-4}$ M	407.2	250	0.0855
CH ₂ O	$5 \cdot 10^{-3}$ M	30	250	0.0375
NaOH	1 M	40	1000	40.000

Tableau 0-61 : Masse nécessaire à la préparation des solutions.

PROPRIETE DES REACTIFS

Le réactif de conditionnement sans catalase:

L'Hydrogénophthalate de potassium (KHphtalate, $C_8H_5KO_4$) a pour fonction de tamponner la solution. On ajoute de la soude (NaOH 1M) en quantité nécessaire pour amener le pH de la solution à environ 6 ; ce qui correspond au domaine d'efficacité maximum pour les deux enzymes.

Pour éviter le contact prolongé de la solution avec l'extérieur et donc de minimiser les risques de contamination, il faut déterminer au préalable sur un autre échantillon la quantité exacte de soude à introduire afin d'être dans la bonne gamme de pH. Ainsi, pour 55.8 mL de solution, le volume de NaOH nécessaire est de 1.05 mL

L'Acide Ethylène Diamine Tétracétique (EDTANa₄) est utilisé pour ses propriétés complexantes; il a pour but de séquestrer les éventuelles particules métalliques qui pourraient interagir avec H_2O_2 et donc le dégrader.

Le Formaldéhyde (CH_2O), est introduit dans l'analyseur pour éliminer les interférences avec SO_2 . Il piège HSO_3^- pour former l'acide hydroxyméthylsulfonique ($HOCH_2-SO_3H$). En effet, la réaction entre H_2O_2 et le SO_2 (en faite avec le HSO_3^-) est très rapide. Cette interférence négative entraînera une diminution du signal et donc une sous-estimation de la quantité de H_2O_2 .

Réactif de fluorescence :

Le KHphtalate joue toujours son rôle de tampon.

L'acide p-hydrophenylacetic (POPHA) est le réactif de fluorescence utilisé pour former le dimère fluorescent selon la réaction (1)

La peroxydase est ajoutée à raison de 8 Unités de purpurogaline par mL de réactif. Celle-ci sert de catalyseur pour la réaction (1). Afin d'optimiser les réactions enzymatique, l'addition de NaOH 1M est nécessaire pour ajuster le pH à 6. Ce volume a préalablement été déterminé à 38 mL.

Cette solution ne peut guère être conservée plus d'une semaine au frais car la peroxydase se décompose sous l'action des bactéries.

PRESENTATION DU SYSTEME D ANALYSE DE H₂O₂.

Dans ce système, décrit sur la Figure 0-58, un mélange de réactifs nécessaires à l'analyse fluorimétrique est réalisé de manière automatique avec un débit contrôlé et fixé pour un rendement optimal.

☞ Description du dispositif d'automatisation

Le fonctionnement du dispositif de mélange est assuré par différents serpentins et connexions (Figure 0-58). Les serpentins utilisés, de type TECHNICON, sont en verre et les autres parties de l'analyseur sont reliées entre elles par des tubes souples en tygons ou en silicone. Une pompe péristaltique de type ISMATEC munie de tubes MANIFOLD est nécessaire pour introduire, à des débits fixes les solutions dans l'analyseur. Cette technique permet aux différents réactifs d'arriver dans un ordre bien précis respectant le protocole et d'être parfaitement mélangés. La voie de mesure, permettant de quantifier le dimère fluorescent, est relié au spectrofluorimètre. Celui-ci donne, par l'intermédiaire d'un voltmètre, la valeur du signal en mV proportionnel à l'intensité de fluorescence.

Les réactifs introduits dans ce système de mélange sont décrits plus en détail en Annexe 6.

☞ Cheminement des réactifs dans le TECHNICON (Figure 0-58)

*L'échantillon arrive en premier dans l'analyseur au point A, à une vitesse de 0,42 mL/min. Celui-ci est fragmenté par des bulles d'air, créées par la différence qu'il existe entre l'aspiration à l'intérieur de l'analyseur et les débits de refoulement vers l'extérieur.

*Au point B, il rencontre le réactif de conditionnement qui est introduit avec un débit de 0,16 mL/min. Ces deux solutions se mélangent et traversent, fractionnés par un train de bulles, un serpentin à cinq spires pendant 50 secondes, pour permettre que la réaction soit complète.

*Au point C, est introduit le réactif de fluorescence (0,16 mL/min) qui se mélange au reste en traversant un serpentin à deux spires pendant 20 secondes. Ce dernier permet d'augmenter le temps de contact entre les solutions, autrement dit à augmenter le rendement de la réaction.

La solution qui était jusqu'à présent tamponné à pH=6, contient désormais le dimère fluorescent.

* Celle-ci rentre en contact, au point D, avec une solution de NaOH 1M (0,16 mL/min) qui entraîne une augmentation du pH qui est nécessaire car la fluorescence du dimère reste à son maximum pour des pH > 10. La solution à analyser traverse ensuite un serpentin à deux spires (20 secondes) dont le rôle est identique au précédent.

* Au point E, la solution traverse un débulleur qui a la forme d'un tube en T. Celui-ci a pour fonction d'enlever les bulles introduites auparavant. Elles sont aspirées à la vitesse de 0,8 mL/min vers l'extérieur. Le reste de la solution continue son cheminement et arrive pour l'analyse dans le spectrofluorimètre à une vitesse de 0,8 mL /min.

