



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

Jean-Michel VELAY

Simulation expérimentale de la dissolution photochimique d'aérosols terrigènes dans le nuage



Soutenue le 16 Mai 2006 devant la commission d'examen composée de:

Gérard Sarazin
Michel Legrand
Cécile Guieu
Rémi Losno
Jean-Louis Colin



Président du Jury
Rapporteur
Rapporteur
Co-directeur de thèse
Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Après quasiment 6 années passées au laboratoire LISA, je voudrais remercier l'ensemble des personnes que j'ai eu le plaisir de découvrir et qui ont fait que ce séjour restera un très bon souvenir.

Je tiens à remercier tout d'abord l'ancien directeur du laboratoire, le Professeur F. Raulin, ainsi que son successeur, le Professeur J. M. Flaud pour m'avoir accueilli au LISA et donné la possibilité aujourd'hui d'écrire ces remerciements.

Un grand merci à Jean-Louis Colin, directeur officiel de cette thèse, qui m'a accueilli dans son équipe depuis le DEA et qui a toujours facilité l'accomplissement de ce travail. Merci également pour m'avoir écouté et conseillé durant ces dernières années.

Mes remerciements vont également à Rémi Losno, co-directeur de cette thèse, pour m'avoir donné les moyens de mener à bien ce travail. Je n'oublie pas non plus que c'est toi qui m'as permis d'intégrer ce formidable laboratoire à l'occasion d'un stage de maîtrise et qui m'a ensuite guidé vers le DEA puis vers cette thèse.

Je voudrais aussi associer à ces remerciements Karine Desboeufs, co-directrice de ce travail, qui n'a cessé de me soutenir depuis le DEA. Merci Karine pour ta disponibilité, ton assistance, ton écoute, tes conseils et ta gentillesse tout au long de ces années. Merci aussi pour les séances de TP très agréables à Marne la Vallée....

Mes sincères remerciements vont également aux membres du jury. Gérard Sarazin qui a accepté d'en être président, Cécile Guieu, et Michel Legrand, qui ont bien voulu prendre de leur temps pour être rapporteurs de ce travail.

J'associe également à ces remerciements, l'ensemble des personnes qui ont contribué au bon déroulement de ce travail. Merci en particulier à Annie Gaudichet, pour son soutien à l'équipe de Jean-François Doussin pour m'avoir permis d'utiliser leur atelier, à Jean Paul Quisefit pour son aide à la réalisation des perles et à Elisabeth Bon Nguyen pour toutes les séances d'ICP réalisées dans la bonne humeur. Un merci particulier à Tiziana pour m'avoir très gentiment encadré lors de mon arrivée au LISA, pour les discussions très agréables que nous avons eues et pour m'avoir donné l'envie de découvrir sa très belle île sicilienne

Un merci très spécial à tout les membres de l'équipe multiphase que je n'ai pas encore cité avec lesquels j'ai passé de très très bons moments. Merci donc dans le désordre à Sylvain (le bureau c'est pour bientôt), à Emilie (toujours souriante et de bonne humeur malgré ces nombreux déplacements touristiques professionnels, plus épuisants les uns que les autres), à François Dulac pour m'avoir consacré le peu de temps qui lui était disponible, à Alexandra (ex doctorante pour toutes les discussions pas très scientifiques), à Sébastien (Jeune père roi de la mousse) et à tout les étudiants très sympathiques qui se sont succédés: Carole, Fernanda, Séverine, Angélique, Katerina, Christophe, et tous les autres.

Un merci très sincère et très particulier aux personnes qui ont débuté en DEA à mes côtés, qui ont contribué à faire de ces années une des périodes les plus agréables de mes études et qui je le souhaite resteront de très bons amis. Merci donc à Benoît, le déménageur footballeur capoeiriste, pour sa gentillesse, sa disponibilité et les bons moments passés notamment à l'observatoire, à Nathalie, jeune maman aux sourires inépuisables, à Isabelle la canadienne d'adoption qu'il fallait simplement apprendre à connaître, à Mélanie l'exilée du LISA qui a partagé toutes les petites soirées organisées chez les uns ou chez les autres et à tous les autres (Rosa, Anne, Marion...)

J'associe à ces remerciements les futurs docteurs arrivés peu après au LISA et qui contribuent à rendre l'atmosphère au laboratoire (et en dehors) très agréable. Je pense ici à Eric et Laura (les blonds inséparables), à Marie (très gentille avè l'accent du soleil) à Julien (le plus ancien des jeunes sympas du labo), à Claire (une fille drôle et très surprenante), à Fred (Le basketteur "meetic" déjà docteur) et à tous les autres que j'ai pu oublier.

Je voudrais maintenant remercier tout particulièrement le docteur Fanny Lasry, pour tout les bons et les très bons moments que l'on a partagé. Je la remercie également pour son soutien, pour tous ses encouragements, et pour son inépuisable gentillesse (???). Fan, merci à toi pour m'avoir permis de m'asseoir à tes cotés un certain jour d'octobre 2001. Un grand merci finalement pour être beaucoup plus qu'une simple amie.

Mes pensées vont enfin vers ma famille et en particulier à mes parents que j'aime, ma petite sœur et son fameux caractère et mon petit frère avec "son trop beau vélo" que j'adore tout autant. Merci à vous pour votre amour, votre soutien et simplement pour être là quand il le faut.

Un dernier merci final à toutes les personnes qui m'ont fait l'honneur d'assister à ma soutenance (Majdi) et en particulier au fabuleux trio administratif. Merci Mireille, Isabelle et Annie pour votre gentillesse et pour votre bonne humeur. J'ai été le premier désolé de votre expatriation au 4^{ème}. Merci encore.

Table des matières

INTRODUCTION.	7
<hr/>	
CHAPITRE I.	
INTRODUCTION A LA DISSOLUTION DES PARTICULES EN PHASE AQUEUSE.	13
<hr/>	
I.1. LA SOLUBILITE DES PARTICULES ATMOSPHERIQUES	13
I.1.1. NOTIONS DE SOLUBILITE THERMODYNAMIQUE ET DE SOLUBILITE CINETIQUE	13
I.1.2. LES ETUDES DE SOLUBILITE DES AEROSOLS.	14
I.2. LA DISSOLUTION DES PARTICULES : PRINCIPES, FACTEURS ET MECANISMES.	19
I.2.1. PRINCIPES GENERAUX : DISSOLUTION CONTROLEE PAR LA DIFFUSION OU PAR LES REACTIONS DE SURFACE (EXTRAITS DE STUMM ET WOLLAST, 1990).	19
I.2.2. LA PHASE SOLIDE	25
I.2.2.1 La taille des particules	25
I.2.2.2 Composition chimique et minéralogique de l'aérosol.	26
I.2.3. LA PHASE AQUEUSE	32
I.2.3.1 Le pH: Mécanisme de protonation et de déprotonation	33
I.2.3.2 Les ligands : Mécanisme de complexation.	37
I.2.3.3 Réducteurs et oxydants : Dissolution réductrice/oxydante	40
I.2.3.4 Conclusion	44
I.3. LA PHOTOCHEMIE ATMOSPHERIQUE (TROPOSPHERIQUE)	45
I.3.1. LE SPECTRE SOLAIRE	45
I.3.2. CHIMIE ET PHOTOCHEMIE RADICALAIRE	46
I.3.3. PHOTOCHEMIE EN PHASE AQUEUSE : IMPACT SUR LES METAUX.	48
I.3.3.1 Eau atmosphérique	49
I.3.3.2 Eau de mer	49
I.3.4. DISSOLUTION PHOTOCHEMIQUE DES METAUX DE TRANSITION	50
I.3.4.1 Phases pures	50
I.3.4.2 Phases mélangées	56
I.3.5. PHOTOCHEMIE ET ENERGIE LUMINEUSE (LONGUEUR D'ONDE)	59
I.3.6. CONCLUSION	60
I.4. ELABORATION DU SCHEMA DE L'ETUDE	60
I.4.1. ORIENTATION DE L'ETUDE	60
I.4.2. CHOIX DES MOYENS D'ETUDE	61

CHAPITRE II.	
MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE.	63
<hr/>	
II.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL	63
II.1.1. LE REACTEUR PHOTOCHEMIE.	65
II.1.2. LE SYSTEME DE CIRCULATION DE LA PHASE AQUEUSE.	67
II.1.3. LA SOURCE DE LUMIERE	67
II.1.4. PROTOCOLE OPERATOIRE	68
II.2. LA CINETIQUE DE DISSOLUTION	69
II.2.1. VITESSE DE DISSOLUTION	69
II.2.2. VALIDATION EXPERIMENTALE DE LA FORMULE DE VITESSE DE DISSOLUTION	71
II.3. CALIBRATION DU FLUX ACTINIQUE DANS LA CELLULE : CONSTANTE DE PHOTOLYSE DE H₂O₂.	72
II.3.1. CONSTANTES DE PHOTOLYSE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE H ₂ O ₂ .	73
II.3.2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL	75
II.3.3. RESULTATS	77
II.4. LA PHASE AQUEUSE	79
II.4.1. PREPARATION DE LA SOLUTION ALTERANTE	79
II.4.2. ANALYSE PAR ICP-AES (SPECTROMETRIE D'EMISSION ATOMIQUE DE PLASMA D'ARGON A COUPLAGE INDUCTIF).	81
II.4.2.1 Principe de la technique.	81
II.4.2.2 Caractéristiques opératoires de l'ICP-AES	82
II.4.2.3 Etalonnage	84
II.4.2.4 Limites de détection	86
II.4.2.5 Incertitudes des analyses	86
II.4.2.6 Validation de la méthode d'ICP-AES	88
II.5. LA PHASE SOLIDE	90
II.5.1. CHOIX DE LA PHASE PARTICULAIRE	90
II.5.2. LOCALISATION ET PRELEVEMENTS DES SOLS	91
II.5.2.1 Localisation	91
II.5.2.2 Prélèvements	94
II.5.3. SEPARATION GRANULOMETRIQUE	94
II.5.4. ANALYSES DES SOLS	95
II.5.4.1 Analyses pédologiques classiques pour les sols du Niger, de Chine et de Tunisie (adapté de Lafon, 2004, thèse).	95
II.5.4.2 Composition minéralogique par diffraction des rayons X.	98
II.5.4.3 Composition élémentaire.	101

II.6. CONDITIONS EXPERIMENTALES	104
II.6.1. CONDITIONS OPERATOIRES GENERALES	104
II.6.2. CONDITIONS DE PROPETE	105
II.6.2.1 Protocole de lavage	105
II.6.3. CONDITIONS DE SATURATION	107
II.7. CONCLUSION	110
CHAPITRE III.	
ETUDE ET CARACTERISATION DES PROCESSUS DE DISSOLUTION	
PHOTOCHIMIQUE.	113
<hr/>	
III.1. RESULTATS ET VALIDATION.	113
III.1.1. LIMITES DE DETECTION EXPERIMENTALES	113
III.1.2. INCERTITUDES SUR LES RESULTATS	115
III.1.3. REPRODUCTIBILITE EXPERIMENTALE	118
III.1.4. INTERCALIBRATION DU SYSTEME	118
III.2. ETUDE DU PH.	120
III.2.1. VARIATIONS DE PH LORS DE LA DISSOLUTION DES QUATRE SOLS DANS LES CONDITIONS DE REFERENCE.	121
III.2.2. PH ET CAPACITE NEUTRALISANTE	122
III.2.3. DETERMINATION DE LA CAPACITE NEUTRALISANTE	124
III.2.4. INFLUENCE DU PH SUR LA DISSOLUTION	126
III.2.5. PH ET IRRADIATION.	129
III.2.6. BILAN PHMETRIQUE.	130
III.3. ETUDE DE LA DISSOLUTION.	131
III.3.1. DISSOLUTION DANS LES CONDITIONS DE REFERENCE.	131
III.3.2. DISSOLUTION ET IRRADIATION	133
III.3.2.1 Résultats	133
III.3.2.2 Bilan	135
III.3.3. SOLUBILITE CINETIQUE ET IRRADIATION	136
III.3.3.1 Définition de la solubilité cinétique	137
III.3.3.2 Etude de la solubilité cinétique dans les conditions de référence.	137
III.3.3.3 Etude de la solubilité cinétique avec irradiation.	140
III.4. EFFET DE L'IRRADIATION DE LA PHASE SOLIDE EXCLUSIVEMENT.	143
III.5. IMPACTS D'UNE IRRADIATION RETARDEE	143
III.6. ETUDE CINETIQUE	149
III.6.1. IRRADIATION ET ALTERATION	153
III.6.1.1 Le cas du manganèse dans la base du silicium.	153

III.6.1.2 Le cas du manganèse dans la base du manganèse.	154
III.6.2. CINETIQUES D'ORDRE 1	157
III.7. CONCLUSION	161
CHAPITRE IV.	
DISSOLUTION DES METAUX ET PHOTOCHEMIE RADICALAIRE : PREMIERES INVESTIGATIONS ET TENDANCES.	163
<hr/>	
IV.1. LE CAS DU FER	164
IV.2. CAS DU MANGANESE	170
IV.3. IMPACT DE LA PHOTOCHEMIE ET FLUX DE RADICAUX	173
IV.4. CONCLUSION	175
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	177
<hr/>	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	183
<hr/>	
ANNEXE I.	
INTERCOMPARAISON DES AVANCEMENTS DANS CE SYSTEME ET DANS LE PRECEDENT.	197
<hr/>	
ANNEXE II.	
REPRODUCTIBILITE EXPERIMENTALE	199
<hr/>	
ANNEXE III.	
DOSAGE DES SOLUTIONS DE PEROXYDE D'HYDROGENE.	201
<hr/>	
ETALONNAGE DE L'ANALYSEUR AUTOMATIQUE	208
ANNEXE IV.	
RESUME DES EXPERIENCES PHMETRIQUES	211
<hr/>	
ANNEXE V.	
RESUME DES EXPERIENCES DE DISSOLUTION: CONCENTRATIONS	215
<hr/>	

ANNEXE VI.	
EXPERIENCES DE DISSOLUTION: VITESSE, AVANCEMENT, SOLUBILITE	229

ANNEXE VII.	
VALEURS D'INITIALISATION DU MODELE NUMERIQUE.	253

LISTE DES FIGURES, TABLEAUX ET PHOTOGRAPHIES	255
---	------------

Introduction.

L'atmosphère terrestre, du grec « atmos » (vapeur) et « sphaira » (sphère), désigne la sphère de gaz qui enveloppe notre planète. Cependant l'atmosphère se trouve être un milieu dont la composition s'avère beaucoup plus complexe qu'elle n'y paraît à la lecture de cette définition étymologique très réductrice. Dans l'atmosphère se trouvent à la fois, des molécules gazeuses, des particules solides ainsi que des gouttelettes liquides, cet ensemble étant soumis à un flux de photons la moitié du temps. La coexistence de ces trois états fait de cette sphère un milieu hétérogène dans lequel se développe un très grand nombre d'interactions chimiques et photochimiques multiphasiques.

Parmi ces phases, la phase gazeuse étant de loin la phase majoritaire d'un point de vue quantitatif, c'est sur cette dernière que se sont concentrées la plupart des recherches atmosphériques. Cependant depuis quelques années les réactions de chimie hétérogène ont fait l'objet de travaux de plus en plus nombreux qui ont ainsi permis d'expliquer l'émergence de quelques grands phénomènes environnementaux tels que la disparition d'une partie de la couche d'ozone située au dessus de l'antarctique (Megie, 1989) ou encore l'acidification grandissante des précipitations (Calvert et al., 1985), inexplicables par la seule chimie homogène. Ces travaux ont ainsi montré que l'existence de ces deux grands problèmes environnementaux étaient la conséquence directe de la formation de nuages, qu'ils soient glacés dans le cas de la disparition de l'ozone stratosphérique polaire ou liquides dans le cas des précipitations.

Les nuages liquides sont composés d'une très grande quantité de microgouttelettes d'eau. La formation de ces gouttelettes par condensation homogène de la vapeur d'eau nécessiterait que l'air soit très largement sursaturé en humidité. Les gouttelettes d'eau sont plus facilement formées selon un processus de condensation hétérogène qui requiert la présence de particules solides préexistantes appelées noyaux de condensation. Dans l'atmosphère ce sont des particules solides d'aérosols plus couramment appelés CCN (Cloud Condensation Nuclei) qui jouent ce rôle. Ce terme CCN ne concerne cependant pas toutes les particules qui se retrouvent en suspension dans l'atmosphère. Plusieurs travaux (Hallberg et al., 1994 ; Svenningsson et al., 1994 ; Gieray et al., 1997) montrent en effet que selon la taille et l'hygroscopicité de la particule, sa capacité à condenser la vapeur d'eau sera très différente. Cette variabilité des propriétés physicochimiques des particules se répercute directement sur les propriétés des gouttes. Ainsi plus une masse d'air sera chargée en CCN, plus le nombre de gouttes sera important, et de la même manière, plus la taille de ces noyaux sera grande, plus le diamètre des gouttes formées sera important (Warneck, 1988 ; Flossman, 1998 ; Heintzenberg, 1998). C'est d'ailleurs la taille des gouttes qui va déterminer si elles vont

précipiter ou non sous l'effet de la pesanteur. Une fois la goutte formée, sa taille peut varier selon deux voies principales:

- En fonction des variations d'humidité relative de l'air environnant, les gouttes continuent de fixer ou de perdre de la vapeur d'eau. La condensation de vapeur d'eau ou l'évaporation d'eau liquide à la surface des gouttelettes, entraîne alors respectivement une augmentation ou une diminution de leur taille.

- Les gouttes peuvent également grossir par un phénomène dit de coalescence. Ce terme traduit la formation d'une goutte d'eau liquide unique par réunion de deux ou plusieurs gouttes plus petites qui entrent en collision. La coalescence amplifie considérablement la rapidité de grossissement des gouttes qui composent les précipitations, particulièrement là où des conditions favorables (hauteur de chute importante, présence de courants ascendants) maintiennent assez longtemps les particules d'eau au sein du nuage.

Heintzenberg [1998] a défini un diamètre critique de $200\mu\text{m}$ pour différencier une goutte de pluie d'une goutte nuageuse plus petite. En fonction de la taille des gouttes qui le composent, on estime généralement que seul un nuage sur sept sera précipitant.

Dans le cas où elle ne tombe pas jusqu'au sol ou à la surface de la mer, la goutte d'eau s'évapore en libérant dans l'atmosphère les espèces volatiles, les autres précipitant alors à la surface de la phase solide. Ainsi il a été établi qu'en moyenne, un noyau de condensation subissait une dizaine de cycles d'évapo-condensation avant d'être abattu par une pluie (Jung 1964 dans Warneck 1988). L'existence de ces cycles d'évapo-condensation entraîne une modification des propriétés de surface de l'aérosol ainsi qu'une modification de la composition gazeuse de l'atmosphère.

Lors de chacune des étapes de condensation, la fraction la plus soluble des CCN se dissout dans la goutte libérant au passage des éléments minéraux tels que les métaux de transition qui, en tant que catalyseurs photochimiques (Graedel, 1986) ont un rôle très important dans la chimie atmosphérique. Cette étape de dissolution est d'autant plus importante que c'est elle qui détermine la composition chimique initiale de la goutte et qu'elle représente par ailleurs la seule source de métaux en phase aqueuse atmosphérique, le mercure faisant exception. De plus, la goutte étant en contact direct et permanent avec la phase gazeuse atmosphérique environnante, cela permet à certains gaz d'être incorporés dans la goutte et de donner naissance à de nouveaux composés. C'est le cas, par exemple, de la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre qui, une fois dissout dans la goutte, en présence de métaux de transition

tels que le fer, le manganèse ou encore le cuivre (Warneck et al, 1996), se transforme en acide sulfurique responsable, entre autre, du dépérissement de certaines forêts (Brydges, 2000; Kohlmaier et al., 1986) et de l'acidification de lacs causant la disparition de certaines espèces de poissons (Beamish et al., 75; Beamish, 1976; Almer et al., 1978; Mohnen et al., 1986). Plusieurs études visant à préciser les mécanismes par lesquels sont transformées les espèces chimiques dans l'atmosphère, ont permis de mettre en évidence le rôle particulier des métaux de transition et de leurs complexes dans cette chimie en phase aqueuse (Hoffmann & Jacob, 1984; Graedel, et al., 1985; Weschler, et al., 1986; Martin, 1988; Zepp, et al., 1992; Erel, et al., 1993; Sedlak & Hoigné, 1993; Brandt & Van Eldik, 1995; Matthijsen, et al., 1995; Sedlak, et al., 1997; Walcek, et al., 1997). La connaissance et la compréhension des mécanismes mis en jeu lors des différentes interactions multiphasiques nuageuses sont primordiales pour mieux appréhender l'impact de la chimie hétérogène sur notre environnement et plus particulièrement sur l'atmosphère terrestre. Un résumé schématisé des différentes interactions multiphasiques qui se déroulent dans la goutte est présenté sur la figure 0-1.

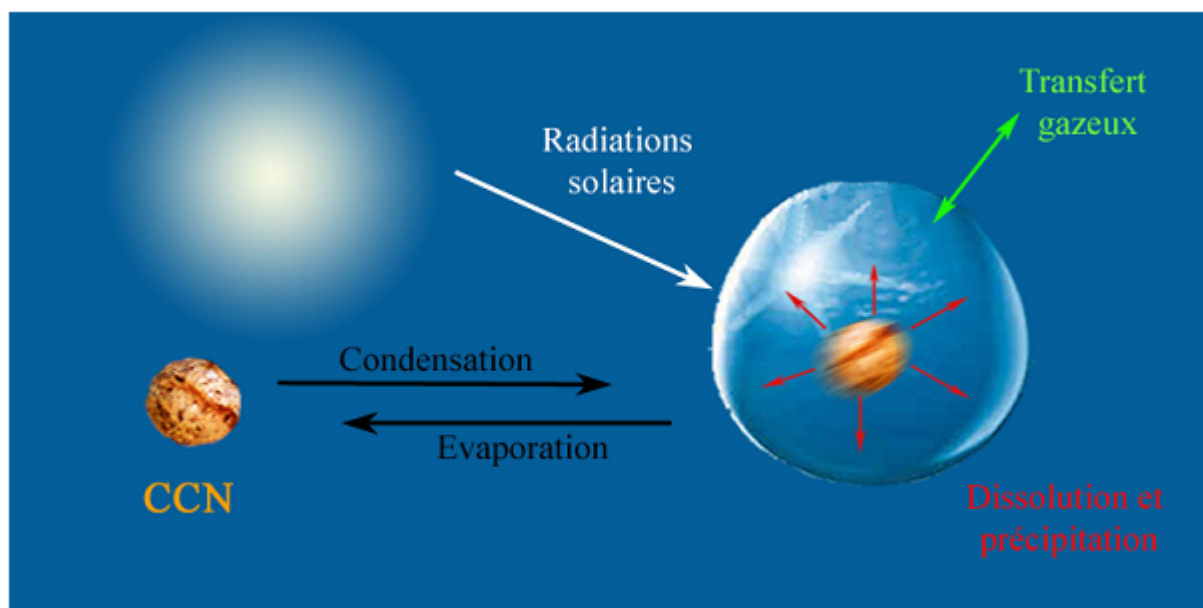


Figure 0-1: schéma des différentes interactions multiphasiques qui se déroulent dans la goutte d'eau nuageuse.

Par ailleurs, en plus de leur importance liée à la chimie dont ils sont le siège, les nuages interviennent également dans la régulation du bilan radiatif terrestre de par leurs propriétés microphysiques. L'illustration parfaite est le double rôle que tient la couverture nuageuse dans cet autre grand phénomène environnementale qu'est l'effet de serre (Götz et al., 1991). D'une part les nuages, en repoussant les radiations solaires incidentes de courtes longueurs d'onde, contribuent à augmenter l'albédo terrestre et donc à faire diminuer l'effet de serre, et

d'autre part, la couverture nuageuse, en absorbant et en rabattant vers le sol les rayons infra rouges émis par la Terre tend au contraire à amplifier ce phénomène.

La composition de l'eau nuageuse, en plus de son effet sur le bilan radiatif et son impact direct sur la chimie de l'atmosphère, a également des répercussions sur les cycles biogéochimiques terrestres via les retombées atmosphériques. Cet apport vers les milieux récepteurs est particulièrement important dans le cas des métaux de transitions puisque, outre le fait d'être d'excellents catalyseurs des réactions de chimie atmosphérique, ces éléments de transitions sont également connus pour être de très bons nutriments pour le phytoplancton marin. La disponibilité du fer et du manganèse est même souvent décrite comme facteur limitant pour la productivité primaire dans certaines régions océaniques (Martin et Fitzwater, 1988 et 1990 ; Martin et Gordon, 1988 ; Sunda et al., 1981 ; De Baar et al., 1999). Dans les zones océaniques où les remontées d'eau des profondeurs sont très faibles, le seul apport possible de métaux est le dépôt atmosphérique (Zhu et al., 1992). Dans la plupart des zones océaniques, les flux atmosphériques de dépôts humides (pluie et neige principalement) sont supérieurs aux flux de dépôts secs (Duce et al., 1991). La compréhension des processus gouvernant le transfert en phase aqueuse atmosphérique de ces métaux revêt donc une importance particulière car ceux-ci vont déterminer la part de l'apport de métaux en solution. Le dépôt sec lui-même va être influencé par les processus d'interaction nuage-particule dans la mesure où cette interaction va modifier la minéralogie et donc la solubilité des métaux présents en surface des particules d'aérosols.

Les réactions se produisant dans la phase aqueuse nuageuse sont donc très importantes pour la compréhension des phénomènes atmosphériques puisque la goutte joue un rôle prépondérant à la fois sur le bilan radiatif, sur la composition de l'atmosphère et également sur les cycles biogéochimiques terrestres.

Que l'on étudie la chimie atmosphérique ou la biologie marine, il s'avère finalement que l'étape primordiale pour comprendre les réactions qui se déroulent dans chacun de ces deux milieux correspond à la dissolution de l'aérosol dans la goutte nuageuse. Compte tenu de la position des nuages dans l'atmosphère, il est nécessaire de prendre en compte l'impact des radiations solaires dans ces processus, radiations qui peuvent avoir des conséquences sur la solubilité des éléments (Hang et al., 2004). En effet, des études ont montré que dans la partie supérieure du nuage, sous l'effet de la dispersion et de la diffusion des radiations par les gouttes, le flux actinique pouvait être 5 fois supérieur à celui obtenu par ciel clair (Madronich, 1987). Par conséquent, les vitesses de photodissociation vont elles aussi être accrues (Graedel & Weschler, 1981). Par ailleurs, il est également envisageable que l'accroissement du flux actinique influe sur l'état redox des espèces chimiques présentes dans la goutte, ce qui

pourrait alors avoir un effet sur la dissolution. Il est en effet connu par exemple que le fer (II) est beaucoup plus soluble que le fer (III).

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail a été de caractériser les processus de dissolution des aérosols dans la goutte d'eau nuageuse en insistant plus particulièrement sur le rôle joué par les radiations solaires. Après l'étude bibliographique de la dissolution qui va suivre, les moyens utilisés pour répondre à ces objectifs seront détaillés dans le second chapitre.

Chapitre I.

Introduction à la Dissolution des Particules en Phase Aqueuse.

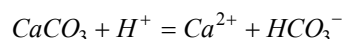
A l'heure actuelle, peu nombreux sont les travaux qui se sont intéressés aux processus de dissolution qui gouvernent le transfert de la phase solide vers la phase aqueuse au sein de la goutte d'eau atmosphérique. En revanche, il existe un certain nombre de travaux qui ont eu pour objet l'étude de la solubilité des particules, c'est-à-dire, la répartition des différents éléments entre les phases particulaires et dissoute une fois celles-ci mises en contact. Au cours de ce chapitre je vais donc détailler les différentes études réalisées sur la mise en solution des particules, en insistant au préalable sur ce terme de solubilité qui n'a pas la même signification selon le contexte de l'étude. Cette première synthèse bibliographique permettra ensuite d'aborder les différents facteurs impliqués dans la dissolution, facteurs qui seront décomposés en deux catégories. La première catégorie concernera les facteurs liés à la phase solide alors que la seconde traitera des paramètres liés à la phase aqueuse, paramètres dont dépendront directement les processus gouvernant la dissolution. Finalement la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'aspect photochimique de la dissolution.

Les différentes informations acquises au terme de ce premier chapitre nous permettront de définir l'approche expérimentale à utiliser pour mener à bien la suite de ce travail.

I.1. La solubilité des particules atmosphériques

I.1.1. Notions de solubilité thermodynamique et de solubilité cinétique

En chimie, de manière générale, c'est la notion de solubilité thermodynamique qui est utilisée. Cette solubilité caractérise la quantité maximale de phase solide que l'on peut dissoudre dans un milieu fermé donné. Lorsque cette quantité maximale est atteinte le système est alors arrivé à saturation et se trouve dans un état d'équilibre. Cet équilibre est symbolisé par une constante d'équilibre appelée dans ce cas, constante de solubilité. L'exemple du carbonate de calcium est présenté en réaction I-1.



Réaction I-1

Deux des principales caractéristiques de cette solubilité thermodynamique sont donc de ne pas dépendre de la quantité de phase solide introduite et de n'être définie que lorsque le système est à l'équilibre.

Dans le domaine particulier de la chimie atmosphérique, la diversité des minéraux composant les aérosols fait qu'il est quasiment impossible de savoir de quel minéral provient l'espèce qui se dissout. Dès lors, pour caractériser la répartition entre phase particulaire et phase dissoute dans un système en évolution, le choix de la solubilité thermodynamique n'est donc pas le plus judicieux. Dans les travaux abordant ce sujet, la notion de solubilité utilisée est associée cette fois aux termes de fraction soluble ou de fraction dissoute d'un élément par rapport à sa quantité présente initialement dans la phase solide. Un type différent de solubilité, qualifiée cette fois de « solubilité cinétique relative », a été utilisé pour répondre aux exigences particulières du milieu atmosphérique. Cette solubilité cinétique représentée par l'équation I-1, correspond, à un instant donné, au pourcentage d'un élément X présent dans la phase dissoute, avec X_{dissoute} la quantité de X dissoute à un instant t et X_{totale} la quantité totale de l'élément, qu'elle soit sous forme dissoute ou non dissoute.

$$\text{Solubilité cinétique de X au temps t} = \frac{X_{\text{dissoute}}}{X_{\text{totale}}}$$

Équation I-1

Ainsi, le suivi de la quantité X_{dissoute} au cours du temps permet maintenant de définir une solubilité cinétique pour l'élément X à tout moment de la dissolution.

I.1.2. Les études de solubilité des aérosols.

Le devenir des particules atmosphériques en solution a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux qui ont été menés à l'aide de simulations en laboratoire ou bien directement à partir de collectes de phases aqueuses atmosphériques. Du fait de l'importance des retombées atmosphériques sur les océans (cf Introduction), ces études ont été conduites aussi bien sur des eaux atmosphériques que sur des eaux marines. Le tableau I-1 résume les différentes expériences de solubilité des particules atmosphériques réalisées en laboratoire.

Références	Phases solides	Phase aqueuse	Durée	Paramètres étudiés
Lindberg et Harriss, 1983	aérosols ruraux	eau distillée, désionisée, acidifiée (HNO ₃)	2h	Taille des aérosols Saturation H ₂ O _{vap}
Williams et al. 1988	cendres volantes	eau désionisée et acidifiée (H ₂ SO ₄)	6 h	pH Eléments libérés Charge particulaire
Zhuang et al. 1992	aérosols urbains aérosols marins Loess chinois	eau acidifiée (H ₂ SO ₄)	3 h	pH Forme chimique Transport
Siefert et al., 1994	aérosols ambiants et issus de feu de biomasse	eau milliQ	1,5 h	Fer Oxydants Lumière
Siefert et al., 1996	aérosols ambiants	eau milliQ	1,5 h	pH, Lumière Matière organique
Spokes et al. 1994	aérosols sahariens aérosols urbains	eau milliQ acidifiée (HNO ₃) pH 2 & 5-6	cycle 24h	Cycle de pH Nature des aérosols
Spokes et al. 1996	aérosols sahariens aérosols urbains	eau milliQ acidifiée (HNO ₃) pH 2 & 5-6	cycle 24h	Cycle de pH Charge particulaire Lumière
Hoffmann, et al. 1997	aérosols urbains	eau milliQ	7h (noir)	Cinétique Forme chimique
Desboeufs et al., 2001 *	aérosol crustal aérosol urbain	eau milliQ acidifiée (H ₂ SO ₄)	2 h	pH Evapo-condensation
Desboeufs et al., 2003 *	aérosol crustal aérosol urbain	eau milliQ acidifiée (H ₂ SO ₄)	2 h	pH Evapo-condensation
Desboeufs et al., 2004 *	aérosol crustal aérosol urbain	eau milliQ acidifiée (H ₂ SO ₄) pH 4,7	2 h	Solubilité Cinétique
Maring et Duce, 1987 *	aérosols minéraux	eau de mer pluie artificielle (milliQ acidifiée par HNO ₃)	0.6 à 60 h	Matière Organique Temps d'exposition Mode de dépôt
Statham et Chester, 1988	aérosols sahariens	pluie artificielle (H ₂ SO ₄) eau de mer filtrée	~20h	Cinétique pH
Zhu et al. 1992	hématite hydroxyde de fer goethite	pluie artificielle (H ₂ SO ₄ et HNO ₃) eau de mer artificielle acidifiée	-	Forme chimique pH Force ionique
Moore et al. 1984	aérosols côtiers	eau de mer filtrée	2 h	pH
Zhuang et al., 1992	aérosol marin aérosol urbain loess Chinois	eau acidifiée pH 0,0-5,6	-	Mécanisme Transport Lumière
Zhu et al. 1992	aérosols crustaux (séjour zone maritime)	solution NaCl (1M) acidifiée à pH 1 (HCl)	5 min.	pH, Lumière Anions (in)organiques
Chester, et al. 1993	aérosols urbains aérosols crustaux aérosols "mixtes"	eau de mer	1 h	Spéciation (solide) Nature de l'aérosol
Guieu et Thomas, 1996	sols Sahariens	eau de mer eau de pluie	10 min.	Charge particulaire Transport
Zhu et al. 1997	aérosols crustaux (séjour zone maritime)	solution NaCl (1M) acidifiée à pH 1 (HCl)	5 min.	Lumière Charge particulaire
Guerzoni et al., 1999	aérosols prélevés en Sardaigne	eau milliQ pH 5-5,5	1 h	Composition, taille Quantité dissoute
Bonnet et Guieu, 2004	sol saharien particules urbaines	eau de mer	24h et 7 jours	Dissolution du fer Processus
Hsu et al., 2005	aérosols marins aérosols côtiers	eau de mer (pH 8,3)	De 0,5 à 24 h	Cinétique Solubilité

Tableau I-1: Simulations de la solubilisation des particules atmosphériques en laboratoire. (*correspond aux expériences réalisées en système ouvert).

Un des principaux avantages de la simulation en laboratoire est, outre la répétabilité, la possibilité pour l'expérimentateur de pouvoir suivre l'évolution du paramètre étudié au cours de la dissolution et de fixer ses propres conditions expérimentales. Le tableau I-1 montre une très grande diversité du point de vue des facteurs étudiés (pH, transport, lumière, solubilité...), des phases solides étudiées (loess, aérosol urbain, crustal, issu de feux de biomasses...) ou encore de la composition des phases aqueuses (type d'acide utilisé dans les eaux artificielles, eaux de mer, ...). Que ce soit dans les gouttes d'eau nuageuses ou de pluie ou dans l'eau de mer, la grande majorité des travaux a été réalisée en système fermé, considérant ainsi que la phase aqueuse n'est pas renouvelée. Ce type de système clos, qui autorise en fonction de la durée des expériences certaines espèces dissoutes à précipiter, empêche donc de faire la distinction entre les processus de dissolution et de précipitation. Par contre, les études menées en système ouvert (signalées par un * dans le tableau I-1) avec renouvellement permanent de la solution aqueuse, permettent d'isoler la dissolution, le système se trouvant continuellement sous saturé par rapport à l'équilibre.

Les expériences de laboratoire permettent de suivre les processus qui ont lieu durant la dissolution des aérosols.

En parallèle à ces études de laboratoire, des collectes de différents types de phases aqueuses atmosphériques ont été réalisées. Le détail de ces travaux est présenté dans le tableau I-2.

Références	Type d'eau	Collecte	Type de site	Paramètres étudiés
Tanaka et al. 1981	pluie	collecte totale et filtration à 0.4 µm	rural	- Nature de la phase solide
Lindberg, 1982	pluie	dépôt total filtration	rural (forêt)	- Météorologie - Caractéristiques des pluies
Gatz, et al. 1984	pluie	- dépôt sec, humide et total - filtration	urbain	- Quantité d'argile - Masse totale insoluble - pH
Prospero et al. 1987	pluie	collecte totale + filtration	côtier	- pH - Nature des minéraux
Losno et al. 1988	pluie	collecte totale et filtration à 0.4µm	côtier	- pH
Lim & Jickells 1990	pluie	filtration en direct à 0.2 µm ou fraction totale acidifiée (0.4% v/v HNO ₃)	maritime Atlantique	- pH
Colin et al. 1990	pluie neige	collecte totale filtrée en fin de pluie	-rural -maritime	- Origines des aérosols - pH
Jickells et al. 1992	neige	neige récemment tombée filtration à 0.45µm	montagneux	- Origines des aérosols - Chimie des éléments - Chimie des neiges
Losno et al. 1993	pluie neige	cf Jickells et al, 1992 et Colin et al, 1990	marin rural	- pH - Nature des minéraux
Millet et al. 1995	brouillard	collecte totale par impaction et filtration	urbain	- Taille des gouttes - pH - Nature des particules
Gieray et al. 1997	nuages aérosols interstitiels	- filtration à 0.4µm	montagneux	- Taille des particules - Composition particulaire - Transport
Ebert & Baechman, 1998	pluie	- collecte dans de l'azote liquide - séparation granulométrique - centrifugation	urbain montagneux	- Taille des gouttes - Composition chimique

Tableau I-2: Ensemble des travaux menés par collecte d'eaux atmosphériques

Comme pour les simulations en laboratoire, les phases aqueuses collectées (tableau I-2) présentent une très grande diversité tant du point de vue de la nature de la phase aqueuse (nuage, pluie, brouillard, neige) que du type de site de prélèvement (urbain, rural, montagnard ...). Dans ces études de terrain, comme pour les études de laboratoire, la filtration de l'échantillon collecté est un paramètre clé pour définir la solubilité, le filtre servant à distinguer la fraction soluble de la phase particulaire. La porosité des filtres variant entre 0,2 et 0,45 µm selon les études et le moment où cette filtration est réalisée (en ligne directement après la collecte, ou bien plusieurs heures plus tard avant l'analyse permettant ainsi aux différentes phases de continuer à interagir) donneront lieu à des valeurs de solubilité ne représentant pas la même notion.

Les différents travaux présentés ici, qu'ils aient été réalisés en laboratoire à l'aide de simulations ou bien qu'ils résultent de collectes de phases aqueuses atmosphériques, présentent dans tout les cas, des conditions d'étude très diverses. Cette diversité a pour principale conséquence d'engendrer des valeurs de solubilité également très variables. Le tableau I-3 résume les valeurs de solubilité correspondant aux différents travaux menés sur le terrain et en laboratoire.

Elément	Solubilité (%)	Référence	Elément	Solubilité (%)	Référence
Al	20 - 26	Colin et al., 1990	K	87.2 - 92.3	Colin et al., 1990
	0.1 - 71	Jickells et al., 1992		20 - 90	Laj et al., 1997
	0.3 - 42	Lim et Jickells, 1990		25	Hoffmann et al., 1997
	4 - 62	Lim et al., 1994	Mg	30 - 93	Millet et al., 1995
	0.3 - 32	Losno et al., 1993		20	Hoffmann et al., 1997
	8 - 32	Millet et al., 1995		0.27 - 10.86	Williams et al., 1988
	0.5 - 48	Prospero et al., 1987	Mn	15 - 100	Jickells et al., 1992
	1 - 23	Chester et al., 1993		15 - 100	Millet et al., 1995
	5 - 15	Maring et Duce, 1987		20 - 52	Chester et al., 1993
0.6 - 27	Spokes et al., 1994	20		Hoffmann et al., 1997	
Ca	97 - 98	Colin et al., 1990		70 - 92	Lindberg et Harris, 1983
	20 - 100	Laj et al., 1997		25	Statham et Chester, 1988
	48 - 100	Millet et al., 1995	1.5 - 30	Spokes et al., 1994	
	55	Hoffmann et al., 1997	0.3 - 23.8	Williams et al., 1988	
	10 - 33	Williams et al., 1988	Pb	45 - 92	Ebert et Beachman, 1998
Cu	30 - 90	Gatz et al., 1984		5 - 83	Gatz et al., 1984
	2 - 79	Jickells et al., 1992		1.4 - 76	Lim et Jickells, 1990
	9 - 92	Lim et al., 1994		6 - 98	Lim et al., 1994
	20 - 54	Chester et al., 1993		40 - 100	Millet et al., 1995
	20	Hoffmann et al., 1997		35 - 69	Chester et al., 1993
Fe	16.8	Colin et al., 1990	55 - 88	Lindberg et Harris, 1983	
	10 - 60	Laj et al., 1997	Zn	87 - 95.5	Colin et al., 1990
	3 - 98	Millet et al., 1995		96 - 97	Gatz et al., 1984
	1 - 18	Chester et al., 1993		27 - 97	Jickells et al., 1992
	2	Hoffmann et al., 1997		92 - 98	Lim et al., 1994
	0.3 - 12	Spokes et al., 1994		15 - 99	Losno et al., 1988
	0.05 - 1.25	Williams et al., 1988		22 - 100	Millet et al., 1995
	6.1 - 10.6	Zhu et al., 1993		50 - 89	Chester et al., 1993
	3.45 - 12.08	Zhu et al., 1997		73	Hoffmann et al., 1997
	12 - 23	Zhuang et al., 1992		74 - 95	Lindberg et Harris, 1983

Tableau I-3: Valeurs de solubilité élémentaire calculées à partir de l'ensemble des articles recensés considérant aussi bien les mesures de terrain que les expériences en laboratoires. (Adapté de la thèse de Desboeufs, K. 1999)

Ce tableau I-3 confirme l'existence d'une très grande hétérogénéité des résultats. Nous constatons en effet que, pour un même élément, les valeurs de solubilité obtenues diffèrent énormément d'un auteur à un autre, mais également pour un même auteur (par exemple

Jickells et al., 1992) ou encore selon le type d'aérosol lessivé (Spokes et al., 1994). Toutefois à la lecture de ce tableau, il semble se dégager plusieurs tendances concernant la solubilité.

- Les éléments dont la solubilité est peu variable en fonction des conditions d'études : Al, Ca, Fe, Zn.

- Les éléments dont la solubilité présente une grande variabilité en fonction des conditions d'étude : Cu, Mg, Mn, Pb.

Ensuite, au sein même de la première catégorie, il est également possible de distinguer les éléments en fonction de leur plus ou moins grande solubilité. Par exemple, le fer et l'aluminium ont des solubilités généralement inférieures à 20% et 35% respectivement alors que le calcium ou le zinc présentent des solubilités s'échelonnant le plus souvent entre 50 et 100%.

Dans les nombreux travaux ayant trait à la dissolution, la très grande diversité des conditions d'étude ne permet pas de tirer de conclusion directe quant à la comparaison des valeurs de solubilité pour un élément. Dans le but de mieux appréhender la solubilité des éléments en fonction des différents paramètres atmosphériques, l'étude des différents facteurs qui gouvernent les processus de dissolution revêt donc une importance particulière. Nous allons maintenant les analyser en distinguant ceux liés aux caractéristiques des phases solides de ceux concernant les propriétés de la phase aqueuse.

I.2. La dissolution des particules : Principes, facteurs et mécanismes.

I.2.1. Principes généraux : Dissolution contrôlée par la diffusion ou par les réactions de surface (Extraits de Stumm et Wollast, 1990).

Les travaux réalisés sur les eaux de surface ont mis en évidence que lors des processus de dissolution intervenait une succession d'étapes possédant chacune une vitesse qui lui est propre. On distingue ainsi, six étapes élémentaires lors de la dissolution d'un minéral (figure I-1):

- 1 – Transport des réactifs présents en solution vers l'interface réactionnelle.
- 2 – Adsorption des réactifs à la surface.
- 3 – Transfert dans le réseau cristallin des espèces réagissant.
- 4 – réaction chimique.
- 5 – désorption des produits de réaction.
- 6 – Transport des produits de réaction dans la solution.

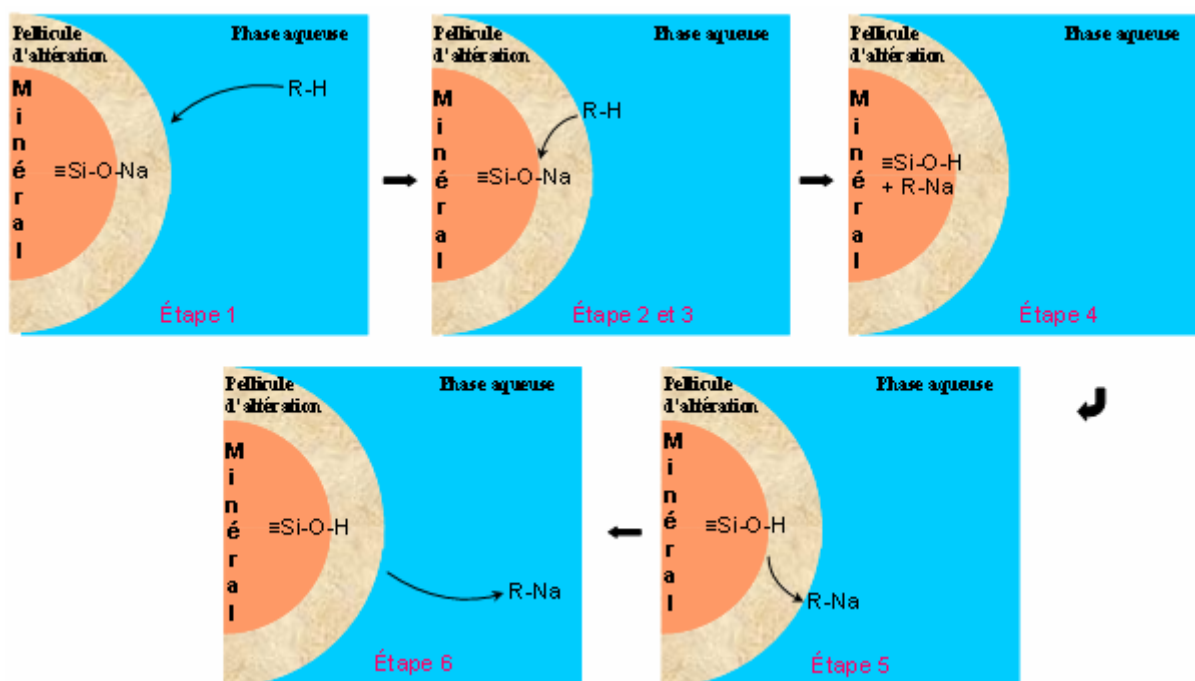


Figure I-1 : Etapes successives schématisant la dissolution dans le cas d'un échange Na^+/H^+ .

Pour déterminer la vitesse de dissolution, essentiellement deux étapes ont été retenues : D'une part, l'étape cinétiquement déterminante est l'étape correspondant au transport des réactifs, ou produits de dissolution, au travers d'une couche à la surface du minéral (pellicule d'altération), et, d'autre part, la dissolution est contrôlée par des réactions de surface. Dans un grand nombre de cas, les deux modes de dissolution peuvent se rencontrer successivement en fonction des conditions d'altération. Ainsi la réaction globale de dissolution d'un silicate peut être décomposée en plusieurs étapes:

- Dans le premier cas, l'équation de vitesse correspondant à une réaction contrôlée par le transport décrit une loi parabolique :

$$v = \frac{dC}{dt} = k_p t^{-1/2} \quad [M \text{ s}^{-1}]$$

Équation I-2

Avec k_p la constante de vitesse $[M \text{ s}^{1/2}]$

Dans ce cas la dissolution n'est pas congruente¹ mais sélective. Le passage en solution plus rapide de certains éléments par rapport à d'autres (par exemple, les éléments alcalins et alcalino-terreux sont extraits préférentiellement par échange avec les protons de la solution) entraîne la formation d'une couche résiduelle riche en éléments peu solubles (silice) et dépourvue des éléments les plus solubles. Ces réactions provoquent une augmentation du pH de la solution. Cette première étape transitoire, favorisée en milieu acide, est régie par un processus de diffusion dont la cinétique dépend de l'épaisseur de la couche altérée du minéral. Cette pellicule altérée peut jouer le rôle de "barrière de diffusion" limitant le transport d'espèces chimiques vers la solution et pouvant également constituer un milieu de confinement. Les mécanismes à l'origine de la rétention ne sont cependant pas encore clairement définis. Pour passer en solution, les produits de réaction formés dans l'étape 4 ci-dessus, vont devoir diffuser à travers cette enveloppe d'altération (étape 5 de la figure I-1). La vitesse de dissolution est alors gouvernée par la diffusion des produits au travers de cette enveloppe.

- Si au contraire ce sont les réactions de surface qui sont lentes par rapport à la diffusion ou à d'autres étapes de la réaction, les processus de dissolution sont alors contrôlés par ces processus de surface. Dans ce cas la concentration des composés adjacents à la surface sera la même que dans la bulle de solution qui enveloppe le minéral (bulk solution). La dissolution est congruente et suit alors une cinétique d'ordre zéro :

$$v = \frac{dC}{dt} = ka \quad [M \text{ s}^{-1}]$$

Équation I-3

Avec la vitesse de dissolution v [$M \text{ s}^{-1}$], proportionnelle à l'aire de la surface du minéral, a [m^2]; k est la constante de vitesse de la réaction [$M \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$]

¹ Dissolution congruente : les constituants du minéral passent simultanément en solution. Leur rapport stoechiométrique en solution est identique à celui du minéral initial

Dissolution incongruente : le rapport des éléments en solution est différent du rapport dans le minéral. Ce mode de dissolution suppose la précipitation de phases secondaires parvenues à saturation dans la solution.

Dissolution sélective : elle est caractérisée par l'extraction sélective de certains constituants du minéral selon un mécanisme d'échange ionique.

Dans un grand nombre de cas, les deux modes de dissolution, sélective et congruente, peuvent se rencontrer successivement en fonction des conditions d'altération. Une controverse existe quant à savoir quel type de mécanisme est prépondérant. La loi de vitesse parabolique a été proposée par de nombreux auteurs pour décrire leurs résultats expérimentaux (Chou et Wollast, 1984 ; Holdren et Speyer, 1985, par exemple). Cependant dans la plupart de ces travaux, la concentration des réactifs dissous atteint un état de saturation qui induit la précipitation de nouveaux minéraux. Ce processus limite l'augmentation de la concentration des éléments précipitant et conduit comme nous l'avons vu, à une dissolution apparemment non congruente avec une loi pseudo-parabolique. Il faut donc faire attention avant de conclure à un tel mécanisme.

D'autre part, même si la dissolution d'un minéral est initialement non congruente, Stumm et Wollast [1990] avancent que ce sont souvent des processus de surface qui contrôlent la dissolution (Chou et Wollast, 1984 et Schnoor, 1990 dans Stumm et Wollast, 1990). Ils concluent d'ailleurs que dans les environnements naturels, la dissolution des oxydes et des silicates est principalement contrôlée par ces processus de surface.

De manière générale la dissolution comporte donc deux phases caractérisées par des vitesses très différentes. La première phase, non congruente liée au départ des espèces les plus solubles, est très rapide alors que la seconde phase est beaucoup plus lente.

Pour tenter de comprendre quels phénomènes se cachaient derrière la seconde phase beaucoup plus lente de la dissolution, Desboeufs et al., [2001], ont réalisé des expériences de double dissolution sur des particules de loess du Cap-Vert dans des conditions de type atmosphérique. De cette façon, la couche de surface amorphe est lessivée lors de la première dissolution et il ne reste plus alors que la couche résiduelle, composée quasi-exclusivement d'éléments inclus dans le réseau cristallin, pour la seconde dissolution des particules. Pour cela ils ont soumis leurs aérosols à un premier flux de phase aqueuse et ont obtenu les courbes de dissolution similaires à celles précédemment citées. Puis ils ont attendu que les particules soient sèches avant de les soumettre de nouveau à un cycle de dissolution.

Leurs résultats ont permis de distinguer deux groupes d'éléments.

- Un premier groupe qui se caractérise par des vitesses de dissolution pour le loess lessivé très inférieures à celle du loess lors de la première dissolution. Parmi ces éléments ils ont classé le calcium, le silicium, le baryum, le strontium, le potassium, le sodium, ainsi que le fer et l'aluminium. Pour ces éléments (Al, Ba, Ca, Fe, Na, Si et Sr), il apparaît que la dissolution est affectée par l'avancement de la réaction de dissolution. L'influence de cet avancement est aussi bien observé pour des éléments très solubles (Na, K, Ca, Sr) que pour les éléments peu solubles (Al, Fe, Si, Ba). En prenant comme hypothèse que la première

phase de la dissolution correspond au départ des espèces les plus solubles, cette diminution des vitesses de dissolution lors de la seconde phase serait en rapport avec un épuisement de la matière à dissoudre: Après le premier lessivage, la quasi-totalité de la phase soluble est passée en solution de telle sorte qu'il ne reste plus à dissoudre que la phase cristalline. Cette phase impose alors une vitesse de dissolution faible, caractéristique des loess lessivés. Ceci implique également que les éléments peu solubles sont en partie présents dans des structures désorganisées ou amorphes solubles puisque leur vitesse de dissolution n'est pas nulle. Ces résultats confirment la formation d'une couche résiduelle lors du lessivage qui induit alors une diminution des vitesses de dissolution, les éléments devant alors diffuser au travers de cette couche

- Le second groupe d'éléments est pour sa part caractérisé par des vitesses de dissolution après lessivage qui sont très proches de celles obtenues lors de la première dissolution. On retrouve dans cette catégorie le magnésium et le manganèse. Pour ces éléments (Mg et Mn) qui se dissolvent de la même façon avant et après lessivage, il apparaît clairement que leur dissolution n'a pas été perturbée par l'altération des particules. Pour expliquer cela, on peut penser que les minéraux dont sont issus ces éléments, ne sont pas soumis à un effet d'épuisement avec le lessivage (Desboeufs et al.,2001).

Deux processus sont donc envisageables pour expliquer ce qui se produit durant la seconde phase de la dissolution, en partant, rappelons le, de l'hypothèse selon laquelle la première partie rapide correspondrait au départ des éléments les plus solubles.

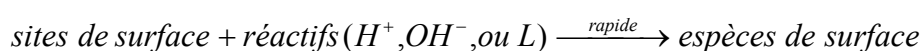
Le premier processus consiste à justifier les faibles vitesses de dissolution par les fortes interactions liant les éléments au réseau cristallin. Autrement dit, il ne reste plus d'éléments interstitiels et de sels, mais uniquement des éléments intégrés au réseau aluminosilicaté. La rupture de ces liaisons étant plus énergétique que celle des éléments interstitiels, leur vitesse de dissolution sera donc plus faible.

L'autre processus envisageable serait la prise en compte d'une structure amorphe résiduelle en surface composée par les éléments peu solubles. Une fois les éléments les plus solubles en solution, les autres éléments vont diffuser à travers cette nouvelle couche résiduelle s'ils n'en font pas partie (phénomène de diffusion), ou bien s'extraire de cette structure s'ils en font partie (ce qui rejoint alors le processus précédent).

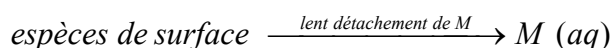
Cette théorie de la diffusion a déjà été avancée lors de différents travaux (Stumm et Wollast notamment) mais ne fait toutefois pas l'unanimité. D'un point de vue chimique, la diffusion dans le solide est fortement dépendante de la température ce qui rend cette hypothèse dans le

cas atmosphérique très peu probable. Stumm et Wollast, [1990], après avoir mis en avant ce phénomène de diffusion, en sont finalement venus à le contester.

Regardons maintenant le cas particulier de la dissolution des oxydes. Au cours de cette dissolution, l'environnement proche du métal va changer. Par exemple, en dissolvant une couche d'oxyde d'aluminium, l'ion Al^{3+} présent dans la matrice cristalline échange ses ligands O^{2-} pour H_2O ou un autre ligand L . Les réactifs les plus importants qui participent à la dissolution d'une phase solide minérale sont H_2O , H^+ , OH^- , des ligands qui peuvent former des complexes en surface et des espèces réductrices ou oxydantes. La réaction qui se produit alors peut être schématisée de la façon suivante :



Réaction I-2



Réaction I-3

où M représente le métal.

Les lois de vitesse des réactions de dissolution contrôlées par des processus de surface sont basées sur l'idée que l'attachement des réactifs sur les sites de surface est très rapide et que le détachement de l'espèce métallique de la surface de la matrice cristalline dans la solution est lent: elle représente donc l'étape cinétiquement limitante et la vitesse de dissolution va alors être dépendante de la concentration des espèces de surface.

L'ensemble de ces travaux réalisés sur des eaux de surface a servi de référence à la plupart des études d'altération des particules atmosphériques. Bien que l'échelle temporelle soit très différente dans les situations géologique et atmosphérique, les résultats obtenus dans les conditions atmosphériques sont semblables à ceux obtenus pour les roches, en ce sens que la dissolution présente deux phases distinctes, l'une rapide et l'autre plus lente (Hoffmann, 1997; Williams, 1988; Statham, 1988; Gatz, 1984). La différence de vitesse étant fonction de la localisation (Hoffmann, 1997; Williams, 1988) et de la composition chimique des éléments constituant l'aérosol (Statham, 1988).

La littérature semble indiquer que l'étape prépondérante se produisant lors de la dissolution correspond au départ des éléments de la phase solide vers la phase aqueuse. Par la suite nous ferons l'hypothèse que les étapes observées sur les eaux de surface sont reproduites dans

le cas des phases aqueuses atmosphériques. De ce point de vue, les interactions qui se produisent à l'interface de ces deux phases sont donc déterminantes pour la compréhension des mécanismes de dissolution. Dans cette optique, il est nécessaire de connaître et de caractériser pour chacune des deux phases, solide et aqueuse, ainsi que les différents facteurs qui vont avoir un rôle sur les réactions qui prennent place à cette interface.

I.2.2. La phase solide

I.2.2.1 La taille des particules

La dissolution étant, comme nous venons de le voir, gouvernée par des processus de surface, la quantité de sites présents en périphérie de la particule est un des principaux facteurs dont dépend la vitesse de réaction. La taille des particules étant directement liée à la quantité de sites disponibles, une étude des variations de dissolution observées en fonction de ce paramètre est nécessaire.

Dans l'atmosphère, la taille des particules en suspension s'étend sur une large plage de valeurs avec des diamètres compris entre 10^{-3} μm et $100 \mu\text{m}$ (Lodge, 1991). A l'intérieur de cette gamme, trois classes granulométriques de particules sont généralement distinguées. Les grosses particules ($1\mu\text{m} < \varnothing < 100\mu\text{m}$), le mode d'accumulation ($0.1\mu\text{m} < \varnothing < 1\mu\text{m}$) et les noyaux d'Aitken ($0.005\mu\text{m} < \varnothing < 0.1\mu\text{m}$), ces deux derniers modes étant regroupés sous le terme de fines particules. Hlavay et al., 1998, ont montré que la fraction très soluble des métaux correspondait à la fraction fine des particules. Les observations menées par Lindberg et Harris (1983) sur la solubilité des aérosols issus de combustion soulignent un accroissement de la solubilité de Cd, Mn, Pb et Zn lorsque la taille des particules décroît. Des observations réalisées par Hand et al., (2004) sur les océans Atlantique et Pacifique à bord d'un navire mettent quant à elles en relief que la solubilité du fer dans l'aérosol est en moyenne de $4 \pm 9\%$ dans les fines particules ($\varnothing < 2.5\mu\text{m}$) et de $2 \pm 10\%$ dans les grosses particules. Guerzoni et al., 1999, après avoir étudié, lors d'expériences en système fermé, la solubilité d'aérosols collectés en Sardaigne, ont trouvé que l'augmentation de la solubilité de Pb était corrélée à une diminution de la taille des particules. Le même type de comportement a été observé par Elbert et Beachman (1998) pour le plomb dans une goutte. Plus la taille des particules incorporées dans la goutte est petite plus la quantité de plomb libérée est importante.