Au final, entre l'instant où l'échantillon est initialement aspiré et son arrivée dans le spectrofluorimètre, il s'est écoulé 4 minutes.

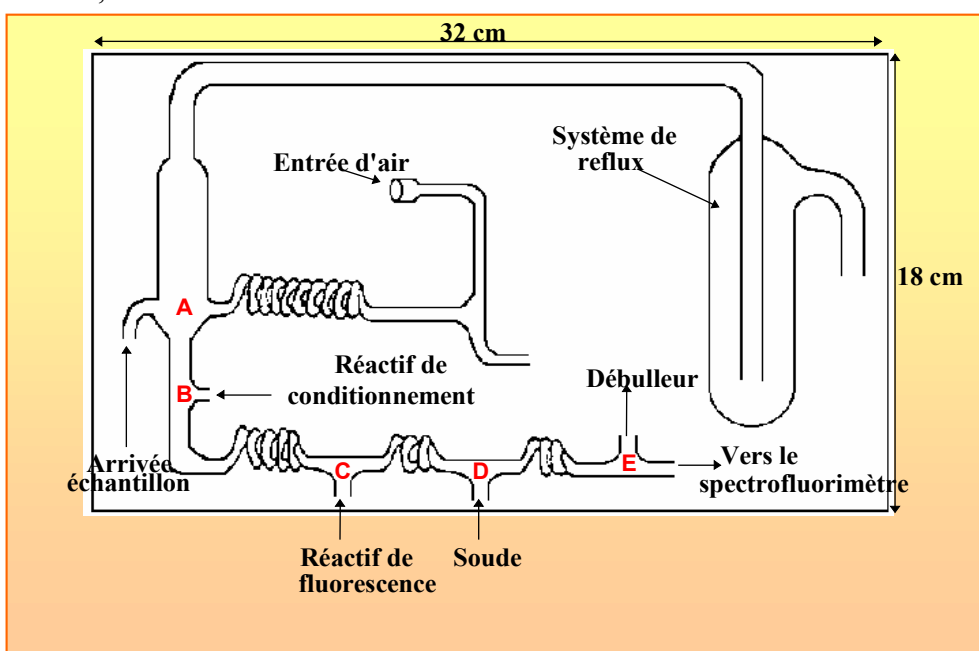


Figure 18 : Schéma d'une plaque d'analyse.

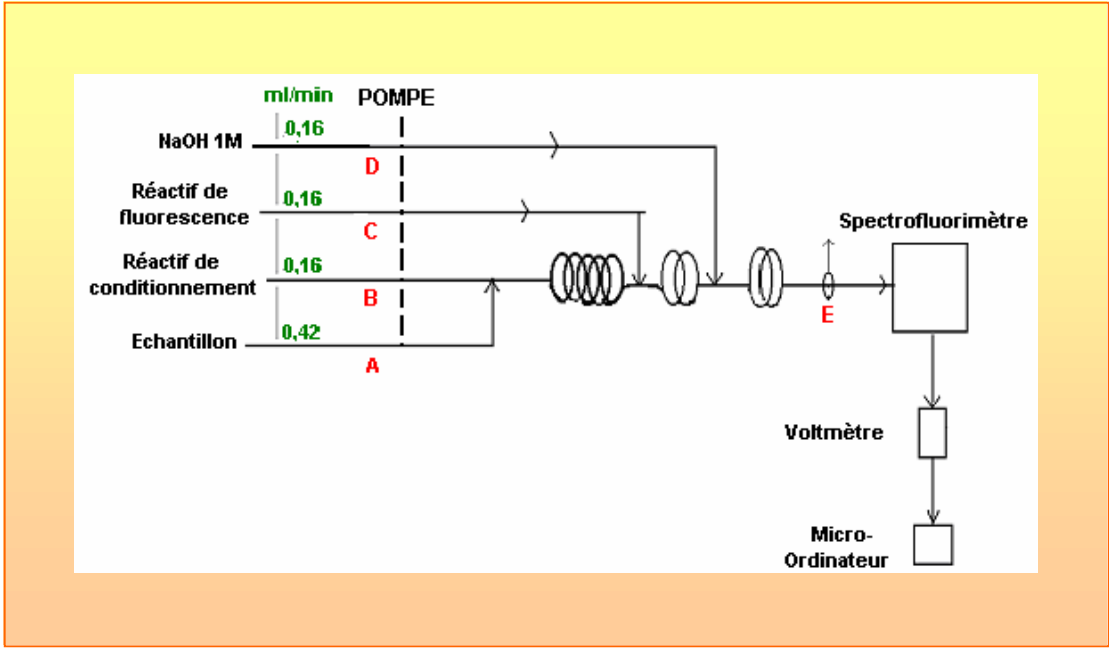


Figure 0-58 : Schéma simplifié de l'analyseur automatique d' H_2O_2

ANNEXE 10 :

Chromatographie :

Pour repérer et quantifier les différentes espèces présentes dans les échantillons il est nécessaire de réaliser auparavant une gamme d'étalonnage.

Cette gamme sera injectée dans le chromatographe chaque fois qu'une analyse sera effectuée pour que les conditions opératoires, et notamment la température, soient les mêmes pour les étalons et les échantillons.

On prépare donc trois solutions à chaque étude:

Un blanc d'analyse réalisé dans les mêmes conditions que les solutions étalons qui permet de quantifier les impuretés du matériel que l'on retrouvera dans tous les échantillons.

Une solution étalon de concentration 10 μM réalisée à partir des sels des différents anions à analyser.

Une solution étalon de concentration 5 μM réalisée par dilution de la solution précédente de concentration 10 μM .

Toutes ces solutions sont ensuite conservées dans des bouteilles de verre et maintenues au réfrigérateur jusqu'au moment de leur utilisation. Après mise à température ambiante, elles sont alors injectées dans le chromatographe qui nous donne les résultats sous forme de pics.

Si les étalons ont bien été préparés, les deux chromatogrammes obtenus doivent uniquement varier d'un coefficient 2 dans l'aire des pics, les différents temps de rétention restant inchangés par modification des concentrations (annexe 9).

Un logiciel permet ensuite de calculer l'aire des pics et une droite d'étalonnage peut ainsi être déterminée pour chaque ion ($\text{Aire} = f([\text{ion}])$). Une fois les solutions préparées il reste à créer un programme d'élution permettant de séparer convenablement et assez rapidement les anions. Ceci n'est pas possible en mode isocratique et il est donc nécessaire d'utiliser un gradient de concentration. Le programme finalement retenu permet de séparer tous les anions en 35 minutes. Il est présenté dans le tableau 2. Le débit de l'éluant est fixé à 1.5 mL/min lors de la programmation.

temps (min)	Bouteille 1		Bouteille 2		Bouteille 3	Bouteille 4	Concentration en soude (en mM)
	Eau (en %)	MilliQ (en %)	Eau (en %)	MilliQ (en %)	Soude 50 mM (en %)	Soude 5 mM (en %)	
0	0	95	0	0	5		0.25
0.1	0	95	0	0	5		0.25
1	0	95	0	0	5		0.25
10	0	95	0	0	5		0.25
15	0	90	0	0	10		0.5
17	0	90	10	0	0		5
21	0	84	16	0	0		8
31	0	55	45	0	0		22.5
34	0	55	45	0	0		22.5
35	95	0	0	0	5		0.25

TABLEAU: Programme d'élution utilisé pour la séparation des anions.

Le temps 0.1 correspond au début de l'injection de l'échantillon et le temps 1 correspond à la fin de cette injection.

Sur la Figure 1, on a représenté la variation de la concentration en soude durant ce programme.

Cette concentration reste faible pendant les 15 premières minutes pour obtenir une séparation convenable des anions organiques (acétates, propionates, formates). La concentration en soude augmente ensuite rapidement pour accélérer la sortie des anions fortement retenus par la colonne. Le programme se termine par un retour à la concentration de soude initiale pour ne pas laisser de soude trop concentrée dans la colonne et de façon à ce que la ligne de base retrouve son niveau d'origine.

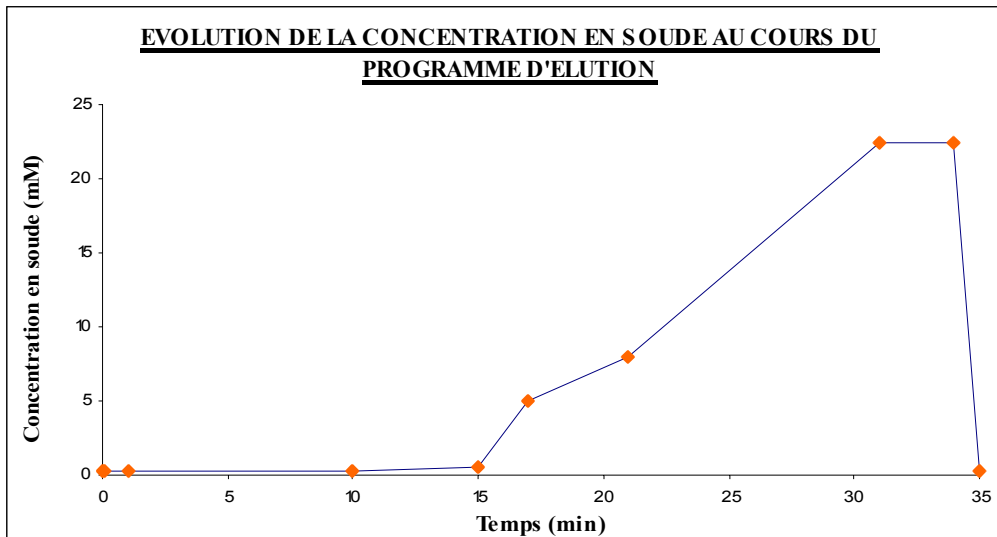


FIGURE X: Evolution de la concentration en soude durant le programme d'élution.

L'incertitude de l'appareil a été estimée à 7 % lors d'un précédent travail (Chebbi 1994).