Plusieurs études réalisées dans des conditions expérimentales différentes aboutissent à la même conclusion : Plus la taille des particules est petite, plus leur dissolution est favorisée. Selon Lindberg et Harris, 1983, trois facteurs expliqueraient la tendance observée :

- La surface totale d'une population de petites particules est supérieure à celle d'une population de plus grosses particules pour une masse identique.
- La chimie de la source à l'origine de chaque fraction granulométrique diffère d'une source à l'autre (cf I.2.2.2.a). C'est dans les plus petites particules, qui sont le plus souvent associées à des sources anthropiques (Guerzoni et al., 1999), que l'on retrouve les éléments adsorbés (les plus facilement extractibles).
- La quantité d'ions H^+ libérée dans l'eau est plus importante lorsqu'il s'agit de petits aérosols. Ceci est à rapprocher des émissions anthropiques puisque les petites particules sont celles possédant une source anthropique, et que les particules anthropiques sont les plus acides.

Hormis la nature et l'origine des particules, il semble évident à la vue des différentes études réalisées, que la taille des particules fait également partie des paramètres très influents au niveau de la dissolution et notamment au niveau de l'évolution du pH via la concentration en H^+ qui comme nous venons de le voir, est susceptible de varier avec la taille des particules.

I.2.2.2 Composition chimique et minéralogique de l'aérosol.

I.2.2.2.a) Origine des particules

De nombreux auteurs (par exemple Wilkinson et al., 1997 ; Freydier et al., 1998) ayant étudié la chimie des eaux de pluie, ont remarqué une très grande variabilité de la composition chimique élémentaire de la phase dissoute selon que la particule soit d'origine anthropique (issues de combustion généralement), d'origine marine (issues des embruns marins) ou qu'elle soit d'origine minérale (issues de l'érosion de la croûte terrestre). En reliant la répartition des fractions solubles et insolubles d'évènements précipitants aux trajectoires des masses d'air, Colin et al., 1990, ont établi que la fraction soluble était accrue lorsque les masses d'air avaient pour origine des régions industrialisées ou marines par rapport à une origine désertique.

Des expériences de dissolution réalisées en laboratoire sur des particules d'origine urbaine (cendres volantes et particules urbaines) et crustale (loess du Cap-Vert et dust) avec une phase aqueuse atmosphérique artificielle, confirment une plus faible solubilité cinétique des éléments appartenant aux particules minérales (Desboeufs et al., 2000 et 2005). La figure I-2 illustre le cas de la solubilité du vanadium lors d'une étude en milieu tamponné.

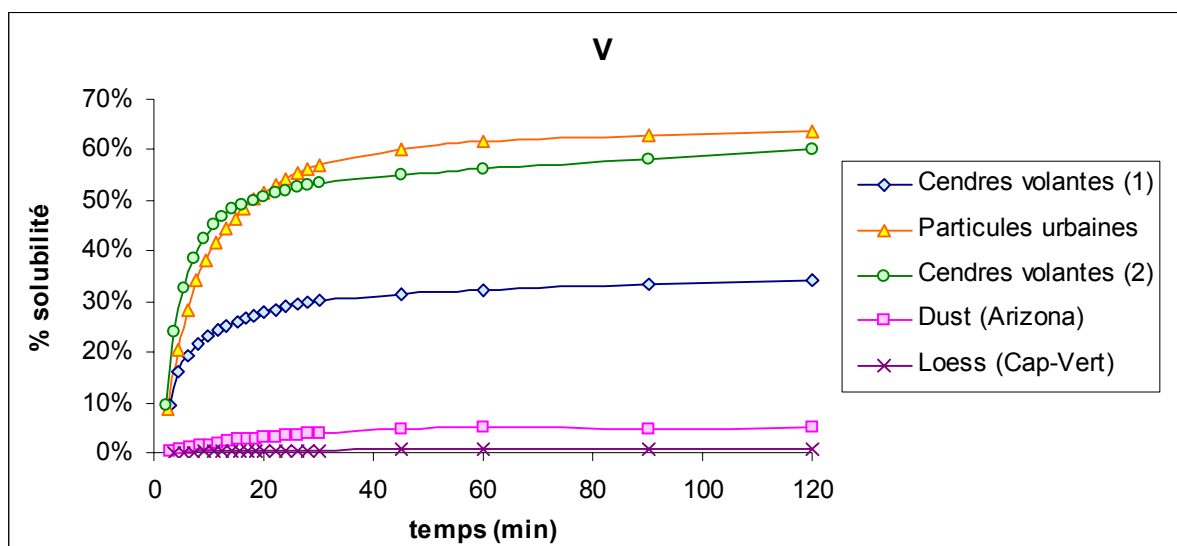


Figure I-2 : Evolution de la solubilité du vanadium au cours du temps pour chacun des différents types de particules. Les cendres volantes (1) silicatées et (2) carbonées ont été récupérées respectivement à Porcheville et à Vitry. (Figure adaptée de Desboeufs et al., 2005)

Devant l'importance du rôle joué par les métaux de transition dans la chaîne nutritionnelle aquatique, des travaux concernant leur solubilité en fonction de l'origine des particules ont été conduits. L'étude, menée par Spokes et al., [1994] sur la dissolution de métaux tels que le fer, le manganèse ou encore l'aluminium provenant d'aérosols crustaux d'origine saharienne d'une part, et d'aérosols d'origine anthropique d'autre part, montre un très net avantage en terme de solubilité pour les particules résultant des activités humaines. Ils obtiennent ainsi, dans le cas du fer, une solubilité de l'ordre de 6% dans l'aérosol saharien, et qui atteint 12% dans le cas de particules urbaines. Desboeufs et al., (thèse 1999) ont comparé la solubilité du fer et du manganèse contenus dans des loess du Cap-Vert, analogues d'aérosols sahariens, et dans des cendres volantes carbonées. Ils ont trouvé respectivement des valeurs de solubilité pour le fer de 0.04% et 38% et pour le manganèse de 2% et 97%.

Pour le fer en particulier, Zhuang et al., 1992 ont trouvés des solubilités dans des aérosols prélevés en zone marine (nord-est du Pacifique), qui peuvent atteindre 17 fois celles du fer présent dans des loess chinois. Ce lien entre la solubilité des métaux et la source de l'aérosol est illustré par la figure I-3 qui présente les résultats obtenus par Guieu et al., (1997) lors de leur étude de la fraction dissoute des métaux en fonction de leur part crustale et anthropique dans l'eau de pluie.

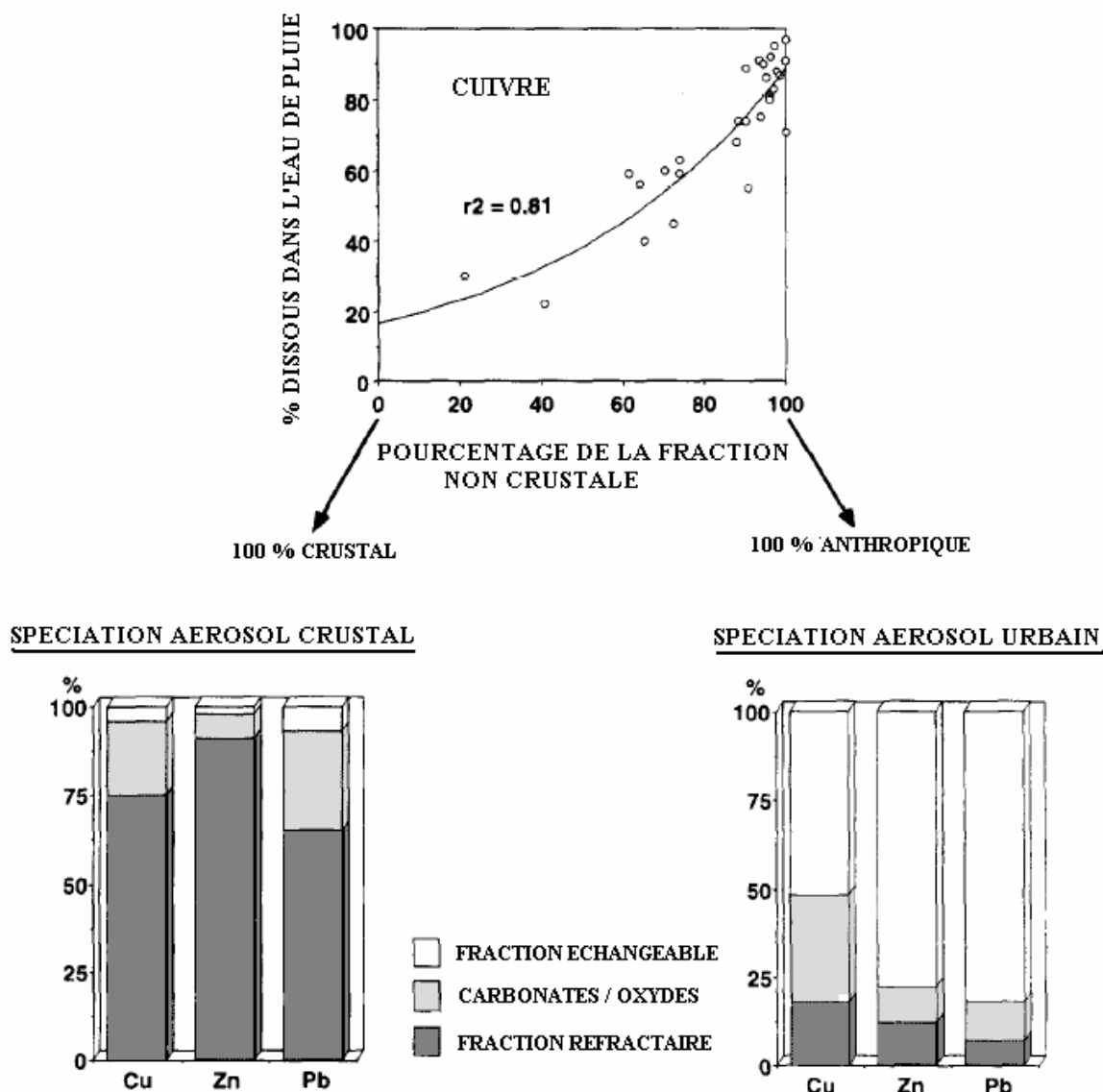


Figure I-3 : Relation entre la fraction dissoute du métal dans l'eau de pluie, l'origine des aérosols et la spéciation des métaux attachés aux aérosols. Modifiée à partir de Guieu et al., 1997

Au delà de la fraction dissoute du cuivre qui s'accroît avec la part anthropique de l'aérosol, la figure I-3 fait également le lien entre fraction échangeable (labile) des métaux (Cu, Zn, Pb) et fraction dissoute. Plus la fraction échangeable est faible, plus la part crustale est importante et plus faible sera la fraction dissoute.

Plusieurs auteurs se sont intéressés aux raisons de cette variabilité de la dissolution engendrée par les diverses origines des particules (Chester et al., 1999 ; Gatz et al., 1984 ; Desboeufs et al., 2005) et ont expliqué ce phénomène par la structure différente des particules anthropiques et minérales.

➤ Les particules anthropiques sont constituées par une phase carbonée à la surface de laquelle les métaux viennent simplement s'adsorber. Ces métaux sont donc assez facilement solubles.

➤ Les particules terrigènes ou crustales sont elles constituées d'une phase minérale dans laquelle les métaux sont intégrés au cœur du réseaux cristallin ce qui les rend plus difficilement extractibles puisque plus solidement incrustées dans la particule.

1.2.2.2.b) Facteur d'enrichissement

Pour autant, se résumer à identifier la nature de l'aérosol à ces trois origines anthropique minérale et marine ne serait pas tout à fait juste. L'examen des particules prélevées dans l'atmosphère montre en effet un aérosol dont la composition ne serait pas uniforme mais qui ressemblerait plus à un mélange de différents types de particules (Andreae et al., 1986 ; Levin et Ganor, 1996). Ce processus de mélange se produit lorsque deux masses d'air d'origines différentes se rencontrent. Les observations réalisées par Anderson et al. (1996), et Gao et al. (2001) relatives à un mélange de masses d'air terrigène et marine, montrent qu'un coating (manteau ou enveloppe) composé de sulfates et/ou de nitrate se forme à la surface des particules minérales.

Gatz et al., 1984, après avoir défini l'aluminium comme étant un très bon indicateur de la part crustale, ont montré qu'il existait une corrélation entre la teneur en aluminium insoluble et la concentration totale en particules insolubles. Autrement dit, plus la part d'aluminium insoluble augmente plus la part crustale d'une particule est importante et plus sa fraction soluble diminue. (Figure I-4).

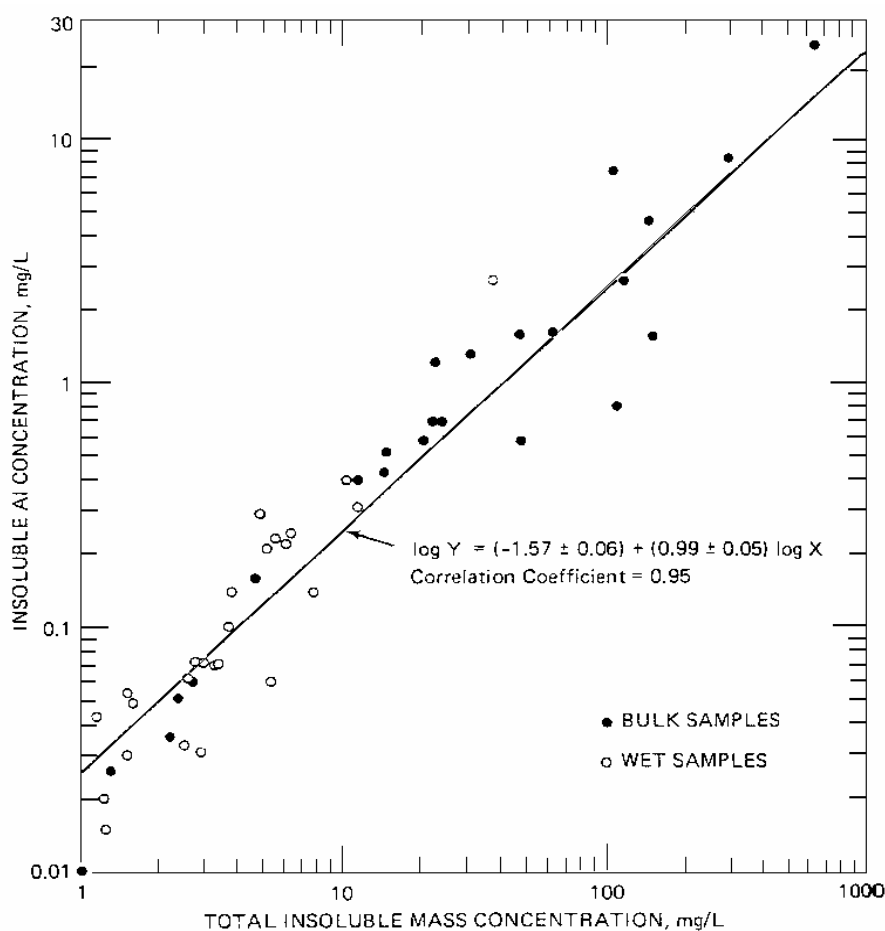


Figure I-4 : Variation des concentrations en Al insoluble en fonction de la charge particulaire insoluble totale dans les pluies (Gatz et al., 1984).

En réponse à cette diversité des origines des aérosols, un facteur d'enrichissement crustal EF_{crust} défini par Taylor en 1964 (Equation I-6) faisant référence à la teneur en Al, a été utilisé pour caractériser les contributions naturelles et anthropiques des particules (Chester et al., 1993 ; Herut et al., 2001 ; Hsu et al., 2004, 2005 ; Guerzoni et al., 1999).

$$EF_{crust} = \frac{([X]/[Al])_{atmo}}{([X]/[Al])_{crust}}$$

Équation I-4

Dans cette équation, [X] représente la concentration de l'élément X dans l'aérosol, [Al], la concentration en aluminium de l'aérosol et $([X]/[Al])_{crust}$ le rapport élémentaire crustal. Cependant les valeurs de ce facteur d'enrichissement crustal ne doivent être considérées que comme indicateurs d'ordre de grandeur (Kersten et al., 1991). Généralement et de manière arbitraire, les éléments crustaux sont caractérisés par un facteur voisin de l'unité, ceux issus

de mélanges ont des facteurs pouvant aller jusqu'à 100, et les particule anthropiques ont des facteurs allant de 100 à plus de 10 000 (Chester et al., 2000 ; Plessow et al., 2000 ; Cyrus et al., 2003 ; Al-Momani et al., 2005).

A l'aide de ce facteur, il devient possible de relier la nature des particules à la fraction soluble. En utilisant ce facteur d'enrichissement, Williams et al., [1988], Jickells et al., [1992], Luck et Ben Othman, [2002] trouvent ainsi que les éléments sont le plus solubles lorsqu'ils appartiennent aux sels de mer ou qu'ils se trouvent dans le coating (enveloppe) de surface des particules anthropiques et que, au contraire, ils sont le moins solubles quand ils se trouvent plutôt liés à une matrice crustale. Les éléments issus de sources mixtes présentant pour leur part une solubilité intermédiaire.

1.2.2.2.c) Solubilité et type de liaison

Certains auteurs montrent également que pour une source identique, des variations de la solubilité peuvent apparaître pour un même élément selon le type de particules étudiées. Dans le cas de particules d'origine anthropique, Cohen (1981), lors de l'étude de métaux provenant de différents types de cendres volantes et Williams et al., 1988, déterminent une solubilité des métaux supérieure dans les poussières sidérurgiques par rapport à des cendres de combustion. Ils attribuent cette différenciation à la forme minéralogique sous laquelle se trouvent les métaux et notamment à leur type de liaison dans la particule avec une solubilité nettement favorisée lorsque le métal se trouve à l'état métallique ou sous forme d'oxyde et donc par opposition une solubilité plus faible lorsque ce métal se trouve lié à des silicates.

Les travaux publiés par Desboeufs et al., 2005, mettent également en avant que c'est davantage la nature de la matrice de la phase solide que l'origine anthropogénique de la particule, qui gouverne la solubilité. Les particules carbonatées dans lesquelles les métaux se trouvent généralement adsorbés atteignent une valeur de solubilité de 35% alors que dans les mêmes conditions les valeurs de solubilité des matrices aluminosilicatées n'atteignent généralement pas les 10%. Ce rôle de la liaison de l'élément dans la particule a également été mentionné par Deguillaume et al., 2005 dans leur review. Ils soulignent que les métaux se trouvant dans la matière organique et dans la matrice silicatée sont très peu solubles alors que ceux adsorbés ou présents dans les sels sont les plus solubles.

Cette dépendance de la solubilité à la forme minéralogique a également été observée lors de travaux sur des particules crustales. Dans ces particules le fer, par exemple, peut se trouver sous deux formes différentes : Une forme sous laquelle il est en quelque sorte emprisonné dans le réseau aluminosilicaté et une autre, dans laquelle il est présent sous forme d'(hydr)oxydes (Zhuang et al., 1992). Zhu et al., 1992, ont montré, dans le cas du fer, que parmi les (hydr)oxydes il pouvait également y avoir une très grande variabilité de la

solubilité. En effet ils estiment la solubilité des ions ferriques de l'hydroxyde de fer 10^5 fois plus élevée que celle d'un oxyde de fer (hématite (Fe_2O_3)).

Chester et al., 1993, lors de leurs expériences de dissolution séquentielles d'aérosols dans l'eau de mer, ont ainsi associés la solubilité du métal à sa spéciation à l'état solide et à la nature de sa liaison dans la particule plutôt qu'à la source de l'aérosol. Ils ont ainsi montré que, malgré un facteur d'enrichissement similaire, la solubilité du manganèse était bien supérieure à celle du fer. Ils montrent par ailleurs que plus les éléments sont fortement liés entre eux, plus il est difficile de les extraire de la particule et donc plus leur solubilité est faible.

Plus qu'à la source des particules, il semblerait donc qu'il faille relier la solubilité à la forme minéralogique sous laquelle les éléments, et plus particulièrement les métaux, sont présents dans l'aérosol et donc également à la nature des liaisons qui les lient à la phase solide. Plus ces liaisons vont être fortes, plus difficile sera l'extraction du métal. Un élément emprisonné au sein du réseau alumino-silicaté sera donc beaucoup plus difficile à extraire qu'un élément faisant partie du coating de surface. Selon l'élément considéré, sa forme minéralogique et le type de liaison l'unissant à l'aérosol, il est donc possible de le ranger selon trois catégories (Chester et al., 1993 ; Colin et al., 1990) :

➤ Les éléments dits « insolubles » fortement liés à la matrice même de l'aérosol. Ces éléments, dont le fer et l'aluminium font partie, sont souvent intégrés au réseau cristallin.

➤ Les éléments dit « de solubilité intermédiaire » ont souvent une double origine, anthropique et crustale. Les métaux tels que le manganèse et le cadmium se retrouvent dans cette catégorie

➤ Les éléments dits « solubles » dont l'origine peut être à la fois marine et/ou anthropique. Cette classe d'éléments comprenant entre autre le calcium, le zinc ou encore le cuivre et le potassium. Ces éléments se trouvant sous forme de sels ou en adsorption.

Notons que ce classement se retrouve également dans les valeurs de solubilité présentées dans le tableau I-3.

I.2.3. La phase aqueuse

Nous avons vu précédemment que selon la composition de la solution aqueuse, différents types de ligands peuvent interagir avec la phase solide. A chacun de ces différents ligands

correspond un « type de dissolution » qui va être exposé ici et dont le mécanisme est présenté en fin de paragraphe. Notons finalement que ces mécanismes ont été essentiellement démontrés pour les oxydes de fer.

I.2.3.1 Le pH: Mécanisme de protonation et de déprotonation

I.2.3.1.a) pH, solubilité et origine des particules

Un grand nombre de travaux met en avant un lien étroit entre le pH et la solubilité thermodynamique des éléments et notamment des métaux de transitions. Les conclusions de ces travaux convergent vers le fait que la fraction dissoute s'accroît lorsque le pH diminue. A l'intérieur de cette convergence, il est cependant possible de distinguer des comportements différents de la solubilité vis-à-vis du pH en fonction de l'origine de l'aérosol.

Origine anthropique

Dans leurs travaux, Williams et al., (1988) ont étudié différents types de particules atmosphériques d'origine anthropiques (des cendres volantes) et ils ont observé que la dissolution du fer et du manganèse était accrue lorsque le pH variait de 5 à 2,5. Toujours dans le cas de particules d'origine anthropique, Losno et al. (1988), lors de leurs travaux sur l'eau de pluie, ont mis en évidence l'existence d'une valeur seuil de pH (égale à 6) de part et d'autre de laquelle la solubilité thermodynamique du zinc sera plus ou moins accentuée. Pour des valeurs de $\text{pH} < 5.5$, la solubilité du zinc avoisine les 100% alors qu'elle chute à moins de 20% pour des valeurs de $\text{pH} > 6,5$.(Figure I-5)

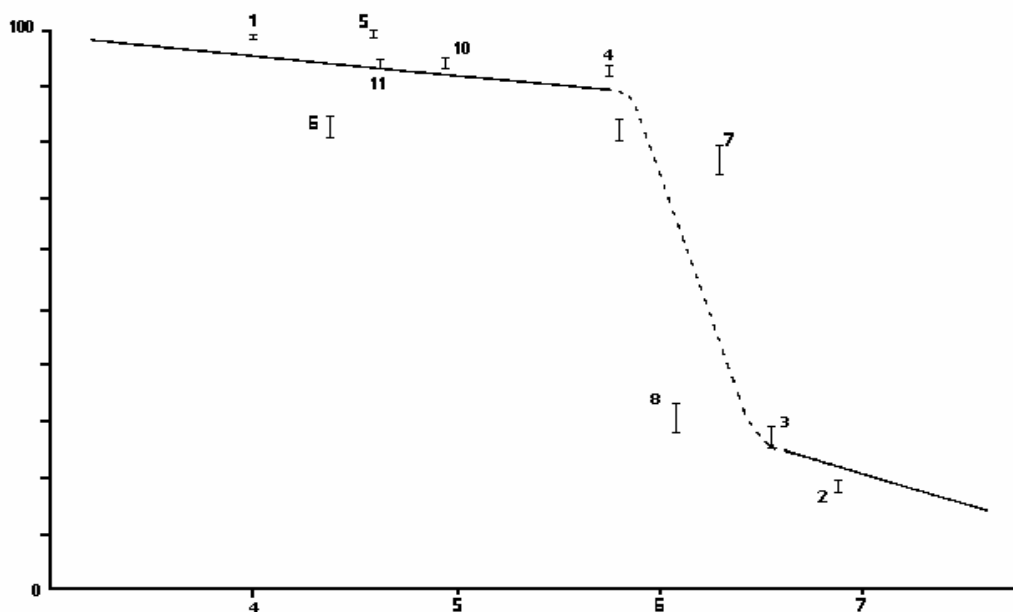


Figure I-5: Pourcentage de zinc soluble dans des échantillons de pluie prélevés en Méditerranée en fonction du pH (Losno et al., 1993).

Origine minérale

De même pour des particules dont l'origine n'est pas liée aux activités humaines, Statham et Chester (1988) lors de leur étude sur des particules sahariennes ont remarqué que la solubilité du manganèse au contact de l'eau de pluie passait de 20% à pH 5,1 à 59% à pH 2. En travaillant sur le même type de particules sahariennes, Spokes et al. (1994) ont eux observé, une augmentation de la solubilité d'un facteur 5 pour le fer et d'un facteur 3 pour le manganèse accompagnant une diminution de la valeur du pH de 6 à 2.

Cependant lorsque le pH devient supérieur à 5, les conclusions sur son effet diffèrent quelque peu. Moore et al, [1984] trouvent même que la solubilité du fer dans les aérosols crustaux devient indépendante du pH quand celui-ci se situe dans la gamme 5,5 – 8. Par ailleurs, l'étude réalisée par Zhuang et al, [1992] sur la solubilité du fer contenu dans l'aérosol minéral montre clairement que la relation liant ce passage en solution du fer et l'acidité de la phase aqueuse n'est pas linéaire avec notamment une très grande solubilité à des $\text{pH} < 3$ qui diminue ensuite rapidement jusqu'à pH 4.7 et qui tend ensuite à se stabiliser à partir d'une valeur de pH égale à 5 (Figure I-6).

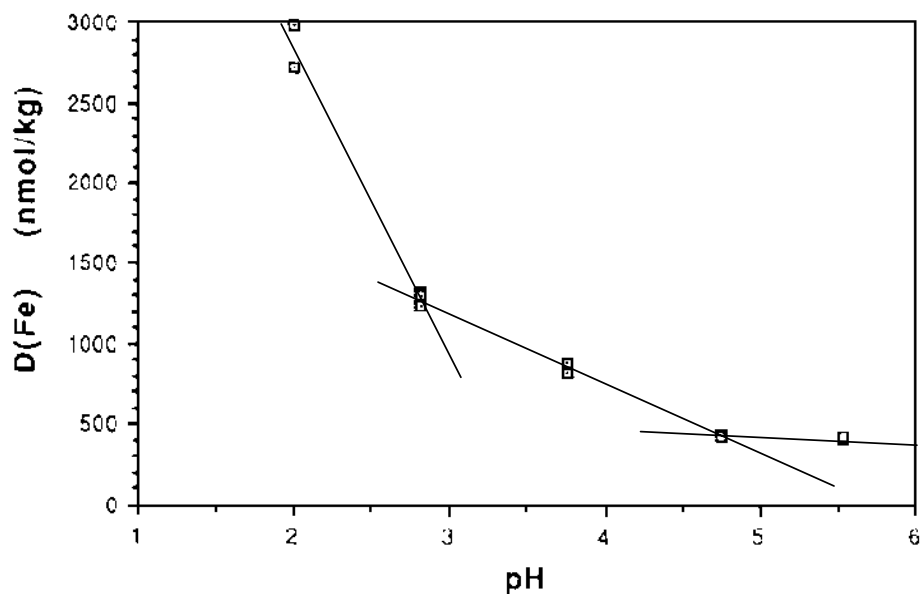


Figure I-6 : Quantité de fer dissous à partir d'aérosols minéraux en fonction du pH de la phase aqueuse altérante (Zhuang et al., 1992).

Des études de solubilité du Fer (III) ont également été réalisées dans de l'eau de mer par Liu et Millero (2002), Byrne et Kester (1976) et Kuma et al. (1996). En acidifiant avec de l'acide chlorhydrique leur échantillon d'eau marine, ils sont parvenus à définir trois parties distinctes entre pH 2.5 et 9. Une importante solubilité aux faibles pH (2.5 – 4), une solubilité deux fois moins grande dans une gamme de pH allant de 4 à 6.5 et finalement une zone ($7.5 < \text{pH} < 9$) dans laquelle la solubilité de fer est la plus faible et ne varie que très légèrement (Figure I-7). Cette conclusion est également partagée par Kraemer (2003) qui abouti à la conclusion que la solubilité du fer est minimale dans la gamme neutre et alcaline du pH.

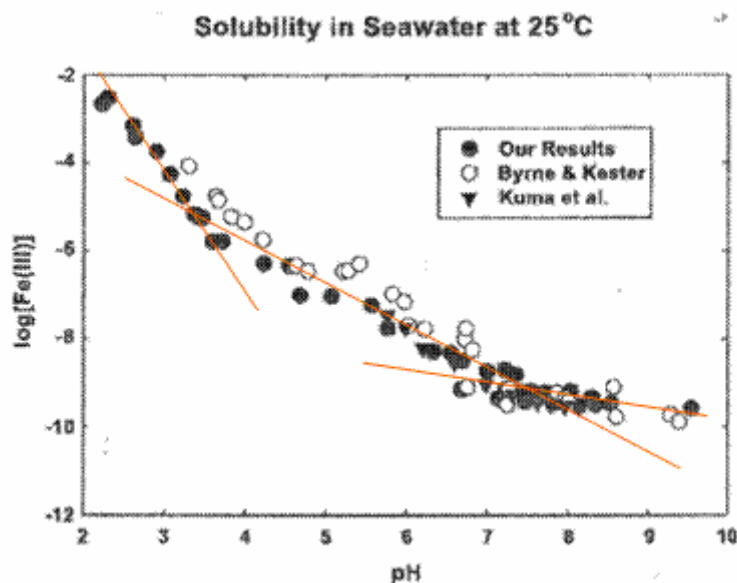


Figure I-7 : Solubilité du Fe(III) en mol/L en fonction du pH dans l'eau de mer (Liu et Millero, 2002).

1.2.3.1.b) Cinétique et mécanismes

Globalement cette dépendance de la dissolution des minéraux cristallins au pH est définie dans la littérature géochimique par un mécanisme dit de « protonation / déprotonation ». Au cours du mécanisme de protonation, l'adsorption de protons à la surface de la particule entraîne une polarisation et un affaiblissement des liaisons "O-Al" (ou O-Si) du réseau aluminosilicaté ou des liaisons "O-Me" dans le cas des oxydes métalliques rendant plus facile le passage de ces éléments en phase aqueuse (Zinder et al, 1986). Par exemple, lors du passage en solution des (hydr)oxydes de fer, Stumm et Sulzberger, (1992), montrent qu'il se produit une importante protonation des groupes OH^- de surface. Cette forte protonation accélère la dissolution car cela revient à polariser fortement les liaisons interatomiques dans la proximité immédiate de l'ion central surfacique et, par la même, facilite donc le détachement du groupe cationique de surface (Figure I-8). De la même manière la déprotonation des ligands de surface qui se produit à pH plus élevé facilite le détachement d'un groupe anionique présent en surface.

L'effet du pH sur la dissolution décroît au fur et à mesure que la surface de la particule se rapproche de l'électroneutralité que ce soit suite à une protonation ou à une déprotonation. Dans le cas de la protonation, ceci est le résultat des interactions électrostatiques à l'interface solide-liquide qui conduit à une inhibition de la capture des protons lorsque la surface se charge de plus en plus positivement. La valeur du pH correspondant à une surface électriquement neutre est appelée pH du point de zéro charge et est notée pH_{pzc} (Stumm et

Morgan, 1981) et se traduit par le minimum de la vitesse de dissolution (Stumm et Wollast, 1990).

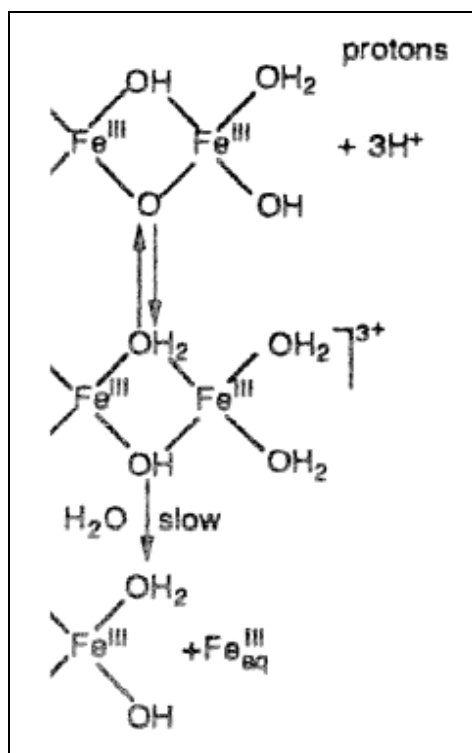


Figure I-8 : Représentation schématique de la dissolution des (hydr)oxydes de Fer (III) par protonation. (Adapté de Sulzberger et al., 1989 et Hering et Stumm, 1990)

La figure I-8 expose le cas d'une dissolution non réductive mais le pH peut également être lié à un mécanisme réducteur, mécanisme qui sera développé dans le paragraphe I-1-3.

Quelle que soit la phase solide étudiée il ressort que le pH est un facteur essentiel dans la dissolution des particules. Par ailleurs, notons que la solubilité des particules minérales dans le cas de pH atmosphériques (de 2 à 6) augmente quand le pH diminue.

I.2.3.2 Les ligands : Mécanisme de complexation.

Au même titre que le pH, des travaux ont été réalisés dans le but de déterminer l'importance des ligands dans le processus de dissolution. Dans ces travaux la plupart des espèces servant pour la formation de complexes étaient des ligands organiques tels que l'ascorbate, le citrate ou encore l'oxalate, ce dernier faisant partie des composés présents dans l'atmosphère (Kummert et Stumm, 1980 ; Sigg et Stumm, 1981 ; Sulzberger et al., 1989 ; Zinder et al., 1986). Dans le cas des (hydr)oxydes métalliques, l'adsorption de ligands spécifiques peut

dans certains cas, ou bien favoriser ou bien inhiber la dissolution du métal (Me) en altérant la force et la labilité de la liaison Me-O (Stumm, 1987). Par ailleurs, selon les ligands considérés, la dissolution qui va suivre l'adsorption pourra, comme dans le cas du pH, être réductrice ou non. Nous nous limiterons dans cette partie à détailler la dissolution non réductrice du fer, la dissolution réductrice faisant l'objet de la partie suivante.

Devant l'importance que revêtent les métaux dans l'équilibre nutritionnel océanique, associée à la forte présence dans ce milieu de composés organiques, l'essentiel des travaux recensés dans cette partie ont été conduits sur des oxydes métalliques (oxydes de fer) dans des milieux de type océanique.

Pour illustrer l'effet de ligands organiques sur le comportement de la solubilité du fer dans les eaux naturelles, et notamment dans l'eau de mer, Liu et Millero [1999] ont utilisés l'EDTA et l'acide humique pour représenter les ligands organiques. Ces expériences, d'une durée de 1 à 7 jours, ont été conduites sur une gamme de pH s'étalant de 4 à 14, avec une phase aqueuse composée initialement de chlorure de sodium (0,7 M). Les résultats indiquent que la présence de matière organique accroît la solubilité du fer sur l'ensemble de la gamme de pH expérimentée. A pH 8, dans une solution de NaCl (0,7 M), l'ajout de 0 à 4 ppm d'acide humique entraîne une augmentation de la solubilité de fer (III) de deux ordres de grandeur.

Kraemer, [2003], à l'occasion d'une review, explique que le ligand qui vient former un complexe avec l'ion métallique en surface de l'oxyde, destabilise la liaison dans la sphere de coordination du metal et facilite ainsi la rupture de la liaison impliquée dans la dissolution (Ludwig et al., 1995).

Dans le cas particulier de la solubilité du fer, le plus souvent, le complexe formé, est la conséquence de l'association de ligands avec le fer dans un degré d'oxydation (III). Sigg et Stumm [1981] montrent dans leurs travaux que l'ion central Fe (III) à la surface du solide peut échanger son ion OH⁻ structural contre d'autres ligands tels que des anions ou des bases conjuguées d'acides faibles.

Toujours concernant les oxydes de fer, Zinder et al. [1986] et Sulzberger et al. [1989] ont étudié l'effet des ligands qui forment des complexes de surface et plus spécialement l'effet des chélateurs organiques (l'oxalate) sur la dissolution de la goethite. Ils concluent de leur étude que les ligands capables de former des complexes chélateurs multidentates (plusieurs liaisons avec des atomes d'oxygène) à la surface des oxydes sont les plus efficaces pour promouvoir la dissolution. Zinder et al. [1986] ont également comparé les effets de l'oxalate et des protons sur la dissolution de la goethite pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 6 et obtiennent des vitesses 30 fois plus rapides sous l'effet de l'oxalate que sous l'effet des H⁺.

Furrer et Stumm, [1986], ont proposé un mécanisme de dissolution des oxydes contrôlé par les ligands en trois étapes schématisé figure I-9 avec l'oxalate qui joue le rôle du ligand organique :

- Etape 1 : Formation rapide d'un complexe de surface par un mécanisme d'échange de ligands.
- Etape 2 : Lent détachement du métal central de la surface qui détermine la vitesse.
- Etape 3 : Régénération rapide de la surface.

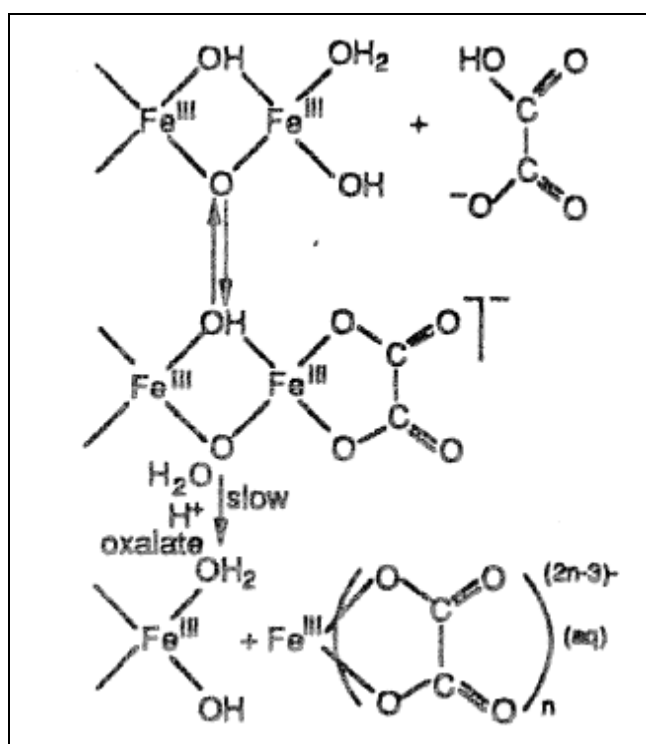


Figure I-9: Représentation schématique de la dissolution des (hydr)oxydes de Fer (III) par formation de complexes bidentates (oxalate). (Adapté de Sulzberger et al., 1989 et Hering et Stumm, 1990)

Cependant les complexes peuvent également jouer un rôle inhibiteur comme le démontrent Stumm et Sulzberger, [1992]. Ainsi la formation de complexes bi ou multinucléaires (liaisons d'un ligand avec plusieurs centres métalliques) stabilise les groupes surfaciques et empêche ou retarde leur passage en solution (Rubio et Matijevic, 1979; Grauer et Stumm, 1982; Matijevic et Kallay, 1983; Stumm et Wollast, 1990). L'exemple du phosphate qui forme un complexe binucléaire est illustré figure I-10.

Formation d'un complexe de surface binucléaire

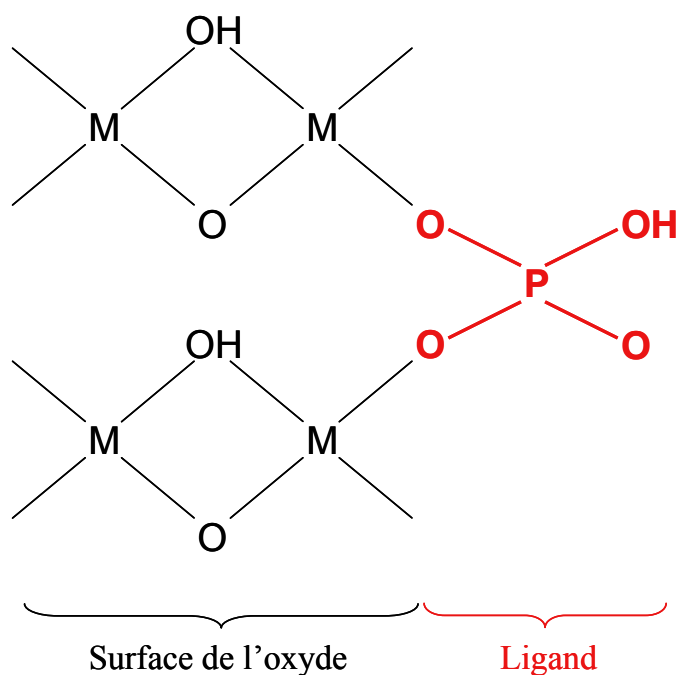


Figure I-10 : Formation d'un complexe binucléaire à la surface de l'oxyde avec le phosphate. Inhibition de la dissolution du métal M.

Les travaux exposés dans cette partie ont notamment montré l'influence du degré d'oxydation des ions métalliques lors de la dissolution des oxydes, degré d'oxydation qui va devenir un facteur prépondérant dans le paragraphe suivant.

I.2.3.3 Réducteurs et oxydants : Dissolution réductrice/oxydante

Comme dans le cas des études sur les ligands, les expériences de dissolution réductrice ou oxydante ont été conduites sur des oxydes métalliques. Nombreux travaux caractérisent la dissolution des métaux en fonction de leur changement d'état redox. Dans le cas des métaux de transition, et plus particulièrement du fer, il apparaît couramment le terme de dissolution réductrice accompagnant un passage du fer trivalent à un fer bivalent et de façon plus occasionnelle une dissolution oxydante.

La littérature détaille assez largement le cas de la dissolution réductrice des (hydr)oxydes de fer (III). Sulzberger et al, [1989], Stumm et Sulzberger, [1992] ainsi que Dos Santos Alfonso et al., [1990], lors d'expériences de dissolution menées à pH 3 durant plusieurs heures, évoquent le passage du fer (III) sous forme de fer (II) par un transfert électronique entre le fer

(III) central en surface et un réducteur (ascorbate) adsorbé à la surface de l'hydroxyde (Figure I- 11).

Les résultats d'expériences de dissolution sélective, montrent qu'approximativement 5 à 10 % du fer total présent dans des aérosols collectés à Los Angeles est associé à des composés organiques naturels ou anthropiques via un coating de surface (enveloppe). Ces composés organiques peuvent alors servir de donneurs d'électrons pour réduire le fer (III) particulaire (Siefert [1992] communication personnelle).

De manière plus générale, pour accélérer le détachement, le réducteur de surface doit être adsorbable au pH considéré.

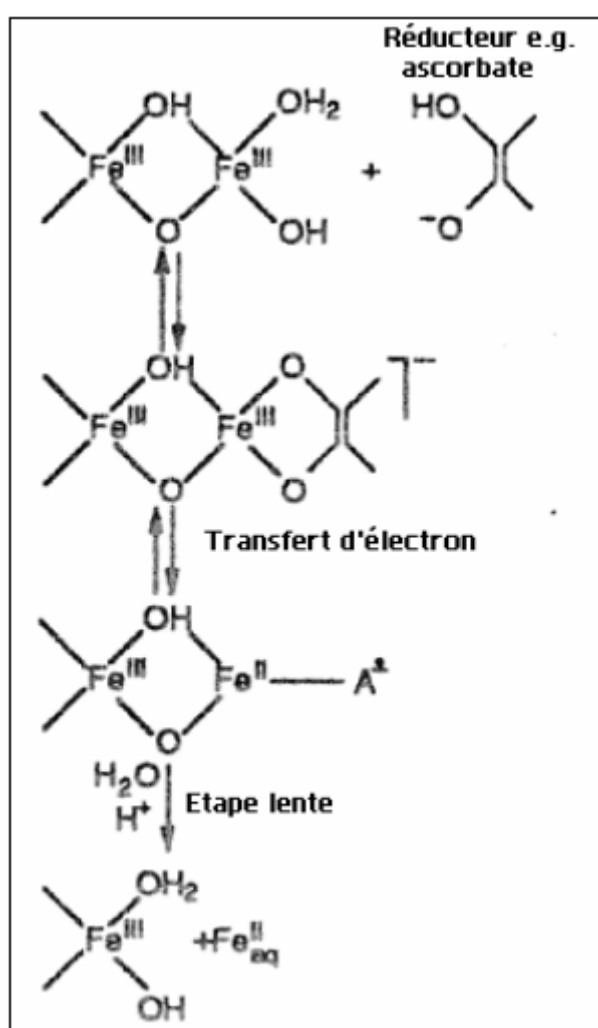
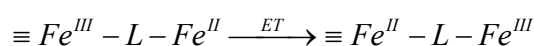


Figure I-11 : Représentation schématique de la dissolution des (hydr)oxydes de fer (III) en présence de réducteurs (ligands avec atomes donneurs d'oxygène) tel que l'ascorbate qui peuvent former des complexes de surface (adapté de Sulzberger et al., 1989 et Hering et Stumm, 1990).

Comme nous l'avons signalé lors des deux précédentes parties consacrées à la dissolution liée à la présence de H^+ et de ligand en solution, la dissolution réductrice est elle aussi très souvent

associée à la présence de ces deux espèces (protons et ligand) en plus du réducteur. Il se produit alors un effet de synergie accélérant le départ en solution du métal réduit. Pour que la dissolution du fer dans les sols et dans les sédiments soit efficace, il est nécessaire selon Zinder et al., [1986], de mettre en présence à la fois un réducteur et un ligand capable de former un complexe en surface. Ils citent par exemple, [Chang et Jackson, 1957], qui recommandent l'utilisation de dithionite et de citrate pour extraire efficacement les oxydes de fer III des sols. Dos Santos Alfonso et al. [1990], montrent que la dissolution réductive de l'hématite par l'ascorbate est accélérée par l'oxalate, bien que ces deux espèces soient en compétition pour les sites de surface. Dans cette dissolution, les oxalates jouent à la fois le rôle de donneur d'électron et de « détacheurs », accélérant le départ de la surface du fer réduit. La vitesse de dissolution totale est plus de trois fois supérieure à la somme des vitesses de dissolution réductive et en présence de ligand. L'effet de l'oxalate est donc synergique plutôt qu'additif.

Ce rôle de réducteur peut également être joué par le fer (II)_{aq} lui-même en présence d'oxalate, ce dernier jouant le rôle de ligand de liaison nécessaire au transfert électronique comme le détaille la Figure I-12. Dans un tel mécanisme les ligands organiques de liaison (tels que l'oxalate), en tant que complexe ternaire de surface, fixent le réducteur à une distance plus éloignée de la surface que OH⁻. Le transfert d'électron a alors lieu du fer (II) adsorbé vers le fer (III) via le ligand (L):



Réaction I-4

Étape immédiatement suivie par le détachement du fer réduit en surface, accompagné du passage du complexe de surface oxydé en solution (Stumm et Sulzberger, 1992).

Le fer (II)_{aq} agit alors en catalyseur de la dissolution des hydroxydes de fer (III) puisque sa concentration demeure constante alors que la concentration du fer (III) dissous augmente. De la même manière le fer (II) peut également réduire les oxydes de manganèse (III, IV).

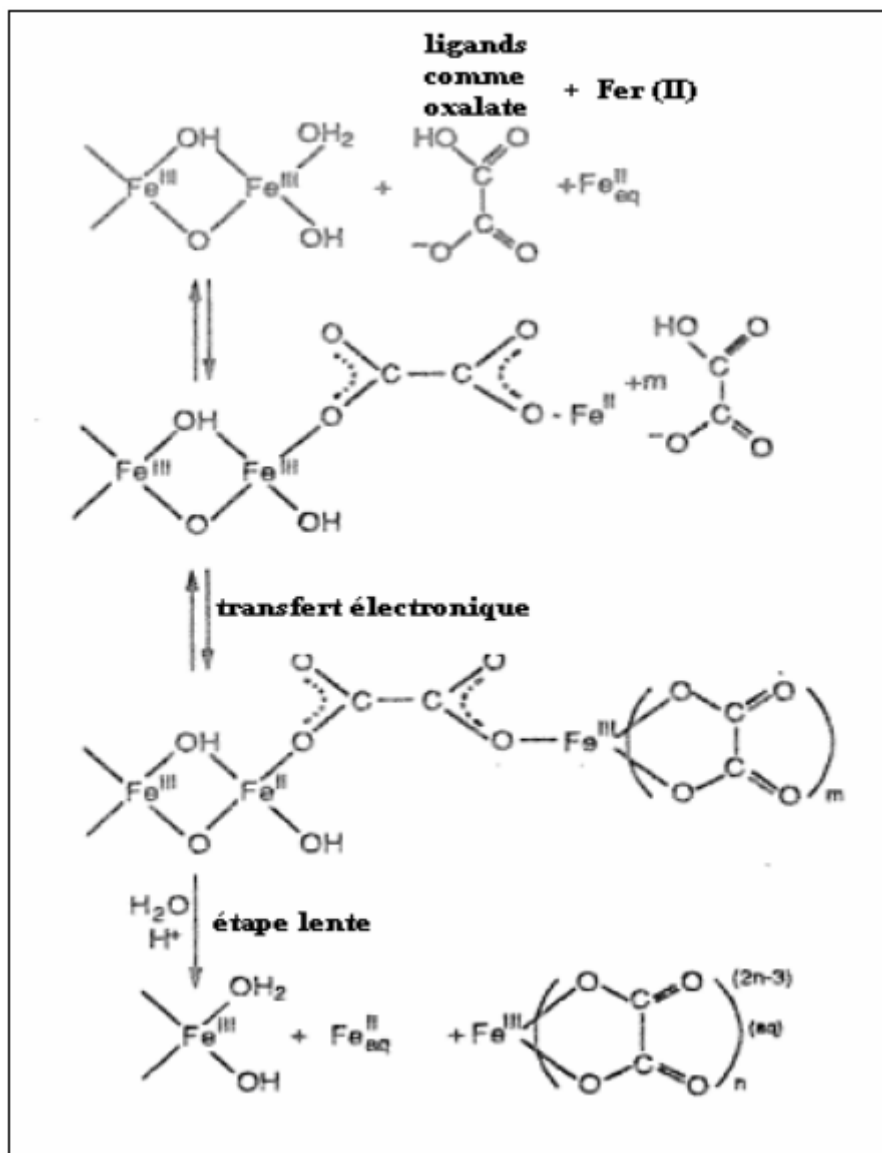


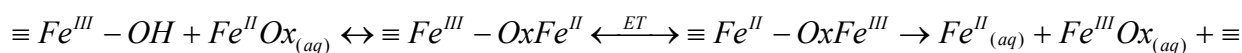
Figure I-12 : Représentation schématique de la dissolution catalytique des (hydr)oxydes de Fer (III) par le Fer (II) en présence d'une espèce capable de former un complexe (oxalate). Aapté de Sulzberger et al., 1989 et Hering et Stumm, 1990.

Mis à part cet effet de synergie lié à la présence conjuguée d'un réducteur et d'un ligand, il existe également une dépendance de la dissolution réductrice au pH. Smolen et al., [2003], après avoir mis en évidence un accroissement de la dissolution réductrice du fer en présence d'ascorbate (réducteur), ont cherché à évaluer si la dissolution réductrice de la goethite par l'ascorbate était modifiée par une variation de pH (de pH 8 à pH 6). Les résultats montrent un accroissement de la dissolution réductrice du fer correspondant à une diminution du pH. Stumm et Sulzberger, [1992], observent eux aussi ce phénomène d'augmentation de la vitesse de la dissolution lorsque le pH diminue. Concernant ce lien entre dissolution réductrice et pH ces auteurs proposent diverses explications:

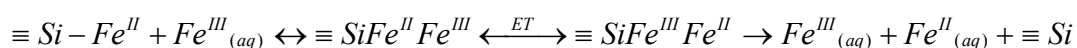
- H^+ facilite le détachement de Fe (II). La réduction de charge de Fe (III) à Fe (II) à la surface de la phase solide cause un déficit de charge dans cette phase solide qui est contre balancé par la capture d' H^+ .
- A des valeurs de pH plus élevées, le Fe (>II) devient adsorbé et peut bloquer les sites réactifs de surface.
- Thermodynamiquement, l'adsorption d'un réducteur est dépendante du pH.

Pour Zinder et al, [1986], la formation de complexes anioniques favorise une dissolution réductive des métaux dont le détachement du complexe métallique serait l'étape limitante pour la vitesse

Dans leur travaux Stumm et Sulzberger, [1992] comparent également la réduction d'un hydroxyde de Fe(III) par un complexe Fe(II)-oxalate aqueux (Equation I-8) à l'oxydation de Fe(II) solide par Fe(III) aqueux (Equation I-9). Dans le premier cas l'oxydant est représenté par la phase solide alors que dans l'autre cas cette phase solide est associée au réducteur. Leur conclusion quant à cette juxtaposition est que dans les deux types de réactions, le transfert électronique entraîne la dissolution de la phase solide, c'est-à-dire que la dissolution est dans un cas réductive et oxydante dans l'autre.



Réaction I-5



Réaction I-6

I.2.3.4 Conclusion

A l'issue de cette partie concernant les phases solide et aqueuse, il ressort que les réactions de dissolution sont extrêmement dépendantes des espèces qui composent la solution ainsi que du pH. Les réducteurs ou ligands de complexation utilisés au cours de ces expériences étaient toujours des espèces organiques. Dans chacun des mécanismes, il est également intéressant de constater que la vitesse de dissolution est dépendante de la concentration et de la disponibilité des sites en surface des particules et que l'étape cinétiquement limitante, qui va fixer la vitesse de dissolution, correspond au détachement des

produits formés en surface. Pour ce qui est de la phase solide, il existe une grande différence comportementale vis-à-vis de la nature de la particule. Plus la part crustale de la particule sera importante, plus sa solubilité sera limitée. Trois catégories d'éléments ont ainsi pu être répertoriées en fonction de leur solubilité. Les éléments dits « insolubles » fortement liés à la matrice même de l'aérosol que sont le fer et l'aluminium ; Les éléments dit « de solubilité intermédiaire » ont souvent une double origine, anthropique et crustale que sont le manganèse et le cadmium et les éléments dits « solubles » dont l'origine peut être à la fois marine et/ou anthropique parmi lesquels se trouvent le zinc ou encore le cuivre et le potassium.

Soulignons également que les principaux éléments étudiés lors des expériences de dissolution sont le fer et le manganèse, ceci étant principalement dû à leur importance dans la chimie environnementale abordée dans l'introduction.

Ces deux phases solide et aqueuse, qu'elles soient séparées ou associées dans l'atmosphère, sont par ailleurs soumises aux radiations solaires ce qui induit de la photochimie que nous allons maintenant détailler.

I.3. La photochimie atmosphérique (troposphérique)

Dans les milieux naturels tels que les eaux de surfaces, l'eau de mer et les phases aqueuses atmosphériques, beaucoup de travaux ont été réalisés pour comprendre le rôle que pouvait jouer l'irradiation solaire sur la composition chimique de ces eaux. Dans cette partie nous allons tout d'abord souligner l'importance des réactions photochimique sur la production de radicaux avant de regarder ses effets sur les métaux de transition. Finalement un dernier paragraphe sera consacré à l'impact des radiation en phase hétérogène, i.e. son rôle dans la dissolution des particules en phase aqueuse.

I.3.1. Le spectre solaire

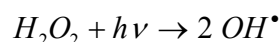
Le rayonnement solaire, au moment de pénétrer les premières couches de l'atmosphère, est similaire à celui d'un corps noir à la température de 5900 K. Il se situe dans un domaine de longueur d'onde allant de l'infra rouge au proche UV en passant par le visible. Au fur et à mesure qu'il s'enfonce dans les différentes couches de l'atmosphère, une partie de ce rayonnement va être absorbée. Lorsqu'il rencontre les premières couches denses de l'atmosphère, à environ 80 -100 km d'altitude, ce sont les longueurs d'ondes inférieures à 190 nm (UV lointain) qui sont absorbées. Ensuite, entre 20 et 50 km d'altitude, ce sont les rayonnements de longueurs d'ondes comprises entre 190 et 290 nm qui sont absorbés par l'ozone stratosphérique. L'atmosphère est finalement transparente aux rayonnement visible et

proche UV (290-800 nm) qui peut donc atteindre le sol. La photochimie traitée dans cette étude, concernera uniquement la gamme de longueur d'onde comprise entre 290 et 800 nm.

I.3.2. Chimie et photochimie radicalaire

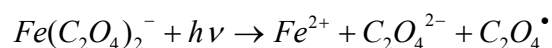
Le caractère acide et oxydant des précipitations, responsable du dépérissement des forêts (Brydges et al., 2000) et de la disparition de certaines formes de vie dans les grands lacs américains (Beamish et al., 1975; Beamish, 1976; Almer et al., 1978), a été attribué, entre autre, à la présence d'acide sulfurique dans les pluies. Cet acide se forme par oxydation de SO₂ grâce à une chimie radicalaire initiée par le flux de radiations solaires.

Parmi les principales espèces capables de former des radicaux figure notamment le peroxyde d'hydrogène, composé que l'on retrouve dans les lacs, les rivières, l'eau de mer et les gouttelettes d'eau atmosphérique (Gunz et Hoffmann, 1990). En effet, H₂O₂ qui, en phase gazeuse n'absorbe que très peu aux longueurs d'ondes supérieures à 290 nm, absorbe jusqu'à 320 nm en phase aqueuse (seules les longueurs d'onde supérieures à 290-300 nm sont disponibles dans la troposphère) et forme par dissociation deux radicaux hydroxyles (Equation I-10).



Réaction I-7

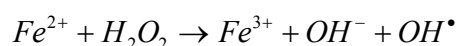
La photolyse d'autres composés tels que l'acide nitreux, et les complexes ferriques, détaillée par Monod [1997] est également une source importante de radicaux hydroxyles en phase aqueuse atmosphérique. Parmi les complexes ferriques, on retrouve notamment le complexe oxalate, qui absorbe jusqu'à 420 nm :



Réaction I-8

Cette réaction produit un radical C₂O₄[•] qui peut ensuite réagir sur l'oxygène dissous (Warneck et al., 1996) pour former le radical superoxyde O₂[•].