Pour ce qui est de la limite de détection, qui correspond à l'aire minimale détectable, on recherche sur le chromatogramme d'un blanc le plus petit pic sortant du bruit de fond. L'aire de ce pic représente environ 0.003 Volt.s. La concentration minimale détectable d'un élément est alors obtenue en divisant cette aire par la pente de la droite d'étalonnage de cet élément.

	Pente	R ²
Fluorure	0.304	0.8432
Acétate	0.107	0.9569
Propionate	0.072	0.9308
Formate	0.1558	0.9998
Chlorure	0.1852	0.9936
Bromure	0.3141	0.9983
Nitrate	0.2632	0.9985
Carbonate	0.8802	0.8802
Sulfate	0.2607	0.9994

La chromatographie cationique ne diffère de la chromatographie anionique que par l'appareillage et le type d'éluant utilisés. Son principe est donc identique à celui énoncé pour la série anionique excepté que la séparation est maintenant réalisable en mode isocratique (concentration fixe de l'éluant).

Ces solutions furent tout d'abord stockées dans des bouteilles de verre mais lors de leur passage dans le chromatographe il est ressorti qu'en plus du pic correspondant au cation voulu, les pics

des cations composant le verre apparaissaient également. Les solutions ont donc été refaites en utilisant uniquement des ustensiles en plastique et le stockage se fit dans des bouteilles plastiques. De cette manière, il ne restait plus, sur le chromatographe, que le pic du cation mis en solution. Une fois les différents temps de rétention connus, deux solutions à 10 μ mol/L et à 5 μ mol/L contenant tous les cations ont été préparées de la même façon.

Temps (min)	Bouteille 1		Bouteille 2	
	Eau (en %)	MilliQ (en %)	H ₂ SO ₄ (en %)	50 mM (en %)
0	50		50	
0.1	50		50	
1	50		50	
20	50		50	

Programme d'élution utilisé pour séparer les cations.

Ce programme est beaucoup plus rapide que celui des anions puisqu'en 20 minutes tous les cations sont séparés.

Le débit de l'éluant est une autre différence entre la chromatographie anionique et cationique. Il est de 1 mL/min pour les cations alors que pour les anions un débit de 1.5 mL/min était nécessaire.

Il est intéressant de noter que les limites de détection des cations sont du même ordre de grandeur que pour les anions.

ANNEXE Articles :

Article 1 : Desboeufs et al., 2004

Article 2 : Losno, 1999

Article 3 : Sofikitis et al., 2003

Table des figures

FIGURE 0-1 : RÉSUMÉ DE LA CHIMIE NUAGEUSE.....	6
FIGURE 1-2: FER DISSOUS À PARTIR D'AÉROSOLS MINÉRAUX EN FONCTION DU PH DE LA PHASE AQUEUSE ALTÉRANTE (ZHUANG ET AL., 1992) ET --- COURBE RETRACÉE DANS LE CADRE DE CE TRAVAIL.....	17
FIGURE 1-3 : LNV CALCULÉ POUR LES DIFFÉRENTS PRÉLÈVEMENTS D'UNE RÉACTION DE DISSOLUTION À PH 4.7 EN MILIEU TAMPONNÉ DANS LE CAS DU FER POUR DES POUSSIÈRES COLLECTÉES EN ARIZONA. LES DROITES REPRÉSENTENT LES RÉGRESSIONS LINÉAIRES SUR LES POINTS CALCULÉS ET CARACTÉRISENT DONC L'ORDRE 1.....	20
FIGURE 1-4 : DÉTERMINATION DES VALEURS DE PHPZC DU LOESS DU CAP VERT À PARTIR DES COURBES DE LOG V EN FONCTION DU PH DANS LE CAS DE FE ET CU À DIFFÉRENTES SOLUBILITÉS (DESBOEUF, 2001).....	21
FIGURE 1-5: CYCLE DU FER.....	30
FIGURE 2-6: STRUCTURE DE LA FERROZINE.....	38
FIGURE 2-7 : SCHÉMA DU MONTAGE.....	39
FIGURE 2-8 : INFLUENCE DU PH ET DE LA FORCE IONIQUE ($PI = -\log(I)$) SUR LA RÉTENTION DE LA FERROZINE PAR LA RÉSINE.....	43
FIGURE 2-9 : INFLUENCE DE L'ACIDITÉ SUR LA STABILITÉ DU FE(II).....	44
FIGURE 2-10: EFFET DU PH SUR LA RÉTENTION DU FE(II) PAR LA RÉSINE CONDITIONNÉE.....	44
FIGURE 2-11 : INFLUENCE DES DÉBITS SUR L'EFFICACITÉ DU PROTOCOLE. 46	
FIGURE 2-12 : RÉSULTAT OBTENUS PAR ICP-AES.....	56
FIGURE 2-13 : DÉCONTAMINATION DES RÉSINES PAR UTILISATION CONJUGUÉE D'HYDROXYLAMINE ET DE FZ.....	62
FIGURE 3-14: DISPOSITIF GÉNÉRAL D'UNE EXPÉRIENCE DE DISSOLUTION EN CIRCUIT OUVERT.....	69
FIGURE 3-15 : STRUCTURE DE LA GOETHITE (FeOOH) ET DE GROUHITE (MnOOH).....	72
FIGURE 3-16 : STRUCTURE DE L'HÉMATITE.....	73
FIGURE 3-17 : STRUCTURE DE LA VERMICULITE.....	74