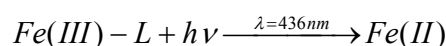
Bien que la photolyse soit la principale source de production de radicaux en solution, il existe néanmoins une réaction d'oxydoréduction qui ne nécessite pas la présence de radiation pour créer ce type d'espèces. Cette réaction, bien connue sous le nom de « réaction de Fenton », fait réagir l'ion ferreux avec H₂O₂ pour former l'ion ferrique, l'ion hydroxyde et le radical hydroxyle (Equation I-12):



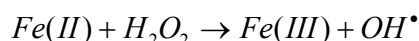
Réaction I-9

Dans cette réaction, le fer qui participe à la production de radicaux se trouve sous sa forme réduite et est oxydé par le peroxyde d'hydrogène. Dans le cas où le fer se trouvait sous ses formes complexées (cf exemple de l'oxalate réaction I-8), la photoproduction de radicaux était associée à une réduction du fer (III) en fer (II). Le fer, quelle que soit la forme redox dans laquelle il se trouve participe donc activement à la formation de radicaux. Il en est de même pour le cuivre et le manganèse.

Lorsque dans la réaction I-9 le fer (II) qui réagit avec H_2O_2 est issu d'une réduction photochimique (cf partie suivante sur les métaux), cette réaction de photooxydation est alors appelée « réaction de photo-fenton » (Zepp et al., 1992). Les deux réactions suivantes illustrent cette réaction, avec dans le cadre de la photoréduction du fer, l'utilisation d'un complexe ferrique photoréactif Fe(III)-L (Zepp et al., 1992) :



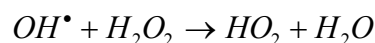
Réaction I-10



Réaction I-11

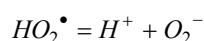
Ce type de réaction de fenton a été présenté par Moffet et Zika [1987] comme pouvant être le mécanisme dominant pour l'oxydation du fer (II) dans l'eau de mer.

Nous venons de voir avec les réactions I-10, I-12 et I-14, la formation du radical hydroxyle dissous. Par ailleurs, ce radical hydroxyle, très réactif chimiquement (Zepp et al., 1992 par exemple), est à l'origine en phase aqueuse du *cycle des HxOy* qui fait intervenir trois espèces très oxydantes : H_2O_2 , OH^\bullet et HO_2^\bullet . Ce dernier radical étant notamment produit par réaction des deux autres espèces (Réaction I-12).



Réaction I-12

Notons également que HO_2^\bullet est un acide faible (pK=4,8) et que dans les conditions d'acidité d'un nuage (entre 3 et 6), sa concentration est voisine de celle de sa forme basique O_2^- :



Réaction I-13

Nous verrons par la suite (Chapitre IV) que les deux espèces de ce couple radicalaire acide/base interviennent de façon très rapide dans les réactions en phase aqueuse atmosphérique.

En présence de radiations solaires, de nouvelles espèces radicalaires sont donc formées en phase aqueuse. Ces espèces étant très oxydantes et extrêmement réactives, elles peuvent initier de nouvelles réactions chimiques en solution comme nous allons maintenant le constater.

I.3.3. Photochimie en phase aqueuse : Impact sur les métaux.

En plus de son action dans la production radicalaire en phase aqueuse, la photochimie joue également un rôle déterminant dans la spéciation des métaux de transition tels que le fer et le manganèse en phase aqueuse (Weschler et al., 1986 ; Zhu et al., 1993 ; Abrahamson et al., 1994 par exemple). Les métaux de transition sont des éléments que l'on rencontre en milieux naturels dans différents états d'oxydation. Leur importance environnementale a été démontrée aussi bien dans le domaine atmosphérique où ils servent par exemple de catalyseurs dans la formation d'acide sulfurique par oxydation du S(IV) en S(VI) (Weschler et al., 1986 ; Pandis et Seinfeld, 1989 et Pandis et al., 1992), que dans le milieu marin où ils sont utilisés comme micronutriments par le phytoplancton, le fer étant même considéré comme facteur limitant régulant la structure des écosystèmes et la production primaire dans les océans ouverts (Barber et Chavez, 1991 ; Coale, 1991 ; Martin et al., 1991). Par ailleurs, la spéciation de ces métaux est très importante sachant que le phytoplancton ne capte que les espèces ioniques solubles (Kuma et al., 1992). Or dans le milieu marin par exemple, la forme la plus stable du fer est le fer (III), qui possède une faible solubilité (Stumm et Morgan, 1981). La forme redox des métaux va donc influencer leur concentration via leur solubilité, le fer (II) étant par exemple plus soluble que le fer (III) (Zinder et al., 1986 ; Sulzberger et al., 1989 ; Stumm et Sulzberger, 1992), ainsi que leur biodisponibilité pour les divers écosystèmes aquatiques.

Pour caractériser le rôle de la photochimie sur la spéciation des métaux (principalement du fer) en phase aqueuse, des expériences photochimiques ont été menées sur des eaux atmosphériques et marines de différentes compositions.

I.3.3.1 Eau atmosphérique

Parmi les travaux menés sur les eaux atmosphériques, Erel et al [1993] ont conduit une étude consistant à irradier (380-700 nm) des eaux nuageuses et des brouillards dont les valeurs de pH se situaient entre 2 et 7. Dans ce type de phase aqueuse, contenant, en plus du fer, des composés organiques donneurs d'électrons (formate, acétate et oxalate) et du S(IV), ils ont observé que les concentrations en fer (II) augmentaient toujours plus rapidement en présence d'irradiation que dans l'obscurité. De leur côté, Siefert et al. [1997], ont mesuré le fer (II) dans la phase aqueuse des brouillard et des nuages sur différents sites aux États-Unis et ont trouvé que les plus grandes fractions de fer (II) survenaient durant la journée.

D'après les conclusions de Weschler et al., [1986], à l'issue de leur review, le fer peut former des complexes avec les ions OH^- , SO_3^{2-} et SO_4^{2-} , contrairement aux autres métaux de transition qui ne forment de complexes qu'avec l'eau dans les conditions atmosphériques. Ces complexes absorbent les photons aux longueurs d'ondes observées dans la troposphère et induisent alors une réduction du métal associée à une oxydation du ligand.

I.3.3.2 Eau de mer

Plus nombreux sont les travaux concernant l'irradiation de métaux présents dans l'eau de mer. Dans une eau de mer filtrée à pH 8, en présence de substances organiques dissoutes issues du phytoplancton, Kuma et al., [1992] et Kuma et al., [1994] ne détectent pas de fer (II) réduit dans l'obscurité durant les 90 minutes d'expérience. Par contre lors de l'irradiation UV artificielle ou lors de l'exposition aux radiations solaires, en présence de certains acides hydroxycarboxyliques dits « HCA » (tartrique, glucarique, gluconique dans Kuma et al., 1992 et aldarique et aldonique dans Kuma et al., 1994) une rapide photoréduction des oxydes de fer amorphe en fer (II) est observée lors des 20 premières minutes d'exposition. Le mécanisme de photoréduction envisagé par ces auteurs ferait intervenir d'une part la capacité de complexation des HCA et d'autre part, une réaction de transfert de charge photo-induite entre le ligand et le métal.

Miller et Kester, 1994, ont démontré l'existence d'une photoproduction de fer (II) à pH=8 à partir de fer (III) colloïdal exposé à une irradiation solaire simulée durant 3 heures. Ils ont également conclu que la vitesse de photoréduction ne dépendait pas du pH dans la gamme étudiée (6-8).

Bien que la très grande majorité des travaux réalisés traitent de la photoréduction du fer, il existe également certaines études relatives au cas du manganèse. Sunda et al, 1983 ainsi que Sunda et Huntsman, 1988, attribuent également une activité photochimique au manganèse

dont la photoréduction contribue à la formation d'un maximum de concentration proche de la surface marine couramment observé dans les profils verticaux de Mn dissous. Une étude réalisée par Matsunaga et al., [1995] dans l'eau de mer montre que la proportion de Mn (IV) réduit en Mn (II) au bout de 3 heures sous l'effet de l'irradiation (220-700 nm) est de 65, 30 et 30% en présence respectivement d'acides glucarique, gluconique et tartrique.

La principale conclusion concernant l'action de la photochimie sur les métaux de transition présents sous forme dissoute dans la phase aqueuse concerne la spéciation redox de ces métaux. Il ressort en effet que c'est par un mécanisme photoréductif qu'un changement d'état redox se déroule.

Dans un précédent paragraphe, nous avons noté que la composition de la phase aqueuse était un paramètre très important pour la dissolution des particules. Nous venons de voir ici que la photochimie pouvait modifier la composition chimique et les propriétés acido-basiques de la phase aqueuse. Par conséquent nous pouvons envisager que la photochimie ait un impact sur la dissolution des particules. Nous allons maintenant aborder le lien entre la photochimie et la dissolution.

I.3.4. Dissolution photochimique des métaux de transition

Les études concernant la dissolution de particules en présence de radiations lumineuses, ont été conduites sur deux catégories de particules. On distingue d'une part les phases solides dites « pures » qui sont en fait des oxydes métalliques, et d'autre part, les phases solides « complexes » qui sont le plus souvent, des particules naturelles composées par de nombreuses espèces minérales.

I.3.4.1 Phases pures

La difficulté d'obtenir de véritables aérosols en quantité suffisante pour reproduire les expériences de dissolution, couplée à la diversité de leur composition minéralogique fait que de nombreux travaux ont été réalisés sur des phases pures composées d'oxydes métalliques. Ces travaux sont résumés dans le tableau I-4

Auteurs	Phase	Irradiation (nm)	Phase aqueuse	pH	durée (h)
Faust et Hoffmann, 1986	H	200-700	Na ₂ SO ₃	6.8-8	1.5
Waite et Morel, 1984 (a)	G	UV Visible comme solaire	citrate adsorbé	4, 6.5 et 8.2	2.5 et 3.5
Waite et Morel, 1984 (b)	L	UV Visible comme solaire	eau mer naturelle et synthétique + acide fulvique	4, 6.5 et 8.2	3 et 8
Cunningham et al., 1985	G	300 - 400	Ethylène glycol	6.5	
Sulzberger et al., 1989	H	Lumière blanche 4kW/m ²	Atmosphère N ₂ , oxalate	3	7
Erel et al., 1993	H, G, Hydroxyde de fer amorphe	exposition naturelle	naturelle (formate, acétate, oxalate, et S(IV))	2.2-7.1	
Zhu et al., 1993	G	Naturelle : 290-385	oxalate, citrate, glycine	1-5	1-24
Spokes et Liss, 1995	MnOx et Fe(III) colloidal	Naturelle : de 10h à 16h Artificielle : = 5% Naturelle	eau de mer et acide humique	6	6
Sulzberger et al., 1990	H	375	Atmosphère N ₂ , oxalate	3	11
Borer et al., 2005	G, L	300-800	oxalate, siderophore (DFOB) (marin)	6	7
Borer et al., 2005	L	300-460	siderophore (DFOB) (marin)	6	4
Litter et Blesa, 1988	M	254-700	Solution EDTA	2	2
Litter et al., 1991	M	254	Oxalate, EDTA	3	1
Siffert et Sulzberger, 1991	H	350-430	Oxalate	3	5-15
Sulzberger et Laubscher, 1995a	L	-	Oxalate	3	6-13
Sulzberger et Laubscher, 1995b	L, H, G	-	Oxalate	3	6-13
Pehkonen et al., 1993	G, H, L	320-800	Formate, acétate, oxalate, butyrate, formaldéhyde	3.5-4.5	25
Sherman, 2005	G, H, L *Na-birnessite, *cryptomelane *pyrolusite	-	Eau acide, eau de mer	2 et 8.3	
Faust et Allen, 1994	Fe(ClO ₄) ₃ *Mn(ClO ₄) ₂	Naturelle et artificielle : 313 et 436	S(IV)	2.8-5	1-8
Dos santos alfonso et di risio, 2000	Fe ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃ , *MnO ₂	neutron, rayon γ	eau distillée + acide ascorbique (fe) + Na-peroxydisulfate (cr) + hydroquinone (Mn)	3.4 et 8	30-80

Tableau I-4 : Résumé des expériences de dissolution menée en présence d'irradiation sur des phases pures (Hématite = H ; Goethite = G ; Lépidocrocite = L ; Maghémite = M). * signale les oxydes de manganèse.

Le tableau I-4 illustre une très grande diversité des conditions d'études que ce soit au niveau des phases solides ou aqueuses utilisées ou encore de la zone pHmétrique choisie. Nous allons regarder plus précisément les différents travaux menés en distinguant les expériences réalisées sur les oxydes de fer, de celles réalisées sur les oxydes de manganèse.

1.3.4.1.a) Oxydes de fer

Zhu et al. [1993], après avoir observé une photoréduction du fer (III) en fer (II) en phase aqueuse, ont regardé les effets de l'irradiation sur la dissolution de la goethite dans une solution de NaCl et de HCl (pH 1) en présence d'oxalate (donneur d'électron). Dans cette étude, ils n'ont pas observé d'augmentation de la concentration en fer total dissous en dépit d'une importante augmentation de la concentration en fer (II) provenant de la réduction du fer (III) (de 6 à 10% pour des durées d'irradiation de 0,5 à 4 heures respectivement).

Par contre, Erel et al., 1993, dans leurs expériences en laboratoire, n'ont pas détecté de fer (II) lors de l'irradiation de particules de goethite, d'hématite, d'hydroxyde de fer amorphe et de particules d'aérosol ambiants en présence d'oxalate. Quand le même type d'expérience est réalisé en remplaçant l'oxalate par le formate ou l'acétate, une fraction significative de fer (III) est réduite en fer (II). Ces résultats confirment ceux de Wehrli et al., 1989 et Siffert et Sultzberger, 1991 qui notent qu'il n'y a pas de production de fer (II) lors de l'irradiation d'hématite en suspension en présence d'oxalate. L'influence des espèces organiques sur la dissolution photoréductrice est confirmée par d'autres auteurs ; Pehkonen et al., 1993 montrent qu'en présence d'acétate, de formate ou de butyrate à pH 4.25, la dissolution photochimique des oxydes de fer (goethite, hématite, lépidocrocite et oxyde de fer amorphe) est favorisée. Litter et Blesa, [1988] et Litter et al., [1991], observent la même tendance concernant la dissolution photochimique de maghémite, favorisée avec de l'oxalate ou de l'EDTA à pH=3.

Erel et al., 1993 montrent également que le peroxyde d'hydrogène produit photochimiquement durant leurs expériences, réoxyde le fer (II)_{aq} en fer (III)_{aq}. Ils concluent également que, dans tous leurs échantillons, parmi les trois principaux oxydants présents en phase aqueuse (oxygène dissous, peroxyde d'hydrogène et ozone) le peroxyde est le plus efficace aux pH rencontrés dans l'eau nuageuse (<4,5).

Il apparaît donc qu'en présence d'oxalate, la dissolution réductrice des (hydr)oxydes de fer (III), bien que thermodynamiquement favorable, n'a lieu que si elle est induite par la lumière (figure I-13). En présence de lumière, la formation des complexes de surface est suivie par un transfert électronique via un état excité (indiqué sur la figure par un astérisque*).

Lors de la dissolution des (hydr)oxydes de fer (III) induite par la lumière, différents modes réactionnels peuvent être impliqués selon Sulzberger et al., 1989 :

- 1) Réduction photochimique du fer (III) de surface en fer (II) de surface suivi du détachement de ce dernier, accompagné par l'oxydation de l'espèce donneuse d'électron adsorbée.

2) Photolyse des complexes fer (III)-oxalate dissous entraînant une augmentation de la concentration de fer (II) en solution. Ceci a pour effet d'accroître la vitesse de dissolution ce qui se traduit sous certaines conditions par une dissolution photo-induite des hydroxydes de fer (III) selon un processus autocatalytique (figure I-12). Cornell et Schindler (1987) ont aussi observé la dissolution autocatalytique de la goethite dans une solution contenant un mélange acide/oxalate en présence de lumière.

En fait, dans les processus géochimiques, la dissolution photoréductive des oxydes de fer (III) est un processus photocatalytique : La formation d'un état électronique excité permet au système d'atteindre et de dépasser l'énergie d'activation nécessaire au transfert de l'électron (Sulzberger et al., 1989 ; Stumm et Sulzberger 1992).

Les travaux que nous avons énumérés jusqu'ici ont tous utilisé des espèces organiques pour former des complexes nécessaires au transfert électronique. Une étude menée par Faust et Hoffmann [1986] sur la dissolution photoréductive de l'hématite en présence de bisulfite (S(IV)), composé inorganique, montre que la présence de S(IV) accélère la dissolution de l'hématite en formant un complexe Fe(III)-S(IV) qui, après irradiation, donne du Fe(II) et du S(V).

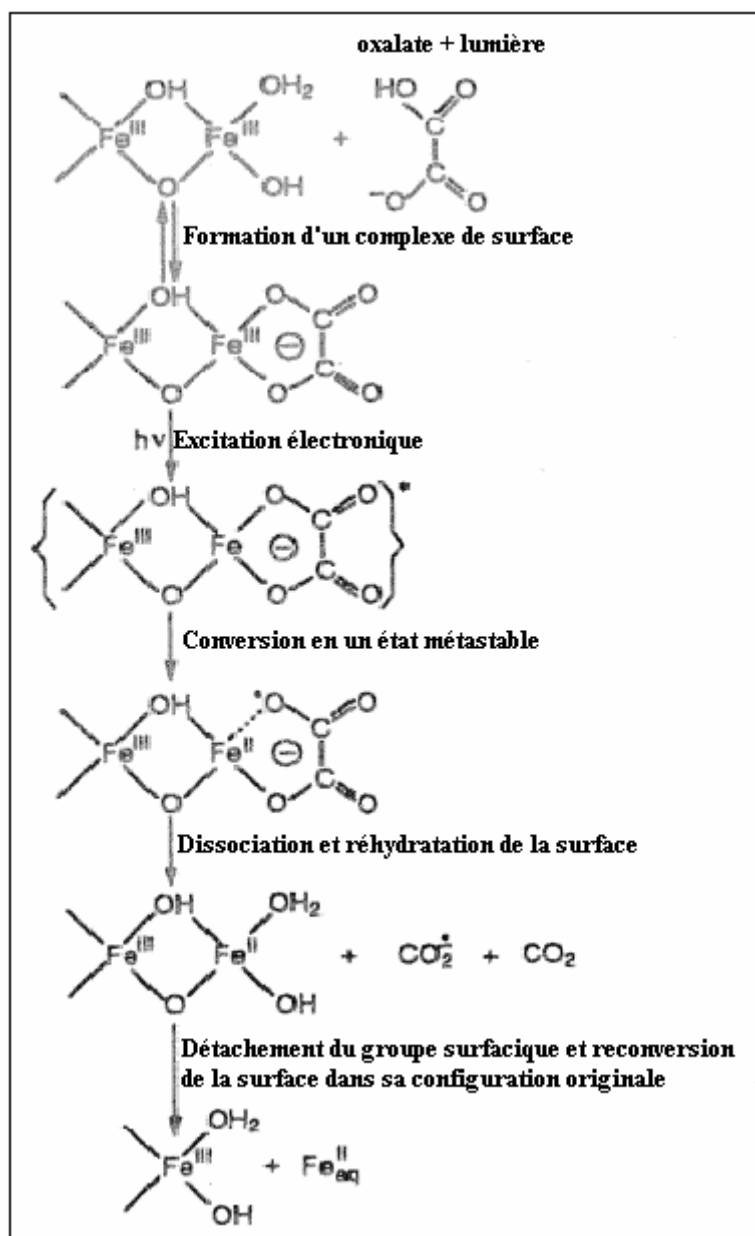
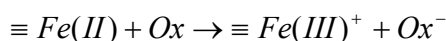


Figure I-13 : Représentation schématique de la dissolution photochimiquement induite des (hydr)oxydes de fer (III) en présence d'un complexant. (adapté de Sulzberger et al., 1989 et Hering et Stumm, 1990)

Hormis les espèces redox ou complexantes présentes en phase aqueuse, l'effet du pH sur la dissolution photochimique a lui aussi été exploré (Sulzberger et Laubcher, 1995a). Dans cette étude, les expériences ont été menées avec de la lépidocrocite dans une solution d'eau MilliQ pour des pH variant entre 3 à 6 (fixé par HClO_4 et NaOH). Les résultats mettent en avant que la dissolution photoréductive de l'oxyde de fer s'accroît lorsque le pH diminue. La diminution du pH catalyse le détachement du métal réduit en surface par protonation des groupe oxo et hydroxo voisins.

En présence d'oxydants tels que l'oxygène ou H₂O₂ (Siefert et Sulzberger, 1991 ; Sulzberger et Laubscher, 1995b), l'ion fer (II) réduit présent à la surface peut être réoxydé au lieu de se détacher de la surface. La réaction I-14 schématise la réaction d'oxydation qui se produit (Sulzberger et Laubscher, 1995b), Ox pouvant être soit O₂, soit H₂O₂.



Réaction I-14

C'est la stabilité thermodynamique de l'hydroxyde de fer (III) qui détermine dans quelle mesure le détachement ou l'oxydation a lieu. Dans le cas de l'hématite et de la goëthite, il semble que la réoxydation du $\equiv Fe(II)$ intervienne plus rapidement que le détachement du fer (II) de la surface contrairement à la lépidocrocite pour qui le détachement est plus rapide (Siefert et Sulzberger, 1991 ; Sulzberger et Laubscher, 1995).

1.3.4.1.b) Oxydes de Manganèse

Bien que peu de travaux aient été conduits sur les oxydes de manganèse, les informations disponibles semblent confirmer ce que l'on observe pour les oxydes de fer.

Dans le cadre d'expériences réalisées sur les oxydes de manganèse (MnOx) en milieu marin, Waite et al, 1988, montre que H₂O₂ ne participe pas significativement à la dissolution des oxydes de manganèse dans l'eau de mer à pH=7,1. Ceci serait dû au recouvrement total des sites MnOx de surface par la matière organique présente en milieu marin qui empêcherait donc les oxydes de surface de réagir avec H₂O₂ mais encouragerait au contraire les réactions à travers la formation d'un complexe précurseur en surface.

Spokes et Liss, 1995, au terme de leur travail sur les réactions redox induites photochimiquement en milieu marin, ont conclu que le manganèse subissait une dissolution réductive photochimiquement induite de son état oxydé Mn (IV) vers son état réduit Mn (II) (Figure I-14). Ils concluent par ailleurs, qu'en milieu marin, deux processus de dissolution correspondant à deux conditions expérimentales, peuvent être envisagés. Dans des milieux pauvres en matière organique, la photoréduction qui précède le passage en solution, a lieu au travers d'espèces intermédiaires telles que H₂O₂ alors que dans un milieu très chargé en matière organique, la photoréduction a lieu par l'intermédiaire de complexes précurseurs localisés en surface.

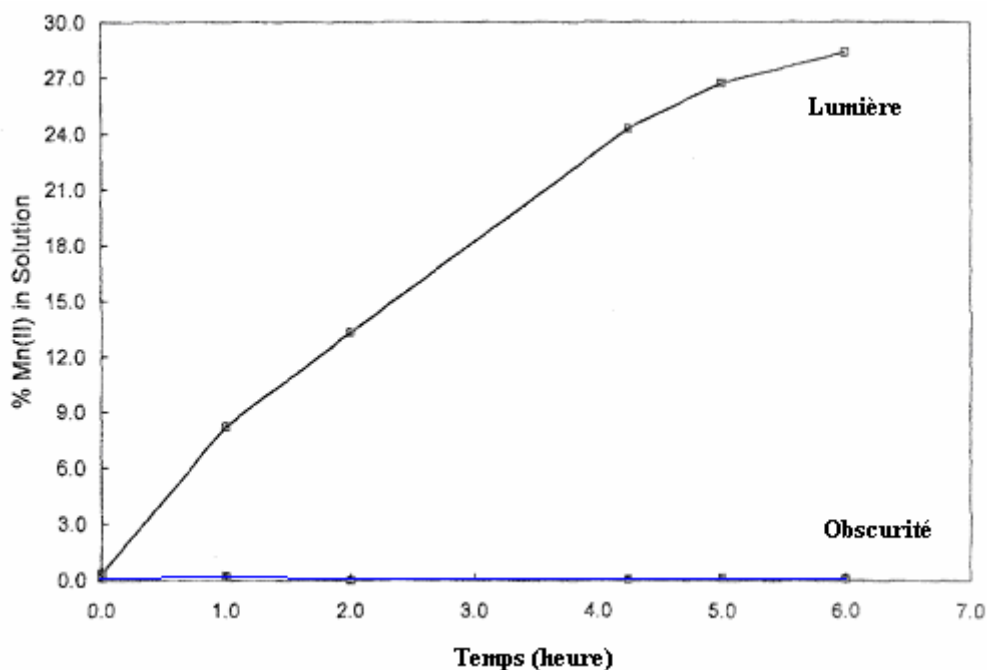


Figure I-14: Pourcentage de Mn (II) dissous dans l'eau de mer contenant 10mg/l d'acide humique. Comparaison du comportement avec et sans irradiation. (Spokes et Liss, 1995)

La dissolution photochimique des oxydes métalliques dépend donc du type de ligand qui forme un complexe avec le métal en surface mais dépend également de la nature de la phase solide. En effet il semble que l'oxalate en présence de goethite et d'hématite n'entraîne pas de photodissolution alors que pour la lépidocrocite, ce composé favorise le passage en solution du métal. Par contre, les autres composés organiques étudiés (acides carboxylique, notamment) induisent tous une photoréduction du métal. Quoi qu'il en soit, lorsque la photodissolution a lieu, elle est toujours réductive et l'étape cinétiquement limitante est toujours le départ du métal en surface et non la formation du complexe.

Par ailleurs, il ressort de ces travaux que la présence d'oxydants en solution ($O_{2\text{dissous}}$, O_3 ou H_2O_2) entraîne une compétition entre le départ du métal réduit en surface et sa réoxydation. Selon le type d'oxyde, là encore, les effets sont différents. Pour la goethite et l'hématite, contrairement à lépidocrocite, la réoxydation semble être plus rapide que le départ du métal en solution et l'oxydant joue alors un rôle inhibiteur dans la dissolution.

I.3.4.2 Phases mélangées

Le tableau I-5 résume les conditions expérimentales des travaux menés sur la dissolution photochimique de phases solides complexes.

Auteurs	Phase	Irradiation (nm)	Phase aqueuse	pH	durée (h)
Pehkonen et al., 1993	Aérosols urbains sur filtre	320 - 800	Formate, acétate, oxalate, butyrate, formaldéhyde	3.5-4.5	25
Zhu et al., 1997	Aérosols minéraux marins, origine Afrique, prélevé Barbades	naturelle, 290 - 385	Aucune	5.54	temps de transport
Zhuang et al., 1992	aérosols marins, urbains et ruraux	250-450	Aucune	0-8	temps de transport
Erel et al., 1993	Aérosols ambiants	naturelle	phase aqueuse naturelle formate, acétate, oxalate, et S(IV)	2.2-7.1	
Borer et al., 2005	complexe Fe(III)-DFOB et Fe(III)-aerobactin	300-460	siderophore (DFOB) (milieu marin)	4.5 et 6.3	4
Siffert et al., 1994	aérosol ambiant en suspension	320-390	Oxalate, formate, acétate	3.1-4.2	25
Kuma et al., 1991	nitrate ferrique	naturelle : 220-700 lampe UV : 220-700	eau de mer avec substances organiques (acides aminés, acides carboxyliques, alcools, aldéhydes)	8.1	1,5 et 3
Johnson et al., 1994	fer inorganique $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ et fer naturel :dust asiatiques prélevés en mer	artificielle et naturelle	Eau marine de surface	6-8	journée
Kuma et al., 1995	$\text{Fe(II)}=\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Fe(III)}_{\text{dissous}}=\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	400-700	Eau de mer + acides hydrocarboxyliques (HCA)	8.1	3

Tableau I-5 : Résumé des expériences de dissolution menée en présence d'irradiation sur des phases complexes.

Comme l'illustre le tableau I-5, il existe peu de données sur la dissolution photochimique de phases complexes.

Après avoir collecté sur filtre, des aérosols d'origine marine sur quatre îles du Pacifique Nord, Zhuang et al., 1992, ont cherché d'une part, à caractériser les différentes formes chimiques du fer en distinguant le fer présent initialement sous forme d'oxyde de celui présent dans le réseau aluminosilicaté et d'autre part à déterminer la dissolution du fer des aérosols marins dans une phase aqueuse atmosphérique artificielle simulant le brouillard, l'eau de pluie et l'eau nuageuse (eau désionisée, acidifiée à pH 2-5,6). Pour distinguer les différentes formes chimiques du fer, ils ont réalisé deux types d'expériences :

Pour le fer sous forme d'oxyde, ils ont introduit une portion de filtre dans une solution de H_2SO_4 2N, pendant 2 heures à 50°C puis ils ont ajouté de l'eau désionisée et secoué la nouvelle solution pendant 3 heures à 20°C . Ils ont ensuite filtré puis analysé la solution.

Pour le fer aluminosilicaté, ils ont cette fois mis en présence une portion du filtre dans un mélange de HCl, HNO_3 et HF, pendant 1 heure à 100°C , puis à 50°C pendant 12 heures. Ils

ont ensuite complété à 100g avec de l'eau désionisée puis secoué pendant 2 minutes avant filtration puis analyse.

Les résultats de leurs travaux montrent que plus de 90% du fer présent dans les aérosols marins peut être dissous dans une solution acide (H_2SO_4 2N).

Ils montrent aussi que la solubilité du fer dans les aérosols marin est de 5 à 17 fois supérieure à celle des loess chinois au même pH (0.4 % \pm 0.3 pour la solubilité totale du fer dans le loess chinois et 56% \pm 32 pour les aérosols marins) et, sans avoir réalisé d'expérience d'irradiation, ils attribuent cet écart à la photoréduction du fer (III) en fer (II) durant le transport longue distance de l'aérosol.

Ils avancent finalement que la photoréduction du fer (III) en fer (II) pourrait être un important mécanisme augmentant la solubilité du fer, qui se retrouverait alors plus rapidement dans les eaux de pluie, de brouillard ou nuageuses.

Ce point de vue ne fait cependant pas l'unanimité. Zhu et al., 1993 puis Zhu et al., 1997 ayant étudié la variabilité du fer (II) et du fer soluble total dans les poussières d'origine nord africaines prélevées aux Barbades, montrent bien que l'irradiation accroît le rapport fer (II) sur fer total en solution mais ils montrent en revanche que la quantité totale de fer dissous n'a pas variée et ce, même si l'irradiation se prolonge durant 48 heures (voir paragraphe précédant sur la dissolution de la goethite par ces auteurs). Ils expliquent cette divergence par le fait que la photoréduction du fer (III) en fer (II) est une réaction très rapide, se produisant en quelques minutes, alors que la dissolution des oxydes de fer est un processus très lent. Ils concluent donc que si les transformations photochimiques peuvent effectivement changer l'état redox du fer durant le transport de l'aérosol, de telles transformations affectent principalement la fraction soluble du fer et n'ont pas de substantiel effet sur la solubilité totale du fer (6,2%).

D'autres auteurs (Siefert et al. 1994) ont cherché également à caractériser la dissolution d'aérosols ambiants dans l'eau nuageuse en présence de lumière. Dans cette étude, ils ont collecté trois types d'aérosols ambiants à différents endroits (Whiteface Mountain, NY ; Pasadena, CA ; Séquoia National Park, CA) puis ils les ont mis en suspension dans une phase aqueuse atmosphérique artificielle composée d'eau milliQ, d'acide perchlorique et d'acides organiques donneurs d'électrons, habituellement présents dans l'atmosphère (oxalate, formate, acétate). Ces composés, en plus d'être d'excellents donneurs d'électrons dans l'atmosphère sont aussi connus pour dissoudre photochimiquement les oxyhydroxydes de fer (Pekkonen et al. 1993). Ils ont également tenu compte de la présence de peroxyde d'hydrogène dans la phase aqueuse atmosphérique en introduisant une concentration de $2\mu\text{M}$ de H_2O_2 . Quel que soit le type d'aérosol considéré, ils sont arrivés à la conclusion que les

vitesses de production de $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ et de H_2O_2 était plus rapides en présence d'irradiation que dans l'obscurité.

I.3.5. Photochimie et énergie lumineuse (longueur d'onde)

Que ce soit en phase aqueuse ou lors de la dissolution de particules, une énergie minimale est requise pour initier les réactions et notamment la photoréduction des métaux. L'intégralité du spectre solaire ne va donc pas engendrer la photochimie. Ainsi Rich et Morel établissent que seuls les rayonnements de longueur d'onde inférieure à 560 nm peuvent photoréduire le fer. Pour Wells et al, 1991b, ce sont les rayonnements inférieurs à 400 nm qui sont actifs dans la réduction de la ferrihydrite. Pekhonen et al., 1993 ont trouvé des vitesses de photoréduction maximales pour une longueur d'onde égale à 330 nm avec une décroissance continue jusqu'à 405 nm.(Figure I-15)

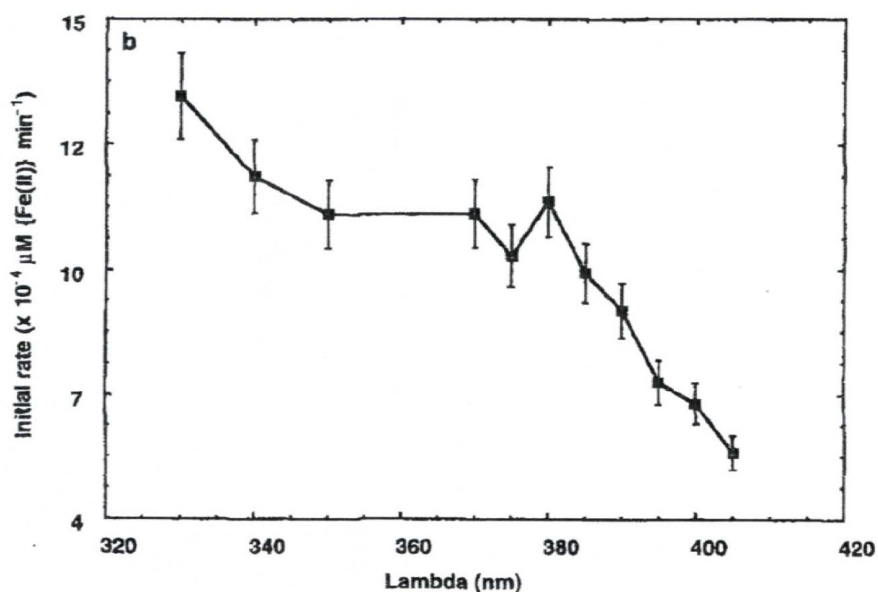


Figure I-15 : Dépendance à la longueur d'onde de la photoréduction d'hydroxyde de fer (III) amorphe en présence de formate. (A partir de Pekhonen et al., 1993)

Faust et Hoffmann {1986} obtiennent des vitesses de production photochimique du fer variant de 0,6 à 10,4 nmol/m²min sur le domaine de longueur d'onde 676-350 nm respectivement.

I.3.6. Conclusion

De part la position des nuages dans l'atmosphère et l'impact des radiations solaires, la photochimie apparaît comme un paramètre très important dans les réactions atmosphériques. La formation d'espèces extrêmement réactives ainsi que la capacité du rayonnement à libérer les complexes de surface rendent son étude nécessaire pour la compréhension des processus de dissolution dans la goutte nuageuse. Il semble toutefois que l'action de la photochimie sur la dissolution se traduise principalement par une photoréduction de certains métaux de transition accompagnant leur détachement de la surface de la phase solide. Signalons enfin que la présence d'espèces oxydantes en solution crée une compétition entre le départ du métal de surface photoréduit et sa reoxydation qui inhiberait alors ce passage en solution.

I.4. Elaboration du schéma de l'étude

Après avoir exploré les différents processus de dissolution ainsi que les différents paramètres susceptibles d'induire une variation de cette dissolution, nous constatons qu'une multitude de facteurs est en compétition avec la photochimie. La prise en compte de ces facteurs va servir à délimiter le cadre de cette étude.

I.4.1. Orientation de l'étude

A l'issu de ce premier chapitre bibliographique, il apparaît que le passage en solution des particules atmosphériques est dépendant des propriétés de chacune des phases solides et aqueuse. Tout d'abord nous avons vu que l'origine ainsi que la nature des liaisons chimiques liant les éléments à la matrice principale dans les particules jouaient un rôle prépondérant lors du passage en solution. Nous avons également souligné que la taille des aérosols est un paramètre qu'il convient de ne pas négliger lors d'expériences de dissolution.

La valeur du pH est, de loin, le principal facteur qui détermine le passage en solution des particules. Nous avons vu qu'une simple variation de pH entraînait instantanément une variation de la solubilité et que cette dernière était dépendante de la zone de pH dans laquelle se déroulaient les expériences. Au cours de la dissolution, le pH va également subir des variations liées à la dissolution de la phase solide qui va libérer des espèces neutralisantes ou acidifiantes. Dès lors, le suivi du pH devient une condition incontournable dans la suite de ce travail pour caractériser l'impact de l'irradiation sur la dissolution.

Par ailleurs, au travers des nombreuses études réalisées sur la dissolution, il ressort que la photochimie peut jouer un rôle important dans ces processus de dissolution. La quasi-totalité

des travaux illustrant cet impact ont été réalisés en présence de complexants type oxalate ou acides organiques. Autre point très important, l'élément solubilisé était dans tous les cas un métal de transition (le fer le plus souvent et le manganèse à un degré moindre). En présence de complexants, il s'avère que l'irradiation permet de favoriser le passage en solution du métal via un transfert électronique au travers du complexe de surface qui s'est formé. Ce transfert électronique s'accompagne d'un changement d'état redox du métal qui correspond, dans le cas du fer et du manganèse, à une réduction. Nous avons également rappelé dans cette partie que, pour les métaux de transition, la solubilité dépend directement de la spéciation redox du métal ce qui souligne l'importance de ces processus de réduction photochimique. Qu'en est-il cependant lorsque la phase aqueuse ne contient pas de complexant ?

De la même façon, nous savons aujourd'hui que dans la phase aqueuse atmosphérique, se trouvent de nombreuses espèces radicalaires (notamment OH, HO₂). La présence de ces espèces va-t-elle modifier la dissolution photochimique des particules dans la phase aqueuse ?

C'est à ces deux questions que je vais m'efforcer de répondre dans ce travail.

I.4.2. Choix des moyens d'étude

Pour répondre à ces deux principales interrogations, j'ai choisi de réaliser des expériences de dissolution en laboratoire, de manière à pouvoir contrôler les différents paramètres expérimentaux.

Bien que la goutte d'eau soit plutôt assimilable à un système fermé du point de vue des interactions entre les phases solide et liquide, j'ai choisi de travailler en système ouvert car de cette façon, le système se trouve toujours hors équilibre. Tout phénomène de précipitation des composés qui seraient arrivés à saturation est évité et notre système permet donc de suivre exclusivement les réactions de dissolution.

Le fait de travailler en circuit ouvert est un des points novateur de ce travail puisque d'un point de vue photochimique et atmosphérique, aucune recherche réalisée dans de telles conditions n'a encore été publiée. Précisons également que si la finalité de ce travail réside dans la compréhension des processus de dissolution dans la goutte atmosphérique, il ne s'agit pas ici de reproduire à l'identique cette goutte d'eau mais plus exactement de simplifier le système pour mettre en avant et étudier un processus particulier : Le rôle de la photochimie sur la dissolution.

Chapitre II.

Mise en œuvre expérimentale.

A l'occasion de ce chapitre, nous aborderons les moyens mis en œuvre pour explorer la dissolution des particules. A ce titre, le dispositif expérimental, les caractéristiques des phases solide et liquide ainsi que le protocole expérimental y sont détaillés.

II.1. Dispositif expérimental

L'étude expérimentale de la dissolution de particules en laboratoire nécessite de pouvoir mettre en présence les phases solides particulières et une phase aqueuse. Ce contact entre les phases doit se produire dans des conditions environnementales parfaitement contrôlées, aussi bien pour la composition chimique de la solution aqueuse que pour le flux de photons ou la température. La première étape de cette étude fut donc la conception d'un tel outil capable de reproduire au mieux les conditions nuageuses, notamment le rapport « charge particulaire/volume d'eau » représentatif d'une goutte ainsi que l'apport d'une irradiation homogène. Par ailleurs, une étude en système fermé ne permettant pas de pouvoir distinguer l'étape de dissolution de celle de précipitation de la phase solide, ce réacteur devait permettre de travailler en système ouvert. Dans ces conditions, les particules sont continuellement soumises à un flux de solution altérante renouvelée, ce qui maintient le système hors équilibre et qui, par conséquent, limite au maximum toute possibilité de re-précipitation des phases dissoutes (les conditions de saturation sont présentées au terme de ce chapitre au paragraphe II-6-3). Cependant le fait de travailler en circuit ouvert nous éloigne quelque peu des conditions réelles rencontrées dans la goutte d'eau, cette dernière se rapprochant plus du système fermé. En m'appuyant sur les précédents réacteurs conçus au laboratoire (Desboeufs et al., 1999), j'ai donc développé une nouvelle cellule photochimique (Figure II-1 et élément 8 de la photo II-1).

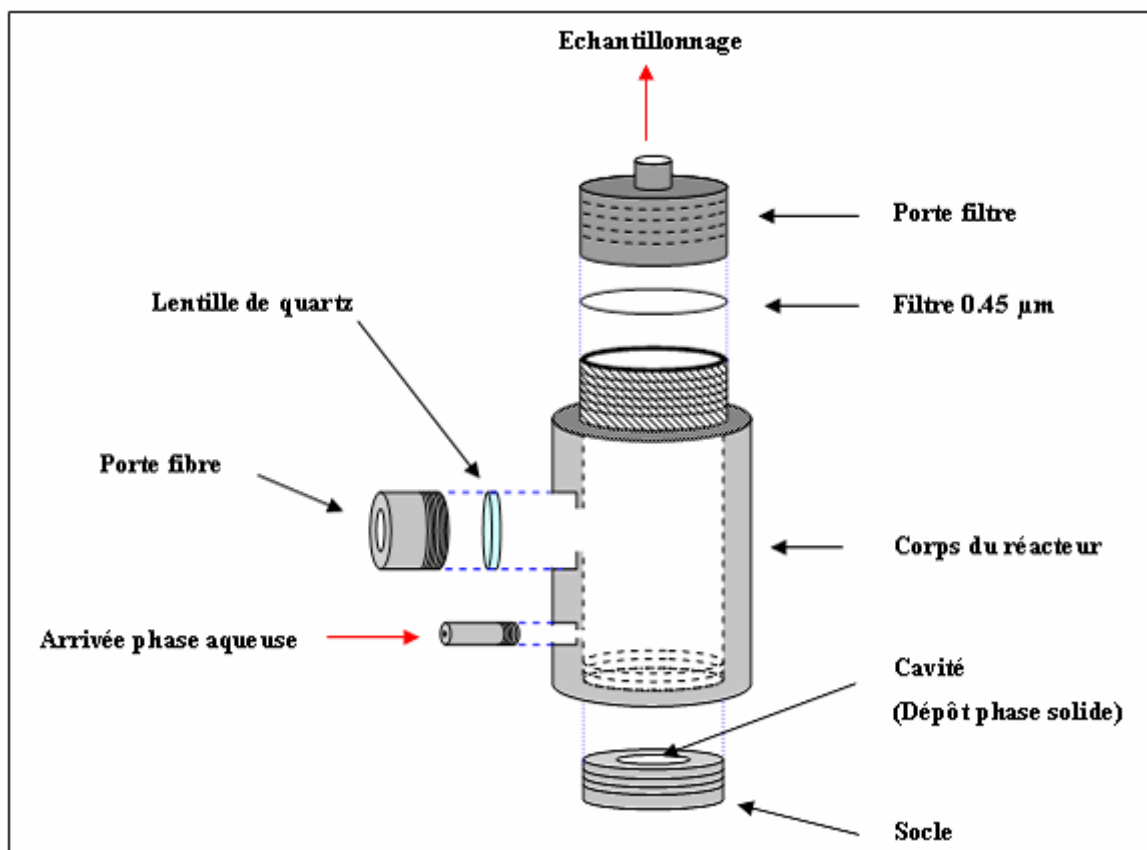


Figure II-1: Schéma du réacteur photochimique.

L'ensemble du dispositif expérimental, détaillé sur la photo II-1, s'articule autour d'un élément central composé d'un réacteur de dissolution adapté pour recevoir une source lumineuse et pour fonctionner en circuit ouvert. L'ensemble du dispositif se décompose en trois parties. Une première partie constituée par ce réacteur de dissolution, une seconde représentant le circuit parcouru par la phase aqueuse et une dernière partie constituée par le système d'irradiation.

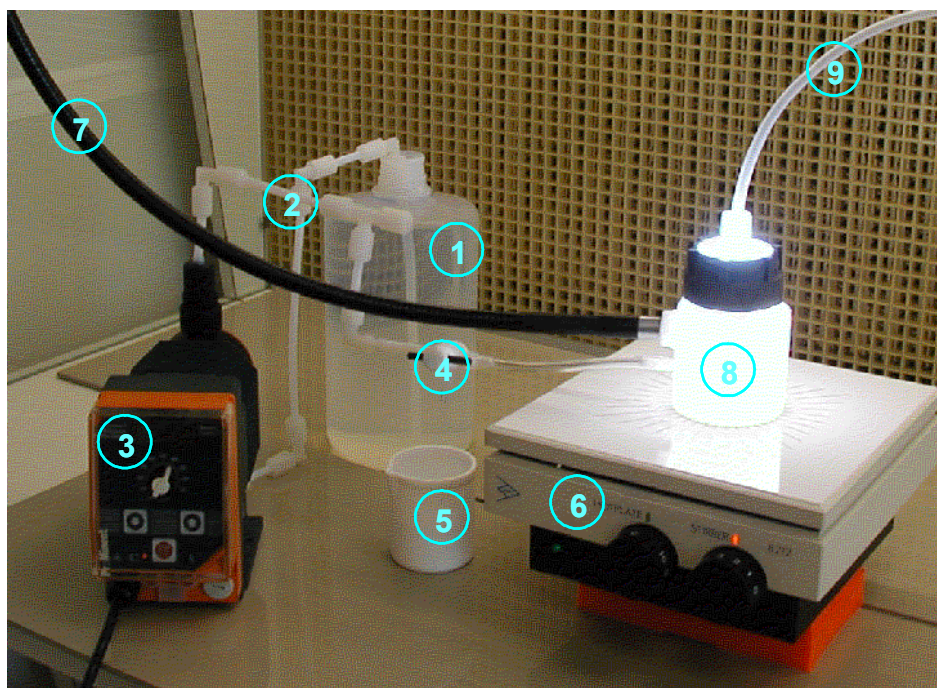


Photo II-1: Dispositif expérimental avec irradiation. □ Bouteille Téflon 2L. □ Système de tuyauterie en Téflon. □ Pompe à débit constant. □ Vanne 3 voies. □ Poubelle. □ Agitateur magnétique. □ Fibre optique. □ Réacteur photochimique. □ Tuyauterie post-réacteur et Zone d'échantillonnage.

II.1.1. Le réacteur photochimique.

Ce réacteur (figure II-1 et élément 8 de la photo II-1) de 90 mm de haut sur 70 mm de diamètre, pour un volume de 73,7 mL, est entièrement constituée de Téflon™ PTFE (PolyTetraFluoroEthylene), matériau inerte chimiquement qui limite donc les risques d'adsorption des métaux et de réaction de surface des espèces chimiques dissoutes. La densité de la poudre de Téflon™ PTFE utilisée pour la conception de cette cellule est de $2.16 \pm 0.2 \text{ g/cm}^3$. Par ailleurs le PTFE possède le très gros avantage d'avoir une excellente réflectance diffuse de la lumière sur une très large gamme de longueurs d'onde s'étalant de l'UV au proche Infrarouge en passant par le domaine visible. Weidner et Hsia (1981) montrent que cette réflectance du PTFE est probablement supérieure sur la gamme 200-2500 nm à celle des autres matériaux connus à cette date et que sur un domaine plus restreint allant de 300 à 1800 nm cette réflectance diffuse est même supérieure à 99% pour une densité de 1 g/cm^3 (Figure II-2a). En normalisant à 1 la réflectance maximale (> 99%) obtenue pour une densité de PTFE de 1 g/cm^3 , la figure II-2b montre que pour une densité comprise entre 1.96 et 2.36 g/cm^3 correspondant à notre réacteur, la réflectance relative est comprise entre 99 et 99.5%. La réflectance absolue de la cellule est donc voisine de 99 %.

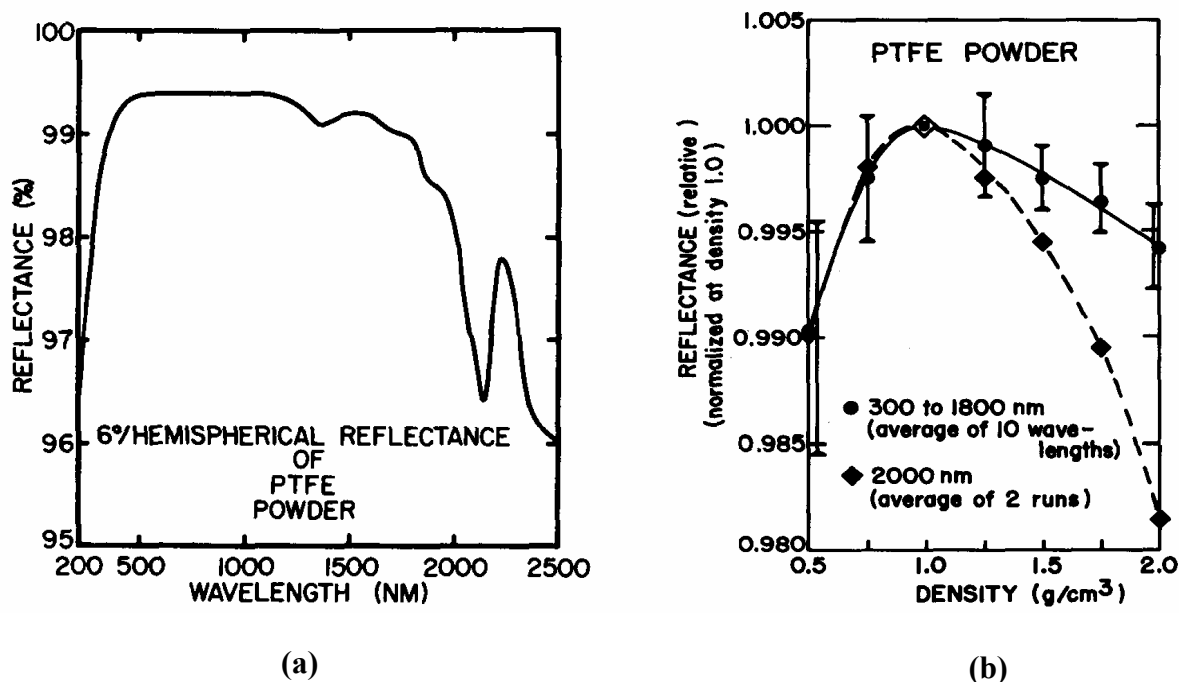


Figure II-2: Reflectance du PTFE (d'après Weidner et Hsia, 1981). (a) : Facteur de réflectance hémisphérique (relativement à un diffuseur parfait) d'une poudre de PTFE pressée de 10-mm d'épaisseur et d'une densité de 1g/cm³. (b) : Réflectance relative de la poudre de PTFE pressée en fonction de la densité de la poudre (épaisseur de 10-mm).

Par ailleurs, le spectre de notre système d'irradiation (300-800 nm, cf § II-1.3) correspond au domaine où la réflectance est maximale sur la figure II-2a, et par conséquent, d'après la figure II-2b, de 300 à 800 nm, la réflectance absolue dans le réacteur sera voisine de 99%. Cette propriété optique est primordiale dans le cadre de cette étude puisque c'est elle qui va autoriser l'hypothèse d'une irradiation homogène dans l'ensemble du réacteur grâce à de nombreuses diffusions des photons sur les parois du réacteur.

Les particules sont déposées dans une cavité creusée dans le socle de la cellule. Un agitateur magnétique recouvert de téflon, qui permet la mise en suspension des particules et l'homogénéité du mélange, est également déposé sur ce socle. La présence de la cavité dans l'embase permet aux particules de ne pas être écrasées par l'agitateur. L'introduction de la phase aqueuse se fait par un orifice placé à la base d'une paroi du réacteur (figure II-1).

L'irradiation parvient au cœur de la cellule par l'intermédiaire d'une fibre optique à cœur liquide de diamètre 8 mm et de longueur 1 mètre dont l'extrémité, fixée à l'aide d'un porte-fibre, est séparée du réacteur par une fenêtre en quartz d'épaisseur 2 mm, transparent aux radiations UV et visibles.

Un filtre Sartorius™, en acétate de cellulose de porosité 0.45µm et de diamètre 47 mm, est disposé au sommet du réacteur et permet de différencier deux fractions du mélange : Nous définirons comme soluble la fraction traversant le filtre et comme insoluble celle restant prisonnière à l'intérieur du réacteur.

Les échantillons contenant la phase dissoute sont prélevés après avoir traversé le filtre.

II.1.2. Le système de circulation de la phase aqueuse.

L'ensemble du dispositif constituant le circuit de la phase aqueuse est constitué par une tuyauterie en téflon. Le débit est assuré par une pompe à membrane (Prominent® tout téflon™ avec valves en agate). La circulation de la phase aqueuse à l'intérieur du réacteur se faisant de manière verticale de bas en haut prévient néanmoins le dépôt d'une importante quantité de matière solide sur le filtre. Un robinet à trois voies situé entre la sortie de la pompe et l'entrée de la cellule permet de diriger la solution vers l'entrée du réacteur ou vers la poubelle.

II.1.3. La source de lumière

Cette partie du dispositif expérimental est fondamentale car de l'irradiation va dépendre l'ensemble des paramètres photochimiques observés par la suite. Dans l'optique de reproduire au mieux les conditions atmosphériques, et donc ici le spectre solaire, la source d'irradiation, conçue par MC2, est composée d'une lampe à arc au Xénon de puissance 125 Watts, modèle 125 W MSR avec ballast positionnée dans un réflecteur ellipsoïdal. Cette source lumineuse est amenée au réacteur via la fibre optique précédemment citée, connectée au générateur. L'extrémité de cette fibre est composée d'un hublot en silice, transparent aux UVs, de 21 mm de diamètre pour 1.6mm d'épaisseur. Cette fibre optique est reliée au réacteur via un porte-fibre. (Figure II-1).

Une comparaison du spectre de cette lampe par rapport au spectre solaire, réalisé à midi par ciel clair, est présentée figure II-3

Il ressort de cette comparaison que le spectre de la lampe balaye bien l'ensemble du spectre solaire et ce, de manière continue (Figure II-3, gauche). Le rapport de ces deux spectres présenté sur la figure II-3 droite montre cependant que la lampe est relativement plus énergétique que le rayonnement solaire d'un facteur 3 dans l'UV (300-400 nm).

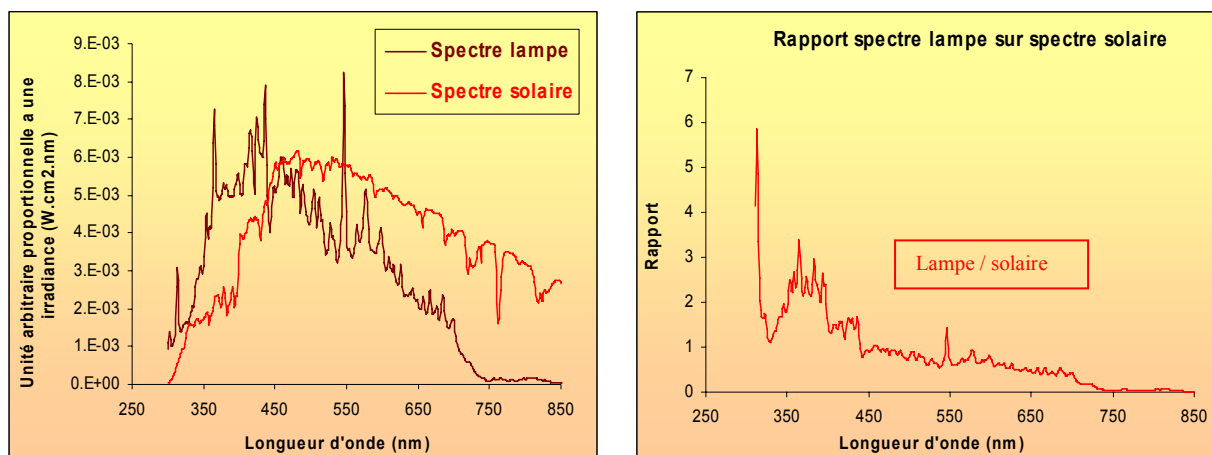


Figure II-3: Calibration du dispositif lumineux par rapport au spectre solaire. A gauche : Spectre de la lampe et spectre solaire. A droite : Rapport spectre lampe sur spectre solaire.

II.1.4. Protocole opératoire

Une fois l'assemblage de la cellule effectué, et après avoir introduit les particules dans la cavité prévue à cet effet (figure II-1), la pompe est mise en fonctionnement. Dans un premier temps, la vanne (élément 4 de la photo II-1) est orientée de façon à envoyer la solution vers la poubelle dans le but d'évacuer les bulles d'air et de remplir le système de tuyauterie. La vanne est ensuite commutée pour introduire la phase aqueuse dans la cellule. Le temps initial de référence $t_0=0$ est pris dès que la solution entre en contact avec les particules. C'est à cet instant que sont déclenchés à la fois le chronomètre et l'agitation. Les prises d'échantillons sont ensuite effectuées en sortie de réacteur en suivant la même séquence que celle utilisée par Desboeufs (2001) pour ses travaux de thèse. Durant les 20 premières minutes, ils sont effectués toutes les 1min45s, puis jusqu'à $t=30$ min toutes les 2min et enfin un prélèvement est effectué aux temps $t=45, 60$ et 90 min. Ces temps de prélèvement sont quasiment identiques pour toutes les expériences et peuvent varier en fonction du temps de remplissage de la cellule. La durée de chaque prise d'échantillon est dans tous les cas de 1min30s.

Le débit nécessaire au calcul de la vitesse de dissolution, supposé constant tout au long des 90 minutes d'expérience, est suivi continuellement par pesée des différents volumes échantillonnés. Cependant l'obturation des pores du filtre fait que, bien que ce débit soit supposé constant, une légère variation (une diminution maximale de 3 mL/min entre le débit du premier prélèvement (19,3 mL/min) et du dernier prélèvement (16.7 mL/min) soit une variation maximale de 15 %) est observée durant les 90 minutes que dure une expérience type. En conséquence, le débit qui servira à calculer les vitesses de dissolution sera le débit médian calculé pour l'ensemble des débits d'une expérience. Un exemple d'évolution du débit est présenté (Figure II-4).

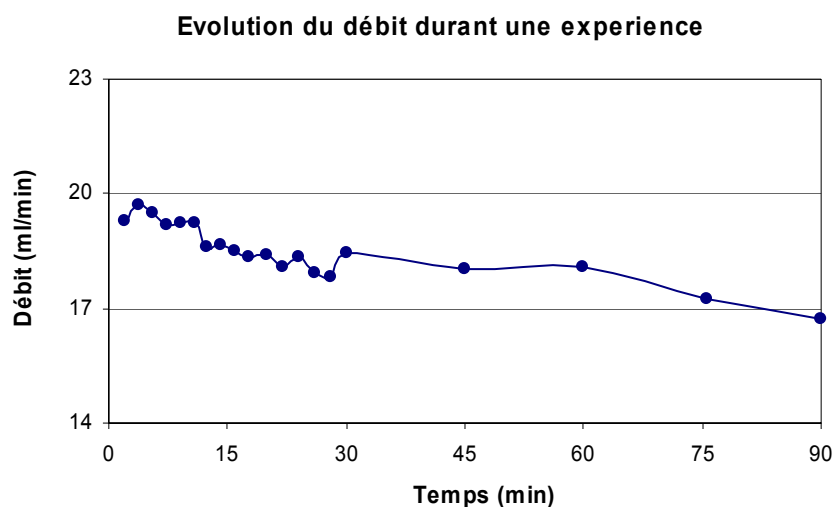


Figure II-4: Evolution du débit au cours d'une expérience type de dissolution sur le sol du Niger.