FIGURE 3-18 : SOLUBILITÉ AU BOUT DE 60 MINUTES POUR LES DIFFÉRENTES PHASES SOLIDES ÉTUDIÉES EN FONCTION DU PH DE LA SOLUTION ALTÉRANTE.....	79
FIGURE 3-19 : SOLUBILITÉ DU FER POUR NOS DIFFÉRENTS AÉROSOLS (PH=2).....	82
FIGURE 3-20 : VITESSE DE DISSOLUTION EN MOL/MIN POUR LES 4 PHASES SOLIDES ÉTUDIÉES À PH2.....	83
FIGURE 3-21 : CALCUL DU RAPPORT DE VITESSES DU FE(II) ET FETD ET FONCTION DU TEMPS POUR LES DIFFÉRENTES PHASES SOLIDES ÉTUDIÉES À PH2	84
FIGURE 3-22 : INFLUENCE DE LA NATURE DE LA PHASE SOLIDE SUR LE RAPPORT DES CONCENTRATIONS FE(II)/FETD EN FONCTION DU TEMPS.....	85
FIGURE 3-23 : INFLUENCE DU PH SUR LA SOLUBILITÉ DU FETD ET FE(II) LORS D'EXPÉRIENCES DE DISSOLUTION DE GOETHITE ET INFLUENCE DE LA DISSOLUTION SUR LE PH (PH EN SORTIE DE RÉACTEUR AU COURS D'EXPÉRIENCE DE DISSOLUTION DE GOETHITE POUR DIFFÉRENTS PH DE LA SOLUTION ALTÉRANTE).....	88
FIGURE 3-24 : PH EN SORTIE DE RÉACTEUR EN COURS D'EXPÉRIENCE DE DISSOLUTION POUR DIFFÉRENTES VALEURS DE PH DE LA SOLUTION ALTÉRANTE : CE TRAVAIL : PH=2 ET PH=3.7 LES AUTRES PH SONT CEUX MESURÉS PAR DESBOEUF (2001).....	90
FIGURE 3-25 : INFLUENCE DU PH SUR LOG V DE LA DISSOLUTION DU FER DANS LE CAS D'UN OXYHYDROXYDE COMME LA GOETHITE.....	91
FIGURE 3-26 : INFLUENCE DU PH SUR LOG V SUR LA DISSOLUTION DU FER DANS LE CAS D'UNE ARGILE COMME LA VERMICULITE.....	92
FIGURE 3-27 : SOLUBILITÉ DU FE(II) ET FE(III) AU BOUT DE 30 MINUTES EN FONCTION DU PH POUR LA VERMICULITE	93
FIGURE 3-28 : COMPARAISON DE LA SOLUBILITÉ TOTAL DU FER OBSERVÉE EXPÉRIMENTALEMENT À CELLE TROUVÉE THÉORIQUÉMENT.....	93
FIGURE 3-29 : INFLUENCE DU PH SUR LA SOLUBILITÉ DU FETD ET FE(II) LORS D'EXPÉRIENCES DE DISSOLUTION DE LOESS DU CAP VERT.....	95
FIGURE 3-30 : MESURE DU PHPZC POUR LE LOESS POUR UNE SOLUBILITÉ DE 0.01% ; AFIN DE RÉALISER CETTE COURBE J'AI UTILISÉ LES RÉSULTATS DE DESBOEUF (2001) AJOUTÉS AUX MIENS.....	96
FIGURE 3-31 : SOLUBILITÉ DU FE(II) ET DU FE(III) POUR LES LOESS.....	96

FIGURE 3-32 : COMPARAISON ENTRE LA SOLUBILITÉ EXPÉRIMENTALE MESURÉE ET CELLE CALCULÉE À PARTIR DE LA SOLUBILITÉ DU FE(II) ET DU FE(III).....	97
FIGURE 4-33 : LE RAPPORT DU SPECTRE DE LA LAMPE SUR LE SPECTRE SOLAIRE.....	102
FIGURE 4-34 : RÉACTEUR PHOTOCHEMIQUE HOMOGENE.....	102
FIGURE 4-35 : MESURE DE LA TEMPÉRATURE DE LA SOLUTION LORS D'EXPÉRIENCE DE PHOTOLYSE SANS ET AVEC SYSTÈME DE REFROIDISSEMENT.....	103
FIGURE 4-36 : : RÉSULTATS OBTENUS POUR LES 3 EXPÉRIENCES DE PHOTOLYSE DE H₂O₂.....	104
FIGURE 4-37 RÉACTION D'OXYDATION DE FE(II) AVEC H₂O₂.....	107
FIGURE 4-38 : RÉACTION DE RÉDUCTION DE FE(III) PAR H₂O₂.....	109
FIGURE 4-39 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN FE(II) ET FE(III) D'UNE SOLUTION DE FE(III) À 5.10⁻⁷M SOUMIS À LA LUMIÈRE AVEC COMPRAISON AVEC LE MODÈLE.....	110
FIGURE 4-40 : EXPÉRIENCE DE PHOTOLYSE DURANT 22 MINUTES D'UNE SOLUTION FE(III) + H₂O₂.....	111
FIGURE 5-41 : CARTE DU CENTRE DE LA FRANCE.....	115
FIGURE 5-42 : STATION DU PUY DE DÔME (LAMP).....	116
FIGURE 5-43 : IMPACTEUR EN TEFLON	116
FIGURE 5-44 : PLAQUE D'IMPACTION.....	116
FIGURE 5-45 : PHOTO DU SITE DE PRÉLÈVEMENT DE NEIGE.....	118
FIGURE 5-46 : INSTALLATION D'UNE HOTTE ET SYSTÈME DE SÉPARATION DU FE(II)/FE(III).....	119
FIGURE 5-47 : MESURES DE LA CONCENTRATION EN MM EN NITRATE, SULFATES ET AMMONIUM DANS MES ÉCHANTILLONS.....	122
FIGURE 5-48 : CALCULS DE LA PART MARINE DE POTASSIUM, MAGNÉSIUM, CALCIUM, SULFATE ET CHLORE (EN MM).....	123
FIGURE 5-49 : CALCUL DU RAPPORT [CL⁻]/[NA⁺] POUR CHAQUE ÉCHANTILLONS.....	123
FIGURE 5-50 : CONCENTRATION EN FETD, FE(II) ET FE(III) POUR CHAQUE ÉCHANTILLON.....	126

FIGURE 5-51 : FER TOTAL DISSOUS EN FONCTION DU FE(II) (♦) ET FE(III) DISSOUS (▲).....	127
FIGURE 5-52 : RELATION FE(II) ET FE(III) EN FONCTION DU PH.....	128
FIGURE 5-53 : VARIATION DU FE(II)/FETD EN FONCTION DU PH.....	129
FIGURE 5-54 : SYSTÈME DE MESURE DU H2O2.....	129
FIGURE 5-55 : VARIATION DU PEROXYDE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN FE(II).....	130
FIGURE 5-56 : VARIATION DE LA CONCENTRATION DU FE(II) EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN FE(III).....	131
FIGURE 0-57 : DISTILLATION D'UN MÉLANGE LIQUIDE HOMOGÈNE MÉTHANOL-EAU.....	161
FIGURE 0-58 : SCHÉMA SIMPLIFIÉ DE L'ANALYSEUR AUTOMATIQUE D'H2O2	182

Table des Tableaux :

TABLEAU 1-1 : MESURES DE FER EN PHASE AQUEUSE ATMOSPHERIQUE....	12
TABLEAU 1-2: MESURES DE SOLUBILITÉ DU FER TROUVÉES DANS LA LITTÉRATURE.....	12
TABLEAU 1-3 : FACTEURS ÉTUDIÉS INFLUENÇANT LA DISSOLUTION DU FER : LI :LIGAND ; S : SURFACE ; T DURÉE DE L'EXPÉRIENCE AVEC G :GOETHITE ; H : HÉMATITE ; F : FERRIHYDRITE ; L : LEPIDECROCITE ; B : BIOTITE ; M : MONTMORILLIONITE ; K : KAOLINITE ; A : ALBITE ; SA : SAHARIAN AÉROSOLS ; UA :URBAN AÉROSOL ; LCV : LOESS DU CAP VERT ; SUR FOND OMBRÉ LES EXPÉRIENCES RÉALISÉES AVEC DES AÉROSOLS ET/OU DES AÉROSOLS MODÈLES.....	15
TABLEAU 1-4: MESURES DE SOLUBILITÉ DU FER MESURÉES LORS D'EXPÉRIENCES EN LABORATOIRE.....	15
TABLEAU 1-5 : DÉPENDANCE DE LA SOLUBILITÉ DU FER AU PH DANS LES PRÉCIPITATIONS OU PAR EXPÉRIENCE DE DISSOLUTION, AVEC + SIGNIFIANT UNE FORTE SENSIBILITÉ AU PH ET -- UNE INSENSIBILITÉ AU PH.	18
TABLEAU 1-6 : EXEMPLES DE MESURES DE CONCENTRATION DE FER EN PHASE AQUEUSE DE JOUR ET DE NUIT.....	20
TABLEAU 1-7 : RÉACTIONS DE DISSOLUTION DE PHASES SOLIDES SUSCEPTIBLES DE LIBÉRER U FER EN PHASE AQUEUSE ATMOSPHERIQUE.	26
TABLEAU 1-8 : CONCENTRATION MAXIMUM DE FE(III) EN PHASE AQUEUSE POUR QU'IL N'Y AIT PAS DE PRÉCIPITATION SOUS FORME D'HYDROXYDES FERRIQUES AMORPHES.....	26
TABLEAU 1-9 : MESURE DE LA SPÉCIATION DU FER EN PHASE AQUEUSE ATMOSPHERIQUE.	29
TABLEAU 1-10 : RÉACTIONS DE COMPLEXATION DU FER EN PHASE AQUEUSE	31
TABLEAU 1-11 : RÉACTIONS DE PHOTOLYSES DU FE(III) ET DU PEROXYDE D'HYDROGÈNE, AINSI QUE LA RÉACTION DE FENTON.....	33
TABLEAU 2-12: MISE EN ÉVIDENCE DE LA MAUVAISE RÉTENTION DES ESPÈCES FE (II) PAR LA RÉSINE.....	45
TABLEAU 2-13: TEST DE RÉTENTION DES ESPÈCES FE (II) ET DES RENDEMENTS D'ÉLUTION.....	48
TABLEAU 2-14 : INTERFÉRENCE DES IONS DIVALENTS.....	51