Les échantillons sont récoltés dans des flacons en polypropylène ou en polyéthylène préalablement acidifiés avec 300 μL d'acide nitrique ultra pur (HNO_3 à 65% Normatom™ ; Prolabo®) pour les amener à pH 1. Cette acidification est nécessaire pour empêcher les interférences dues à la matrice pouvant survenir lors de l'analyse ainsi que pour prévenir d'éventuelles adsorptions d'éléments sur les parois des flacons.

Une fois l'expérience terminée, la pompe est stoppée et le réacteur retourné pour que la phase solide se dépose sur le filtre. L'arrivée d'eau est alors remplacée par un flux d'azote pur sous pression permettant l'évacuation au travers du filtre de la phase aqueuse résidant encore dans la chambre de dissolution. Le filtre est ensuite récupéré puis séché avant d'être conservé dans une boîte de pétri en polycarbonate.

II.2. La cinétique de dissolution

II.2.1. Vitesse de dissolution

Lors de leurs travaux sur la cinétique de dissolution des aérosols dans la goutte nuageuse, Desboeufs et al. (1999) ont suivi la vitesse de dissolution des éléments. Pour cela ils ont exprimés l'équation de la vitesse de réaction dans ce type de réacteur fonctionnant en circuit ouvert. Cette vitesse de réaction s'exprime comme le nombre de moles consommées par unité de temps.

Le fait de se trouver en circuit ouvert nécessite de tenir compte du passage constant de la solution altérante qui a pour effet de diluer le système. Ainsi, pour un réacteur de dissolution parfaitement agité, avec un débit d'entrée égal au débit de sortie (volume constant contenu dans la chambre de dissolution), la vitesse de réaction en fonction des paramètres du réacteur et des concentrations mesurées en éléments dissous peut s'écrire (Desboeufs et al., 2001):

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

Équation II-1

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

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

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

Équation II-2

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

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

Équation II-3

L'expression de la vitesse de dissolution en circuit ouvert dans de telles conditions expérimentales s'écrit alors finalement :

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

Équation II-4

Ce travail se déroulant également en circuit ouvert, c'est avec cette formule que sera calculée la vitesse de réaction dans le réacteur en régime continu. Cette équation n'est cependant valable qu'une fois la cellule complètement remplie. Elle ne traduit pas correctement les phénomènes observés lors du remplissage de la cellule et ne s'applique donc pas au premier prélèvement. Dans ce cas particulier l'équation se trouve modifiée ainsi :

$$v = \frac{VC}{t_1 + \Delta t_p / 2}$$

Équation II-5

Avec v , la vitesse moyenne de dissolution pendant la phase de remplissage et t_p le temps de prélèvement. Comme le temps entre deux prélèvements est quasiment égal à la durée du prélèvement alors $\Delta t \approx \Delta t_p$.

II.2.2. Validation expérimentale de la formule de vitesse de dissolution

La principale condition de validité de cette formule est que le réacteur soit homogène pour la phase dissoute. Pour obtenir cette condition, le contenu du réacteur doit être toujours parfaitement mélangé avec l'arrivée de la solution altérante

Pour vérifier cette hypothèse une expérience de dilution sans réaction a été réalisée. Pour cette expérience, la cellule a été remplie d'une solution d'acide chlorhydrique 0.1 mol.L^{-1} , puis de l'eau MilliQ™ (pH entre 5 et 7) a été injectée à débit constant, dans des conditions semblables à celles de nos expériences, de façon à progressivement remplacer l'acide. Des mesures de pH ont été effectuées en sortie de réacteur pour rendre compte de cette dilution.

Dans ce cas, il n'y a aucune réaction dans la cellule de dissolution ($v = 0$ car $v = \frac{dn}{dt} = 0$).

Par ailleurs, la concentration en ions H^+ dans l'eau MilliQ™ en entrée ($C_e \leq 10^{-5}M$) étant négligeable par rapport à celle de l'acide, elle sera prise comme nulle ($C_e = 0$). La concentration de sortie sera celle que l'on trouve à l'intérieur du réacteur ($C_s = [H^+]$).

Dans ces conditions, l'équation II-4 devient :

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

Équation II-6

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

$$pH(t) = \left(\frac{D}{V(\ln 10)}\right)t + pH(t=0)$$

Équation II-7

Pour un débit d'expérience de 24 ml.min^{-1} et sachant que le volume de la cellule est de $73,7 \text{ ml}$ (d'après les plans d'usinage et vérifié par pesée du réacteur rempli d'eau), la pente théorique d'évolution du pH en fonction du temps est de $0,14 \text{ min}^{-1}$.

La pente expérimentale déduite de la droite $\text{pH}=f(t)$ présentée en figure II-5 est de $0,14 \text{ min}^{-1}$. Cette valeur est égale à la pente théorique et valide donc l'hypothèse d'une parfaite agitation du réacteur et donc l'homogénéité de concentration de la phase aqueuse. Nous pouvons ainsi conclure de cette expérience que les concentrations trouvées en sortie de réacteur sont similaires aux concentrations en espèces dissoutes dans la chambre de dissolution, et donc que les équations de vitesse sont utilisables dans la suite de ce travail. La première partie de cette courbe confirme également que la période de remplissage est un problème critique pour nos expériences et que la stabilisation des concentrations apparaît autour de 4 minutes.

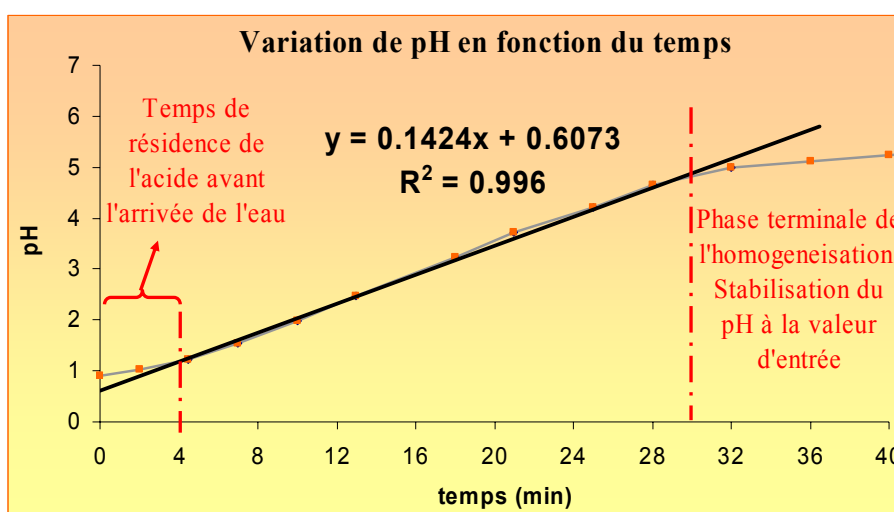


Figure II-5 : Evolution du pH en sortie de cellule préalablement remplie d'acide en fonction du temps de rinçage par l'eau MilliQ.

Une fois validée la formule de vitesse de dissolution en circuit ouvert par le contrôle de l'homogénéité du réacteur, il restait encore à calibrer le flux de radiations présent au cœur de la chambre de dissolution.

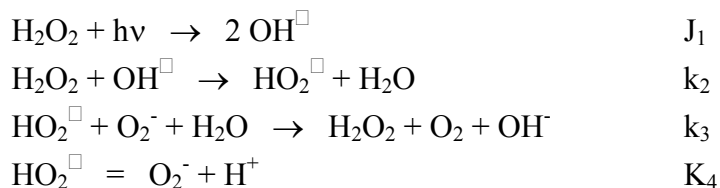
II.3. Calibration du flux actinique dans la cellule : Constante de photolyse de H_2O_2 .

Le flux actinique (le mot actinique renvoyant aux radiations capables d'initier la photodissociation) est l'unique quantité radiative appropriée pour la mesure des fréquences de photolyse, comme l'a démontré en détail Madronich (1987). Cette densité de flux caractérise l'énergie photonique disponible localement dans un volume donné, pour toutes les interactions possibles entre les molécules présentes et les photons incidents. Il est obtenu en

intégrant la radiançe dans tout l'espace et possède les mêmes unités que l'irradiance ($W/m^2/nm$). Afin de déterminer ce flux actinique dans la chambre de dissolution sous irradiation, une série de mesures d'actinométrie chimique basée sur la mesure de la photolyse du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) a été réalisée.

II.3.1. Constantes de photolyse théorique et expérimentale de H_2O_2 .

Les 4 réactions nécessaires au calcul de la constante recherchée sont les suivantes :



Avec: $k_2 = 2,21 \cdot 10^7 M^{-1} \cdot s^{-1}$ (Walcek et al., 1997)
 $k_3 = 8,4 \cdot 10^7 M^{-1} \cdot s^{-1}$ (Walcek et al., 1997)
 $K_4 = 2,05 \cdot 10^{-5}$ (Walcek et al., 1997)

La vitesse de dégradation de H_2O_2 , $\frac{d[H_2O_2]}{dt}$, est définie par l'égalité suivante :

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = - J_1[H_2O_2] - k_2[H_2O_2][OH^\square] + k_3[HO_2^\square][O_2^-][H_2O]$$

Équation II-8

L'hypothèse de l'état quasi-stationnaire appliquée successivement aux deux radicaux HO_2^\square et OH^\square donne :

$$\frac{d[HO_2^\square]}{dt} = 0 = k_2[H_2O_2][OH^\square] - 2 k_3[HO_2^\square][O_2^-][H_2O]$$

Équation II-9

D'où $2 k_3 [HO_2^\square][O_2^-][H_2O] = k_2 [H_2O_2][OH^\square]$

Équation II-10

et
$$\frac{d[OH^\bullet]}{dt} = 0 = 2 J_1[H_2O_2] - k_2[H_2O_2] [OH^\bullet]$$

Équation II-11

D'où :
$$[OH] = 2 J_1 / k_2$$

Équation II-12

Ensuite dans l'équation (II-8), la substitution de « $k_3 [HO_2^\bullet][O_2][H_2O]$ » par « $k_2 [H_2O_2][OH^\bullet] / 2$ » et de « $[OH^\bullet]$ » par « $2 J_1 / k_2$ », permet d'obtenir :

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = - J_1 [H_2O_2] - k_2 [H_2O_2] \frac{2 J_1}{k_2} + k_2 [H_2O_2] \frac{J_1}{k_2}$$

Équation II-13

L'expression de la vitesse de dégradation de H_2O_2 prend finalement une forme beaucoup plus simple :

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = - 2 J_1 [H_2O_2]$$

Équation II-14

Dans le réacteur la vitesse de réaction est donnée en mol min^{-1} . Dans ces unités, l'équation II-14 devient donc :

$$V \cdot \frac{d[H_2O_2]}{dt} = - 2 \cdot J_1 \cdot [H_2O_2] \cdot V$$

Équation II-15

En tenant ensuite compte de l'expression de la vitesse de réaction en fonction de la concentration en sortie pour un réacteur en cycle ouvert parfaitement agité (Equation II-1), l'équation devient pour ce cas particulier :

$$- 2 \cdot J_1 \cdot [H_2O_2] \cdot V = D(C_s - C_e) + V \frac{dC}{dt}$$

Équation II-16

En tenant compte du fait que le système se trouve en régime stationnaire ($V \frac{dC}{dt} = 0$) et avec $[H_2O_2]_i$ et $[H_2O_2]_t$ les concentration en peroxyde d'hydrogène en entrée et en sortie de réacteur, on obtient:

$$J_1 = \frac{D}{2V} \cdot \frac{[H_2O_2]_i - [H_2O_2]_f}{[H_2O_2]_f}$$

Équation II-17

Ou encore :

$$\frac{[H_2O_2]_i - [H_2O_2]_f}{[H_2O_2]_f} = \frac{2 \cdot V \cdot J_1}{D}$$

Équation II-18

Ainsi, le tracé de $\frac{[H_2O_2]_i - [H_2O_2]_f}{[H_2O_2]_f}$ en fonction de $\frac{2 \cdot V}{D}$ doit décrire une droite dont la pente n'est autre que la valeur de la constante de photolyse J_1 de H_2O_2 . La constante de photolyse ainsi obtenue est exprimée en s^{-1} , correspondant à une cinétique de réaction de 1^{er} ordre.

II.3.2. Protocole expérimental

Lors de cette série d'expériences une solution de H_2O_2 à 10^{-5} mol/L est injectée dans la cellule avec successivement des débits de 3.6 mL/min, 9.23 mL/min, 12.1 mL/min et 17.1 mL/min, ou elle est irradiée à l'aide de la lampe. Un intervalle d'au moins trente minutes après chaque changement de débit est respecté de façon à laisser le temps à la pompe de se stabiliser et d'atteindre l'état stationnaire.

Au début de chacune des expériences d'actinométrie chimique, un prélèvement est effectué, en sortie de bouteille (qui correspond au point A sur la figure II-6) et après passage dans le réacteur (qui correspond au point B sur la figure II-7), sans que l'irradiation ne soit déclenchée, de façon à déterminer dans quelle mesure la dégradation de H_2O_2 provenait du système en lui-même (réactions de surfaces non photochimiques). Ces deux prélèvements ont donné des valeurs de H_2O_2 identiques aux incertitudes de mesure près et les deux points rouges représentant ces concentrations en peroxyde d'hydrogène se trouvent donc confondus sur la figure II-7. Il n'y a donc pas de dégradation de H_2O_2 par le système.

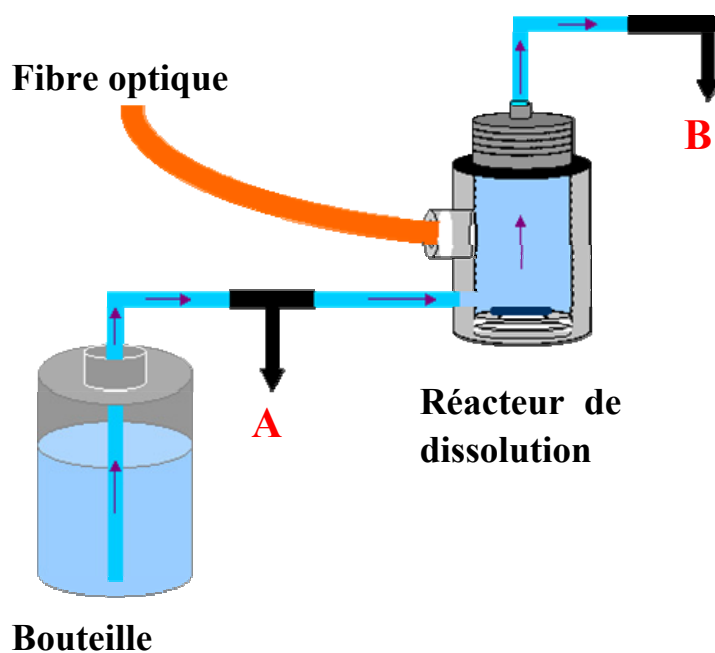


Figure II-6 : Schéma du système expérimental avec les deux points de prélèvement en sortie de bouteille (A) et en sortie de réacteur (B).

Ensuite une fois l'irradiation déclenchée, afin d'être certain que la photolyse provient effectivement du système d'irradiation, un suivi parallèle de la concentration de H_2O_2 directement en sortie de bouteille (c'est-à-dire avant le passage dans la zone irradiée) est réalisé.

Pour chaque débit, deux prélèvements (un en sortie de bouteille et un autre en sortie de réacteur respectivement aux points A et B de la figure II-6) sont effectués dans des flacons en verre ayant subi un protocole de lavage strict ainsi qu'une stérilisation. Les flacons contenant la solution sont ensuite entreposés dans une boîte plastique, dont l'intérieur a été préalablement recouvert d'aluminium afin de les maintenir dans l'obscurité, puis analysés par le système d'analyse de H_2O_2 détaillé en Annexe III.

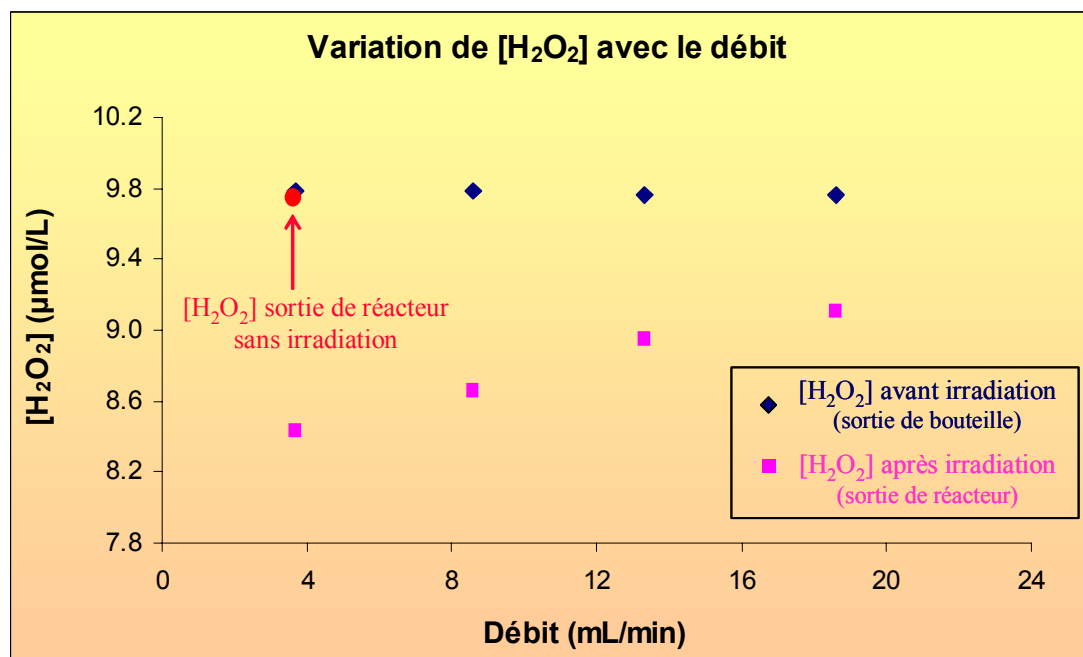


Figure II-7: Concentrations en $[H_2O_2]$ dans la solution en entrée et sortie de réacteur pour les différents débits expérimentés.

Le premier constat tiré de l'analyse de l'allure de ces courbes de la figure II-7 est que, durant les 2h30 que dure l'analyse, la concentration en peroxyde d'hydrogène dans la bouteille (points bleus) n'a que très légèrement évolué et reste quasiment constante. Il n'y a donc pas ou très peu de photolyse de H_2O_2 dans la bouteille. Par contre les résultats concernant la concentration de la solution en sortie de réacteur (points roses) montrent que la photolyse de H_2O_2 dépend de la durée de l'irradiation à laquelle est soumise le peroxyde d'hydrogène. En effet, plus le débit est lent, plus le temps de résidence dans le réacteur, et donc la durée d'éclairement de la solution qui y réside, sont importants. Ceci apparaît une nouvelle fois sur la figure II-7 représentant, en fonction du débit, à la fois les concentrations en sortie de bouteille (point A) et les concentrations en sortie de réacteur (point B) après irradiation et sans irradiation (points rouges confondus).

II.3.3. Résultats

La figure II-8 représente le tracé de $\frac{[H_2O_2]_i - [H_2O_2]_f}{[H_2O_2]_i}$ en fonction de $\frac{2 \cdot V}{D}$.

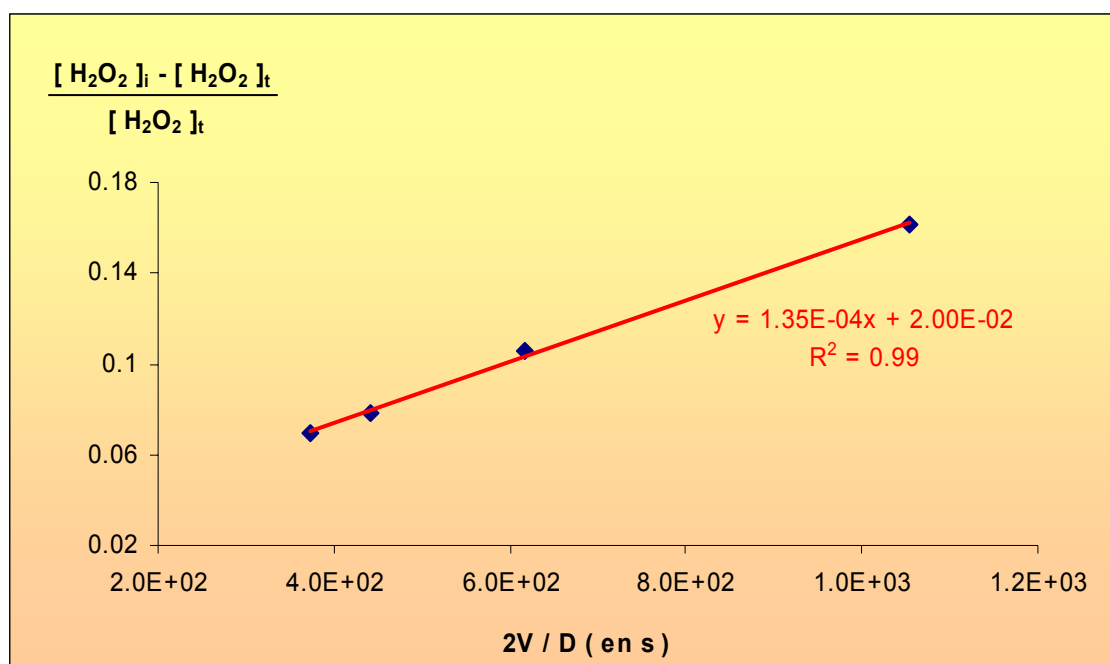


Figure II-8 : Détermination de la constante de photolyse de H_2O_2 du réacteur.

De ce tracé nous obtenons donc la valeur de la constante de photolyse du peroxyde d'hydrogène qui est donnée par la pente :

$$J_1 = 1,35. 10^{-4} s^{-1}.$$

Dans la littérature les constantes de photolyses de H_2O_2 rencontrées sont les suivantes :

$$J = 4,6.10^{-6} s^{-1} \text{ pour Lelieveld et al, 1990}$$

$$J = 7,65.10^{-6} s^{-1} \text{ pour Walcek et al, 1997 (Latitude } 40^\circ\text{N, solstice d'été)}$$

$$J = 1,0.10^{-5} s^{-1} \text{ pour Warneck et al, 1996}$$

La comparaison de ces constantes avec celle obtenue dans la cellule de dissolution indique un écart variant d'un facteur 13 à 30 selon la constante considérée.

Chacune des constantes issues de la littérature a été déterminée lors de conditions météorologiques ensoleillées par ciel clair. Néanmoins la présence de nuages peut avoir plusieurs conséquences pour le calcul de ce flux actinique et donc de la constante de photolyse. En effet les nuages rétrodiffusent un très large fraction du rayonnement UV incident, environ 50% (Lelieveld et al, 1990). De nombreuses études de la chimie nuageuse sont basées sur la supposition que le flux actinique dans le nuage décroît en fonction de la part de radiations qui est renvoyée par le nuage (Chameides, 1984 ; Graedel et al., 1986 ; Schwartz, 1984 ; Seigneur et Saxena, 1988). Cependant les multiples réflexions dans le nuage

entraînent une très grande diffusion des radiations de telle sorte que ces dernières deviennent multidirectionnelles. (A titre indicatif, lorsque le soleil n'est plus localisable au travers des nuages, cela signifie que la lumière a été complètement diffusée. Certains nuages peu épais permettent encore d'entrevoir le soleil, la diffusion n'étant alors que partielle). Cette diffusion a pour conséquence d'augmenter la densité photonique dans le nuage ce qui accroît les chances de collision entre les photons et les molécules pouvant se photodissocier. Une étude menée par Madronich (1987) a montré que, bien que l'énergie radiative diminuait de par la rétrodiffusion des radiations, le flux actinique dans la partie supérieure du nuage pouvait être accru d'un facteur 2 à 5 alors que dans les parties inférieures une diminution du flux de 80 à 90 % pouvait survenir. Dans les deux cas la comparaison se réfère à un flux actinique mesuré dans des conditions non nuageuses par ciel clair. Il se peut donc que la constante de photolyse découlant du flux actinique au sommet d'un nuage réel soit supérieure à celle mesurée par ciel clair et s'approche davantage des conditions prévalant dans la cellule.

Le flux mesuré dans le réacteur est supérieur à ceux rencontrés dans la littérature mais il reste du même ordre de grandeur. Les conditions reproduites dans le réacteur permettent donc de simuler convenablement des réactions susceptibles de se produire dans la partie supérieure d'un nuage.

II.4. La phase aqueuse

II.4.1. Préparation de la solution altérante

Deux principaux critères ont orienté le choix de la composition de la phase aqueuse. L'objet principal de cette étude étant la goutte nuageuse, la solution devait en premier lieu se rapprocher le plus possible de la phase aqueuse atmosphérique. Ensuite d'un point de vue expérimental, la multitude et la complexité des réactions liées directement ou indirectement à la photochimie, nécessitaient l'utilisation d'une phase aqueuse dont les produits de réactions puissent être identifiables et les moins complexes possible.

La conséquence du premier de ces critères, à savoir la simulation d'une eau nuageuse, fut le choix du pH de la solution. La gamme de pH rencontrée dans les eaux de pluie atmosphériques étant comprise entre 3.5 et 5.5 (Zhuang et al., 1992), c'est à un pH intermédiaire de 4,7 que les expériences ont été réalisées.

Dans les systèmes nuageux, le pH de la goutte d'eau est directement lié à l'incorporation d'espèces acides ou neutralisantes. Ces espèces proviennent à la fois de la dissolution des gaz environnants et de la dissolution de la particule solide ayant servi de noyau de condensation

lors de la formation de la goutte. Ce dernier processus de dissolution de la phase solide faisant l'objet de ce travail, seuls les produits de la dissolution des gaz acides ou acidifiants furent pris en compte dans le choix de la composition initiale de la phase aqueuse.

Au rang des principaux gaz responsables de l'acidité de l'eau nuageuse figurent notamment le SO_2 qui une fois incorporé dans la goutte va produire l'acide sulfurique H_2SO_4 , les NO_x qui eux vont produire de l'acide nitrique HNO_3 , l'acide nitrique lui-même, l'acide chlorhydrique HCl et des composés organiques tels que l'acétaldéhyde. Or NO_3^- et Cl^- sont susceptibles d'avoir une forte réactivité photochimique aux longueurs d'onde utilisées et nous ne voulions pas d'espèces organiques. C'est donc finalement l'acide sulfurique seul, de part sa faible activité photochimique, qui a été choisi pour fixer le pH de la solution initiale.

La réalisation d'une telle solution s'est déroulée en deux étapes. Une première étape au cours de laquelle une solution mère de concentration intermédiaire à 10^{-2} M a été élaborée à partir d'acide sulfurique pur concentré (H_2SO_4 , 96%, Suprapur ; Merck) et d'eau Milli-Q. Et une seconde étape, juste avant chaque expérience, où la solution altérante de pH 4.7 est finalisée en diluant la solution mère avec de l'eau Milli-Q.

Le rôle prépondérant joué par le pH lors des processus de dissolution (cf chapitre I) impliquait que la concentration de la solution mère, servant de base à toutes les expériences, soit déterminée de manière très précise. L'exactitude de la concentration de la solution mère a donc été vérifiée par titration conductimétrique à l'aide d'une solution étalon de soude (Titrisol, 0.1N ; Prolabo). Ce dosage a été reproduit trois fois et l'erreur sur la concentration a été défini à partir de la loi de distribution normale, par l'écart type sur les trois concentrations, multiplié par 4,30 (valeur t de la table de student au degré de liberté 2 et pour un intervalle de confiance de 95%). Avec un écart type de $5,9 \cdot 10^{-5}$ mol/L, la concentration de la solution mère de H_2SO_4 est donc finalement de $0,92 \cdot 10^{-2} \pm 0,03 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Sur la figure II-9 est représenté un des trois dosages conductimétriques de la solution mère de H_2SO_4 . La solution à pH 4,7 est ensuite obtenue par une nouvelle dilution à l'eau Milli-Q et son pH est vérifié à l'aide d'un pH-mètre (Hanna Instruments, HI 931400) couplé à une électrode triple jonction en céramique (Hanna instrument HI 1053B) dont l'étalonnage a été réalisé à l'aide de solutions tampons Titrinorm™ de pH 4,1 et 7. Ces mesures de pH prennent en compte les écarts de température grâce à une sonde de température reliée au pH-mètre.

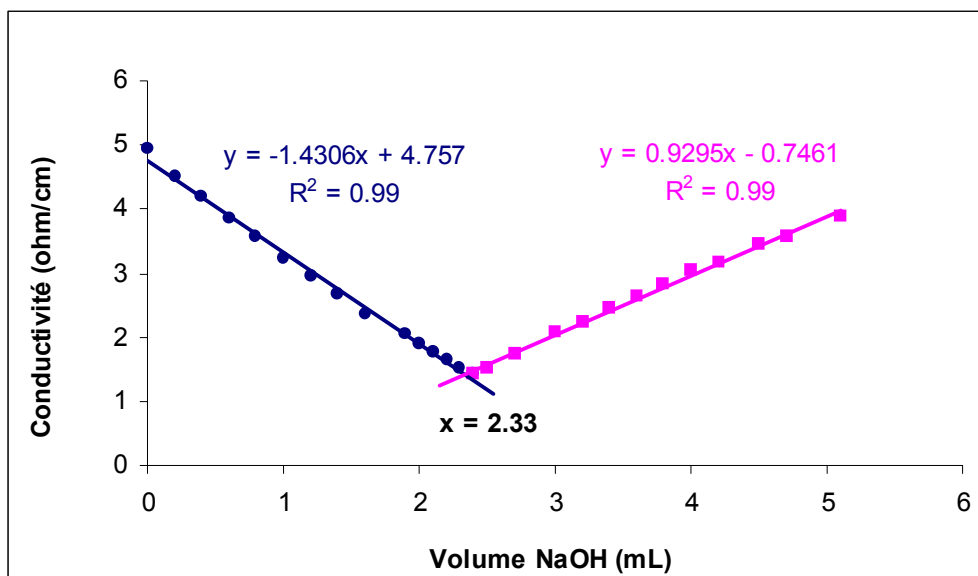


Figure II-9: Exemple de dosage conductimétrique de H_2SO_4 par NaOH (0,1N). Le volume équivalent calculé à l'intersection des deux segments de droite est de 2,33 mL ce qui correspond à une concentration de $0.93 \cdot 10^{-2}$ mol/L

II.4.2. Analyse par ICP-AES (Spectrométrie d'Emission Atomique de Plasma d'Argon à Couplage Inductif).