TABLEAU 2-15 : INTERFÉRENCE DES MOLÉCULES ORGANIQUES ; 2 COMPLEXES DU PEUVENT SE FORMER EN PRÉSENCE D'OXALATE (NOTÉ 1ÈRE ET 2NDE).....	52
TABLEAU 2-16 : RÉSUMÉ DU PROTOCOLE DE LAVAGE DE TOUT LE MATÉRIEL UTILISÉ AU COURS DES EXPÉRIENCES DE LABORATOIRE ET DE TERRAIN AINSI QUE POUR LES ANALYSES. LE DÉCON® CORRESPOND À DU DÉCON®90 CONCENTRÉ (PROLABO) ET LES ACIDES CHLORHYDRIQUES CORRESPONDENT À DU HCL 36% R.P. NORMAPUR™ AR (PROLABO) ET HCL 30% NORMATOM™ ULTRAPUR (PROLABO).....	53
TABLEAU 2-17: RÉSULTATS AVEC EDTA.....	58
TABLEAU 2-18 : PASSAGE DES ÉCHANTILLONS EN MATRICE EAU-MÉTHANOL	58
TABLEAU 2-19: PARAMÈTRES D'ANALYSE EN ICP-AES EN MODE SIMULTANÉ QUELQUE SOIT LE TYPE DE NÉBULISEURS UTILISÉS.....	59
TABLEAU 2-20 : LIMITES DE DÉTECTION TROUVÉES POUR QUELQUES ÉLÉMENTS EN FONCTION DU TYPE DE NÉBULISEURS UTILISÉS.....	60
TABLEAU 2-21 : PROGRAMME THERMIQUE AVANT OPTIMISATION PAR LE SIMPLEX.....	61
TABLEAU 2-22 : PROGRAMME THERMIQUE APRÈS OPTIMISATION.....	62
TABLEAU 2-23 : COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS AVANT ET APRÈS OPTIMISATION.....	62
TABLEAU 2-24 : TABLEAU STATISTIQUE APRÈS LE TEST SUR SLRS 4.....	63
TABLEAU 2-25 : COMPARAISON ENTRE LA VALEUR TROUVÉE ET LA VALEUR CERTIFIÉE.....	63
TABLEAU 2-26 : ANALYSE DE LA SOLUTION DE RINÇAGE APRÈS SON PASSAGE DANS LA RÉSINE.....	64
TABLEAU 2-27 : ANALYSE DE LA SOLUTION DE RINÇAGE DE LA FERROZINE INTERSTITIELLE APRÈS SON PASSAGE DANS LA RÉSINE.....	65
TABLEAU 2-28 : ANALYSE DE L'ÉTALON 0 PPB APRÈS SON PASSAGE DANS LA RÉSINE.....	65
TABLEAU 2-29 : ANALYSE DE LA SOLUTION ÉLUANTE APRÈS SON PASSAGE DANS LA RÉSINE.....	66
TABLEAU 2-30: INFLUENCE DE LA MÉTHODE DE DÉCONTAMINATION SUR LA VALEUR DU BLANC DE MANIPULATION.....	67

TABLEAU 2-31: TEST DE REPRODUCTIBILITÉ DES BLANCS DE MANIPULATION	68
TABLEAU 2-32 : VÉRIFICATION DE LA DÉCONTAMINATION DES RÉSINES.....	70
TABLEAU 3-33 : VALEURS DE SURFACES SPÉCIFIQUES DE QUELQUES ARGILES, TROUVÉES DANS LA LITTÉRATURE AVEC PARMILLES CELLES DE LA VERMICULITE QUI NOUS INTÉRESSE PLUS PARTICULIÈREMENT.....	79
TABLEAU 3-34 : LA COLONNE NOTÉE « LITT. » CORRESPOND AUX VALEURS TROUVÉES PAR DIGESTION ACIDE PAR CHOPINET, LA COLONNE « FX » CORRESPOND AUX VALEURS PAR FLUORESCENCE X ET « HF » LES VALEURS OBTENUES PAR DIGESTION HNO₃/HF. LES VALEURS SONT EXPRIMÉES EN % MASSIQUE D'ÉLÉMENT.....	81
TABLEAU 3-35 : NOMBRE DE MOLES DE FE, SI, AL, CU, MN, MG PRÉSENTS DANS LES DIFFÉRENTES PHASES SOLIDE QUI SONT ÉTUDIÉES.....	82
TABLEAU 3-36 : INTERVALLES DE CONCENTRATION ET DE SOLUBILITÉ DU FER TOTAL DISSOUS MESURÉS AU COURS DE NOS EXPÉRIENCES DE DISSOLUTION POUR DIFFÉRENTS PH COMPRIS ENTRE 2 ET 4.7 ET POUR LES DIFFÉRENTES PHASES SOLIDES ÉTUDIÉES.....	83
TABLEAU 3-37 : CALCULS DU NOMBRE DE MOLES DISSOUTES AU COURS D'EXPÉRIENCE À PH≈2 POUR LES DIFFÉRENTES PHASES SOLIDES POUR 20MG AU BOUT DE 60 MIN.....	85
TABLEAU 3-38 : MESURES DE VITESSE MAXIMUM DE DISSOLUTION DU FE(II) ET DU FE(III).....	87
TABLEAU 3-39 : VARIABILITÉ DES CONCENTRATION, DE LA SOLUBILITÉ ET DU RAPPORT FE(II)/FETD SELON LE PH DE LA SOLUTION ALTÉRANTE.....	92
TABLEAU 3-40 : INFLUENCE DU PH SUR LA SOLUBILITÉ DU FE(II) ET DU FE(III) AU BOUT DE 60 MINUTES POUR LA GOETHITE.....	93
TABLEAU 3-41 : VARIATION DE LA VALEUR DU PH AU COURS DE NOS EXPÉRIENCES DE DISSOLUTION.....	94
TABLEAU 3-42 : INFLUENCE DU PH SUR LA SOLUBILITÉ DU FE(II) ET DU FE(III) AU BOUT DE 60 MINUTES POUR LA VERMICULITE.....	95
TABLEAU 3-43 : COMPARAISON DE LA SOLUBILITÉ MAXIMUM OBTENUE PAR MESURE EXPÉRIMENTALE ET CELLE OBTENUE PAR ADDITION DE SOLUBILITÉS DU FE(II) ET FE(III) APPELÉES STHÉO.....	97
TABLEAU 3-44 : CALCULS DES SOLUBILITÉS DE FE(II) ET FE(III) À PH 2.08 ET 4.7 À PARTIR DES 2 DROITES ; LE STHÉO DONNÉ DANS CE TABLEAU EST LA SOMME DE SFE(II) ET SFE(III).....	98

TABLEAU 3-45 : COMPARAISON DES VALEURS DE RAPPORTS DE SOLUBILITÉ DU FE(II) PAR RAPPORT AU FER TOTAL DISSOUS OBTENUES EXPÉRIMENTALEMENT ET CELLES CALCULÉES POUR LA VERMICULITE.....	99
TABLEAU 3-46 : INFLUENCE DU PH SUR LA SOLUBILITÉ DU FE(II) ET DU FE(III) AU BOUT DE 60 MINUTES POUR LE LOESS.....	100
TABLEAU 3-47 : COMPARAISON DE LA SOLUBILITÉ MAXIMUM OBTENUE EXPÉRIMENTALE ET CELLE OBTENUE PAR ADDITION DES SOLUBILITÉS DU FE(II) ET FE(III).....	102
TABLEAU 3-48 : SOLUBILITÉS DU FE(II), DU FE(III) ET DU FETD RECALCULÉES À PARTIR DES ÉQUATIONS DE DROITES POUR MES EXPÉRIENCES (AVEC FOND COLORÉ) ET CELLES RÉALISÉES PAR DESBOEUFS (2001).....	102
TABLEAU 3-49 : COMPARAISON DES VALEURS DE RAPPORT DE SOLUBILITÉ DU FE(II) PAR RAPPORT AU FER TOTAL DISSOUS OBTENUES EXPÉRIMENTALEMENT ET CELLES CALCULÉES POUR LE LOESS.....	103
TABLEAU 4-50 : CONSTANTE DE VITESSE D'OXYDATION DE FE(II) PAR H₂O₂	112
TABLEAU 4-51 : CONSTANTS DE VITESSE DE PHOTOLYSE DU FE(III)	115
TABLEAU 5-52 : MÉTHODES D'ANALYSE.....	125
TABLEAU 5-53 : COMPARAISON DES CONCENTRATIONS [NO₃-], [SO₄²⁻] ET [NH₄⁺] MOYENNES (EN MMOL/L) AVEC D'AUTRES ÉTUDES.....	127
TABLEAU 5-54 : MESURES DE SPÉCIATION DU FER : LES RÉSULTATS SONT DONNÉS EN MM.....	129
TABLEAU 5-55 : MESURE DU PH, FE, FE(II) ET FE(III) AINSI QUE DE FE(II)/FE	132
TABLEAU 5-56 : MESURE DE LA CONCENTRATION (EN M.) EN PEROXYDE D'HYDROGÈNE DANS LES ÉCHANTILLONS DE NEIGE ET L'ÉCHANTILLON DE NUAGE ET COMPARAISON AVEC LES CONCENTRATIONS (EN M.) DE FE(II) ET FE(III).....	134
TABLEAU 0-57 : MÉTHODE DE MESURE DU FER ET DE SA SPÉCIATION.....	158
TABLEAU 0-58 : RÉSUMÉ DES RÉSULTATS :	166
TABLEAU 0-59 : RÉSULTATS DES SIMULATIONS.....	173
TABLEAU 0-60: COMPOSITIONS DES SOLUTIONS UTILISÉES LORS DE L'ANALYSE DE H₂O₂.....	177
TABLEAU 0-61 : MASSE NÉCESSAIRE À LA PRÉPARATION DES SOLUTIONS.	178