II.4.2.1 Principe de la technique.

L'analyse des échantillons prélevés en sortie de réacteur a été réalisée par la technique de l'ICP-AES. Cette technique analytique consiste à mesurer les raies d'émission des éléments atomisés et excités sous l'effet thermique du plasma. L'échantillon est dispersé en très fines gouttelettes à l'aide d'un nébuliseur ultrasonique. Ces gouttelettes sont ensuite séchées puis dirigées vers une flamme à 8000 K où tous les éléments présents sont atomisés dans un état excité (figure II-10). Un spectromètre UV-Visible mesure simultanément l'ensemble des photons émis aux différentes longueurs d'onde par relaxation des éléments excités ou ionisés.

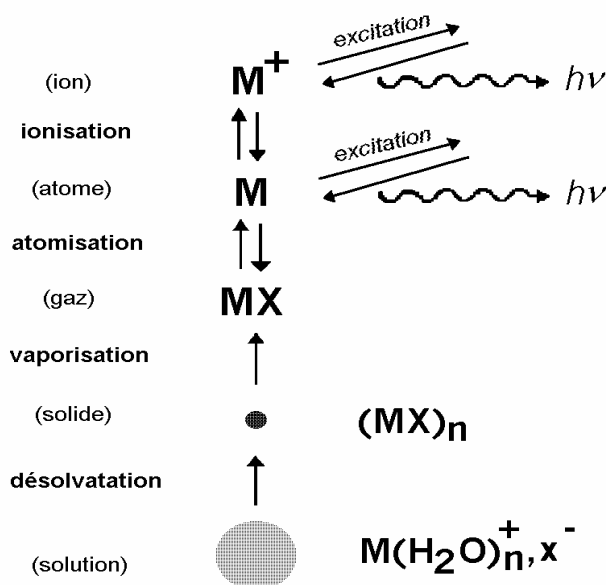


Figure II-10: Schéma des différentes étapes permettant le passage d'un échantillon liquide à des éléments sous forme atomique.

Chaque longueur d'onde est caractéristique d'un élément donné et l'intensité d'émission est proportionnelle à la quantité de cet élément présent dans la flamme ce qui permet de déterminer la composition de l'échantillon.

II.4.2.2 Caractéristiques opératoires de l'ICP-AES

L'ICP-AES utilisée pour ce travail est un appareil Optima 3000 de marque Perkin-Elmer. Cet appareil fonctionne en mode simultané, c'est à dire que tous les éléments sont analysés en même temps dans les mêmes conditions opératoires. Cette technique est très intéressante pour ce travail aussi bien par sa multiélémentarité qui permet d'obtenir dans un court délai les concentrations en éléments solubilisés que par sa très grande sensibilité (inférieure au ppb ($\mu\text{g/L}$)) qui rend possible l'analyse de traces.

Les conditions d'analyse ont été optimisées pour un certain nombre d'éléments (dont Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Cu, Al et Si) par Desboeufs (1999) et sont résumées dans le tableau II-1. Pour chacun d'eux, l'analyse porte sur au moins deux raies d'émission afin de s'assurer de la justesse des résultats dans l'éventualité d'une interférence entre plusieurs éléments. Les paramètres expérimentaux ont été mis au point pour obtenir des seuils de sensibilité, pour chacune des raies choisies, les plus bas possibles.

Puissance du plasma	1350 W
Flux du nébuliseur	0.8 L/min
Flux du plasma	15 L/min
Flux du gaz auxiliaire	0.7 L/min
Durée de la mesure	20 s
Nombre de mesure par échantillon	5
Mode de mesure	surface

Tableau II-1: Paramètres d'analyse en ICP-AES en mode simultané.

La source d'émission utilisée ici est une torche à plasma axiale (figure II-11). Ce type de torche est particulièrement adapté pour nos analyses car la mesure des photons est effectuée dans l'axe du plasma ce qui permet d'intégrer l'ensemble des photons émis sur toute la longueur de la flamme de façon à obtenir une sensibilité maximale.

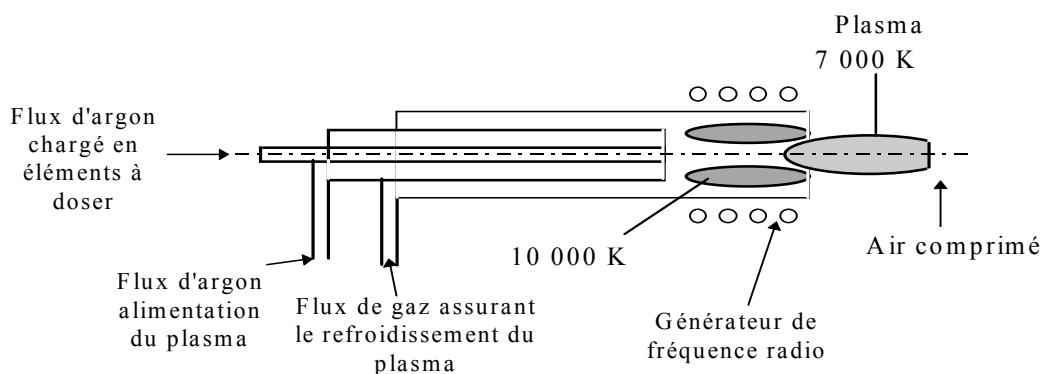


Figure II-11: Torche à plasma axiale.

Le nébuliseur utilisé pour les analyses est un nébuliseur ultrasonique dont le schéma est présenté figure II-12. Ce type de nébuliseur est également optimal pour améliorer la sensibilité de l'analyse.

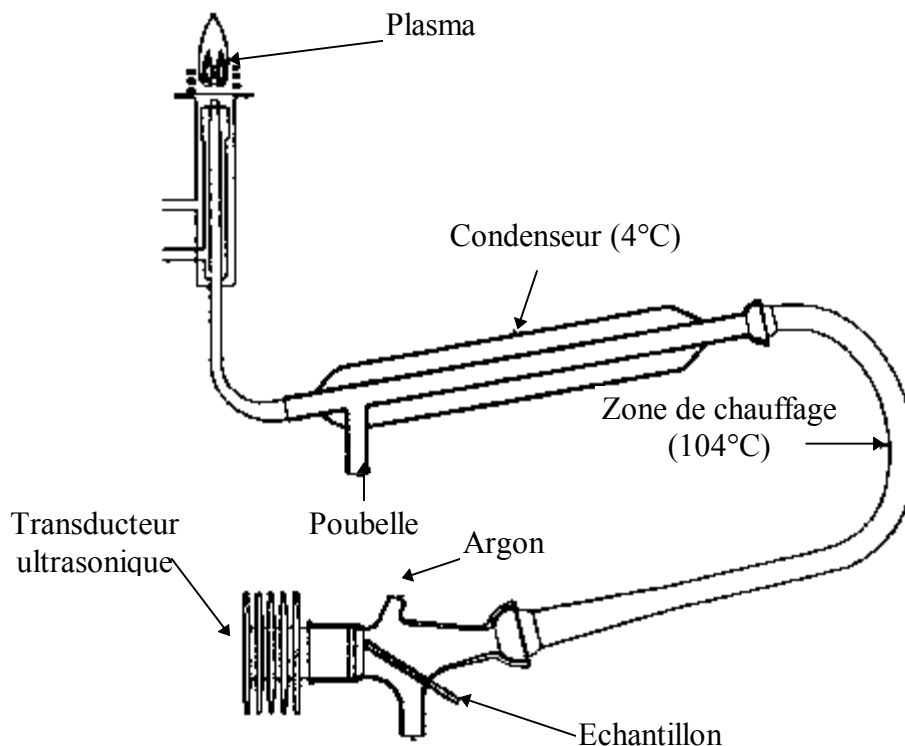


Figure II-12: Schéma du nébuliseur ultrasonique.

II.4.2.3 Etalonnage

II.4.2.3.a) Fabrication des étalons d'ICP (Losno et al., 2000)

Pour ces mesures, nous avons calibré l'appareil en étalonnage externe avec des solutions multiélémentaires en milieu nitrique 1% (masse) que nous utilisons pour l'étalonnage de routine, et fabriqués par dilution de solutions mères plus concentrées (en général 1ppm). Les solutions mères sont préparées par dilutions avec de l'eau MilliQ et de l'acide ultra pur, de solutions monoélémentaires concentrées à 1 g/L en élément et ont la composition donnée dans la liste suivante, avec entre parenthèses la provenance de l'élément:

· Solution mère 1 : à 1 ppm en élément: Na (de Na_2SO_4 anhydre), K (de KCl anhydre), Rb (solution commerciale), Mg (métal attaqué par HCl), Ca (CaCO_3 anhydre attaqué par HCl 1g/L), Sr (solution commerciale), Ba (solution commerciale), Al (métal attaqué par HCl), Ti (solution commerciale), V (solution commerciale), Cr (métal attaqué par H_2SO_4 ou HCl), Mn (métal attaqué par HCl), Fe (métal attaqué par HCl), Co (métal attaqué par HNO_3), Ni (métal attaqué par HCl), Cu (métal attaqué par HNO_3), Zn (métal attaqué par HCl), Zr ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

dans acide nitrique 1%), Cd (métal attaqué par HNO_3), Hg (solution commerciale), Pb (acétate de plomb anhydre), Sn (métal attaqué par HNO_3), Sb (métal attaqué par HNO_3).

- Solution mère 2: Ge 1ppm (GeO_2 dissous dans une solution alcaline de soude).
- Solution mère 3: Li (0,321 g/L), tétraborate de lithium $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 3,91 g/L.
- Solution mère 4: SiO_2 (100 mg/L), silice pure pour chromatographie attaquée par de la soude concentrée.
- Solution mère 5: P (1 g/L).
- Solution mère 6: S (1 g/L), Na_2SO_4 anhydre.
- Solution mère 7: As (1 g/L), à partir d'une solution commerciale 1 g/L.
- Solution mère 8: Ag 1ppm (solution de nitrate d'argent).

Par dilution de la solution mère 1 dans l'acide nitrique 1%, on fabrique ce qu'on appelle "l'étalon cationique" à 100 ppb, 10 ppb, 5 ppb et 2 ppb. Ces étalons sont conservés dans des flacons en polyéthylène.

On obtient l'étalon de germanium à 10 ppb par dilution 100 fois de la solution mère 2 dans l'acide nitrique 1%. On opère de la même façon pour l'étalon d'argent à 10 ppb. Ces étalons sont conservés dans des flacons de polyéthylène.

L'étalon appelé "étalon anions fort" est fabriqué par dilution des solutions mères 3 à 7 dans l'acide nitrique de façon à obtenir les concentrations suivantes: As 50 ppb, S 1ppm, Si 93.4 ppb, Li 160 ppb et P 500 ppb. On procède à une dilution par 10 dans l'acide nitrique 1% pour obtenir "l'étalon anions faible". Ces étalons ne se conservent que dans des bouteilles en Téflon FEP. On fabrique aussi en même temps des points "zéro" ou blancs d'étalonnage en conservant la solution d'acide nitrique utilisée pour les dilutions.

Pour vérifier les effets de matrice, nous fabriquons également un dernier étalon à 10 ppb (sauf pour Na, K, Mg, Ca: 100 ppb) appelé "étalons cations 10%" par dilution de la solution mère 1 dans l'acide nitrique 10% et enrichissement en Na, K, Mg, Ca à partir des solutions 1 g/L, ainsi que le "blanc 10%" qui est la solution d'acide nitrique 10%.

II.4.2.3.b) Étalonnage de l'ICP

Nous procédons tout d'abord à un étalonnage externe des spectromètres à l'aide des séries "étalons cationiques", "étalons anioniques", "étalon argent", "étalon germanium" ainsi qu'une solution commerciale multiélémentaire à 20 ppb pour le béryllium. Puis nous analysons au moins 3 fois par série "l'étalon 10%", le "blanc 10%", des blancs d'étalonnage et le standard SLRS-4. L'ordonnée à l'origine est fixée par la médiane des 3 blancs indépendants joints à chaque série d'analyse. C'est en effet la seule méthode qui permette de s'affranchir des variations de ligne de base dans la technique de l'ICP-AES à torche axiale.

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

II.4.2.4 Limites de détection

Les limites de détection sont définies ici comme 3 fois l'écart type sur au moins dix mesures consécutives d'échantillons blancs.

Eléments	Limites de détection (ppb)	Eléments	Limites de détection (ppb)
Ag	0.26	Ni	0.35
Al	0.56	P	1.00
Ba	0.06	Pb	1.47
Be	0.01	Rb	0.37
Ca	0.36	S	174.85
Cd	0.04	Sb	0.76
Co	0.11	Sc	0.03
Cr	0.12	Si	1.42
Cu	0.35	Sn	0.49
Fe	0.05	Sr	0.01
Ge	2.27	Ti	0.07
K	0.23	V	0.18
Mg	0.09	Zn	0.09
Mn	0.01	Zr	0.17
Na	0.42		

Tableau II-2 : Limites de détection de certains éléments

Pour l'ensemble des 29 éléments présentés dans le tableau II-2, excepté pour Ge, P, Pb, S, et Si, les limites de détection obtenues sont toutes inférieures au ppb. Ces valeurs confirment la possibilité d'analyser ces éléments en très faible concentration de l'ordre du ppb.

II.4.2.5 Incertitudes des analyses

II.4.2.5.a) Répétabilité et incertitudes des analyses

Les échantillons sont mesurés successivement cinq fois dans chaque analyse. A partir de ces cinq mesures, la valeur prise en compte comme concentration de l'échantillon analysé

correspond à la moyenne des résultats obtenus. Pour cette valeur moyenne, on estime la justesse du résultat par la répétabilité des mesures qui correspond à l'écart type relatif RSD (Relative Standard Deviation) sur les résultats obtenus successivement. La valeur du RSD pour un élément X est égale à:

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

Équation II-19

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. Dans la suite de ce travail, j'utilise donc la valeur de RSD pour déterminer l'incertitude sur les concentrations obtenues, telle que:

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

Équation II-20

où C_X est la concentration de l'élément X considéré.

II.4.2.5.b) Reproductibilité des analyses

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

Pour ce faire, nous avons comparé les concentrations élémentaires mesurées sur les 3 mêmes étalons multiélémentaires de concentrations 5 et 100 ppb sur 10 analyses différentes (c'est à dire avec un étalonnage refait pour chaque mesure). Nous avons calculé les écarts relatifs sur les dix mesures, définis comme l'écart type divisé par la concentration moyenne mesurée, et exprimés en pourcentages (Tableau II-3).

Eléments	Al	Ba	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Mn	Na	Sr	Ti
5 ppb	8,02	2,22	5,62	2,70	2,58	15,37	15,95	3,04	5,20	2,55	2,71
100 ppb	3,07	2,18	2,09	1,80	2,64	4,40	2,60	2,84	3,17	1,86	2,10

Tableau II-3: Ecart relatif sur dix mesures de concentrations élémentaires exprimé en %.

Le tableau II-3 montre que plus les concentrations mesurées sont importantes, meilleure est la reproductibilité. Toutefois quelle que soit la concentration, l'écart relatif sur les concentrations mesurées est toujours inférieur à 8% excepté pour K et Mg aux faibles concentrations.

II.4.2.6 Validation de la méthode d'ICP-AES

Pour vérifier les valeurs des étalons et les conditions d'analyse, nous avons analysé un échantillon correspondant à une eau naturelle superficielle (SLRS-4: Saint-Laurent River Surface fourni par Geological Survey Quality Assurance Branch) dont les concentrations sont certifiées. La diversité en concentrations des éléments qui y sont présents peut correspondre à la diversité des concentrations mesurées dans les gouttes nuageuses, excepté pour Na et K, et donc dans les échantillons des expériences de dissolution que nous allons menées. Nous avons alors comparé les concentrations obtenues lors de notre analyse avec celles données par le fournisseur (figure II-13).

Les résultats obtenus sont très variables. Si nous nous intéressons à l'écart en % entre les concentrations obtenues par ICP-AES et certifiées qui figure dans la dernière colonne du tableau II-4, nous constatons que selon les éléments, l'éloignement fluctue entre 0,1% dans le cas de Sr et plus de 60% dans le cas de K.

Cependant la prise en compte des intervalles liés aux incertitudes des deux types de concentration, atténue cette variabilité puisque seules les concentrations de trois éléments ne se recoupent pas. Ceci est illustré par la figure II-13 sur laquelle sont tracées la concentration mesurée en fonction de la concentration certifiée ainsi que la droite idéale $y=x$. Les points pour lesquels l'intervalle, représenté par les barres d'incertitudes, comprend le cas idéal symbolisent le cas où les deux types de concentrations se recourent. Les trois éléments bleutés étant les seuls dont les intervalles de concentration mesurée et certifiée ne se recourent pas.

Nous pouvons donc considérer que l'étalonnage et les conditions d'analyse sont validés pour notre travail.

Élément	Concentrations certifiées (ppb)	Incertitude (ppb)	Concentrations mesurées (ppb)	Incertitude (ppb)	Exactitude (%)
Na	2400	200	2506.29	184.57	4,4
Mg	1600	100	2002.6	114.59	25,2
Al	54	4	57	4.19	5,6
K	680	20	1113.75	235.29	63,8
Ca	6200	200	5036.08	315.59	-18,8
Cr	0.33	0.02	0.17	0.09	-48,5
Mn	3.37	0.18	2.93	0.22	-13
Fe	103	5	93.94	5.17	-8,8
Ni	0.67	0.08	0.68	0.18	1,5
Cu	1.81	0.08	2.11	0.32	16,6
Zn	0.93	0.1	1.08	0.05	16,1
Sr	26.3	3.2	26.33	2.04	0,1
Ba	12.2	0.6	12.02	0.54	-1,5

Tableau II-4: Concentrations élémentaires certifiées et mesurées par ICP-AES selon nos conditions d'analyse d'un échantillon SRLS. L'exactitude des résultats obtenus par analyse en comparaison des données fournisseurs est donnée dans la dernière colonne du tableau.

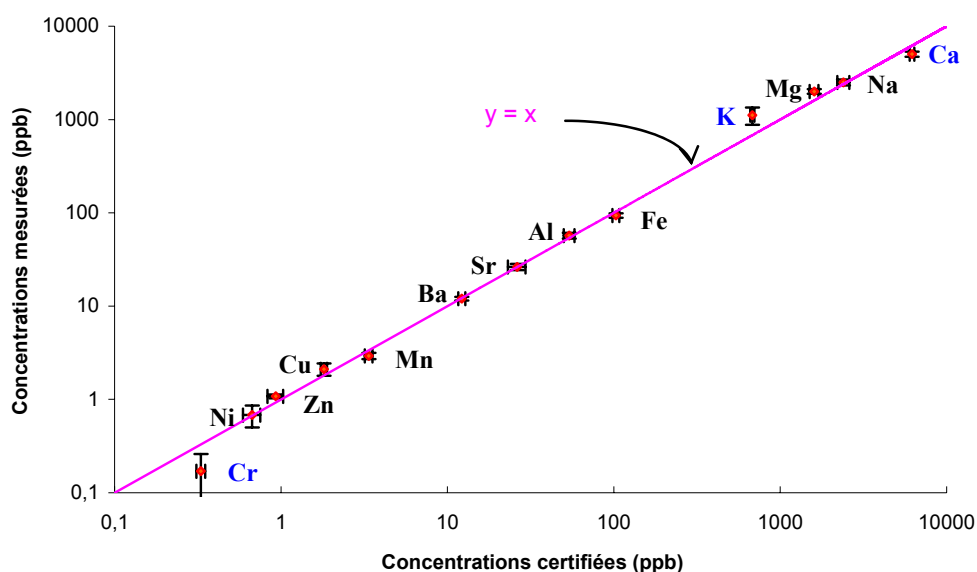


Figure II-13 : Analyse d'un échantillon certifié. Concentrations mesurées par ICP-AES en fonction des concentrations certifiées pour différents éléments. La droite $y=x$ qui représente le cas idéal est tracée en rose. Les axes sont donnés avec une échelle logarithmique.

II.5. La phase solide

II.5.1. Choix de la phase particulière

Quatre sols différents ont été choisis pour réaliser cette étude.

Trois des quatre sols sont originaires de régions arides et semi-arides très éloignées géographiquement les unes des autres (figure II-14) et toutes trois reconnues comme étant des zones émettrices de poussières minérales : Ces zones sont le Sahara, le désert de Gobi en Chine et le Sahel. Le Sahara et le désert de Gobi constituent les principales sources d'émission de particules désertiques dans le monde. Le Sahel est quant à lui une région semi-aride dont la part des émissions de particules vers l'atmosphère demeure actuellement mal connue. Tegen et al. (1996) lui attribuent un rôle majeur en liaison avec la mise en culture croissante des sols.

Le dernier de ces quatre sol est constitué par des loess originaires du Cap-Vert et plus précisément du nord-est de l'île de Sal. Contrairement aux trois premiers sols, les différentes études [Rognon, 1996; Coudé-Gaussen, 1989; Coudé-Gaussen, 1991] menées sur ces loess ont montré qu'ils étaient composés entre 75 et 95 % par des poussières sahariennes originaires du Niger [Rognon, 1996], qu'ils ont été déposés à l'holocène avant de subir une altération et une contamination locale [Coudé-Gaussen, 1994].

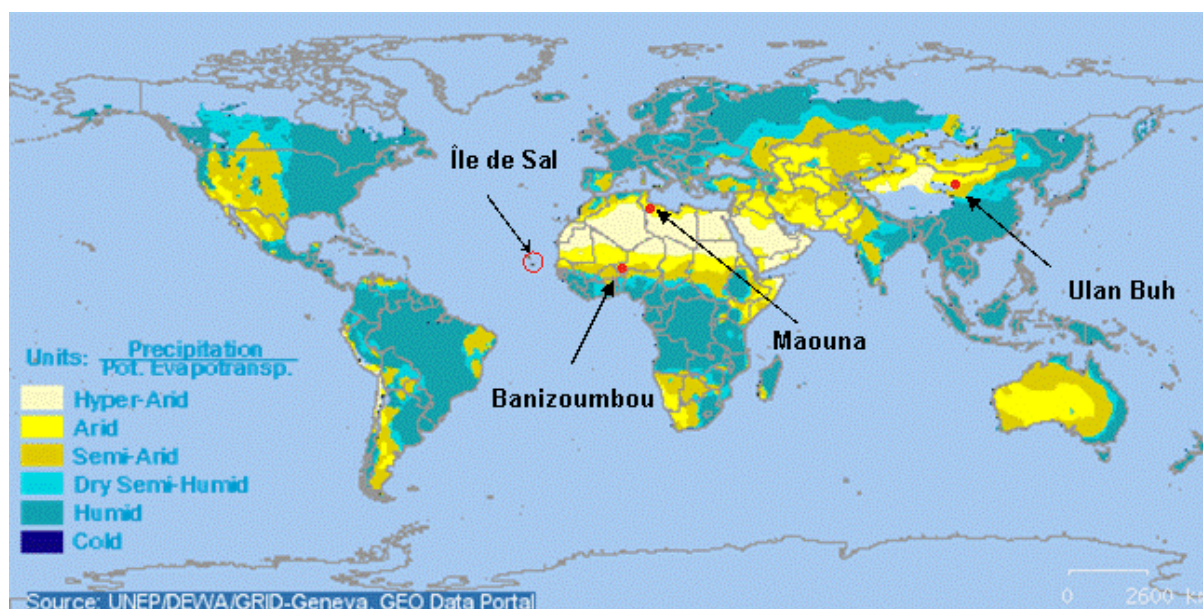


Figure II-14: Carte de localisation des trois sites de prélèvements de sol : au Niger, en Tunisie et en Chine. Les couleurs du fond de carte correspondent aux indices d'humidité, dont la détermination est basée sur un rapport annuel de précipitation et d'évapotranspiration potentielle obtenue à partir de données disponibles sur la période 1951-1980 (source : GRID-Nairobi et University of East Anglia's climate research unit ; <http://www.grid.unep.ch/data/grid>)

Le choix de ces quatre phases particulières d'origine minérale est la conséquence de divers critères :

- Les études de réactivité des minéraux lors de l'altération des roches sont nombreuses (cf. introduction) et peuvent ainsi constituer un point de comparaison intéressant avec notre travail.
- Les quatre phases particulières sont disponibles en quantité importante dans notre laboratoire.
- Ces quatre sols ont tous fait l'objet d'analyses pédologiques. (Theses de K. Desboeufs, 2000, pour le loess du Cap-vert et de S. Lafon (2004) pour les trois autres sols)

Par ailleurs, ces particules n'étant pas de véritables aérosols, il nous a fallu sélectionner une fraction granulométrique qui soit représentative des particules pouvant se retrouver en suspension dans l'atmosphère. En outre, le principal mode d'émission des particules minérales étant l'érosion éolienne, seules les particules appartenant à une classe de taille inférieure à 100 μ m, se retrouvent dans l'atmosphère, sachant que plus la particule sera petite, plus elle restera en suspension. Dans cette optique et de façon à pouvoir établir une comparaison avec les précédents travaux menés sur ces sols, seule la fraction granulométrique « aérosolisable » inférieure à 20 μ m a été retenue.

II.5.2. Localisation et prélèvements des sols

II.5.2.1 Localisation

II.5.2.1.a) Tunisie

L'échantillon saharien a été prélevé le 25 mai 2001 dans la plaine de la Djeffara, au sud de la Tunisie, à proximité de Tataouine, sur le site de Maouna (33°01'N/10°40'E). Cette zone, qui reçoit moins de 150 mm de pluie par an (133 mm à Tataouine durant 53 années d'observation à la station de l'Institut National de la Météorologie de Tunisie (dans *Étude du développement des parcours des Dahars*, "rapport de de 1^{re} phase, bilan diagnostic", BERA, IRA – Tunisie – octobre 1999), est essentiellement consacrée au pastoralisme et à la culture des oliviers (localisation du site en figure II-14 et image en photo II-2 a). Elle a été considérée comme une importante source de poussières collectées en Méditerranée par Prodi et Fea (1979).

II.5.2.1.b) Chine

Les diverses sources de poussières identifiées comme les « northwestern high desert sources » par Zhang et al. (1996) se situent dans le « désert de Gobi », qui correspond en réalité à un ensemble de régions arides sableuses (« shamo ») ou pierreuses (« gobi »). L'échantillon retenu provient du petit désert sableux d'Ulan Buh (39°26'N/105°40'E). Il a été prélevé le 9 novembre 2001. (Localisation du site en figure II-14 et image en photo II-2 b). La plus proche station météorologique (40°54'N/107°08'E) donne une pluviométrie de 136 (± 49) mm calculée de 1951 à 1990. Cette zone est exploitée en pâturage, essentiellement de chameaux.

II.5.2.1.c) Niger

L'échantillon de sol sahélien a été prélevé le 28 septembre 2001 au Niger, sur le site de Banizoumbou (13°31'N/2°38'E). Situé à une cinquantaine de kilomètres à l'est de Niamey (figure II-14 et image en photo II-2 c) Il s'agit d'une zone agropastorale formée d'un patchwork de champs de mil et de jachères où la végétation naturelle se développe sous une pluviométrie annuelle de 425 mm à 662 mm (en moyenne entre 1996 et 1998, Rajot, 2001). Les études menées sur l'érosion éolienne (Rajot, 2001 ; Biolders et al., 2002) montrent que, dans ce contexte, seuls les champs cultivés s'érodent de façon significative en début de la saison des pluies de mai à juillet. Ceci s'explique par le faible taux de couverture de la surface du sol lié à la mise en culture et par l'occurrence de vents violents liés à des tempêtes convectives (Biolders et al, 2004).

II.5.2.1.d) Cap-Vert

Le Cap-Vert est constitué par un archipel de neuf îles situées dans l'océan Atlantique au large des côtes Sénégalaises. Cet archipel possède un climat subtropical aride avec une pluviométrie annuelle de 230 mm (Site du FAO des Nations Unies). Les loess du Cap Vert ont été prélevés au Nord est de l'île de Sal (16°44'N/22°57'W) (Figure II-14 et photo II-2 d).



(a)



(b)



(c)



(d)

Photo II-2: Photographies des sites de prélèvement des sols : (a) Maouna, Tunisie ; (b) Ulan Buh, Chine ; (c) Banizoumbou, Niger et (d) l'île de sal, Cap-Vert. On note, en particulier en (b), la présence de rides entre les buttes sableuses qui montrent que ce site subit une forte érosion éolienne.

II.5.2.2 Prélèvements

Les « sols » considérés ici correspondent à la couche de surface composée de particules susceptibles d'être mises en suspension par le vent. Cette couche présente généralement, en période d'érosion, une surface caractérisée par des rides ondulées (photo II-3 a). Cette couche ne dépasse pas quelques centimètres d'épaisseur et seuls les échantillons appartenant au premier centimètre de ces sols ont donc été prélevés. Ces prises d'échantillons ont été réalisées délicatement à l'aide d'une pelle en plastique (photo II-3 b). Les sols ont ensuite été conservés dans des récipients en plastique pour éviter tout risque de pollution puis débarrassés des éléments non érodables (de taille supérieure à 1mm).



(a)



(b)

Photo II-3: Lieux de prélèvements : (a) mise en évidence de zone d'érosion éolienne par la présence de rides en surface du sol (Niger) et (b) prélèvements de la couche de surface d'un sol de Chine.

II.5.3. Séparation granulométrique

Pour obtenir ensuite la fraction granulométrique représentative des particules en suspension (à savoir la fraction inférieure à $20\mu\text{m}$) il a fallu procéder à des tamisages par voie sèche, plus longs et plus compliqués à mettre en oeuvre que les tamisages par voie humide, mais qui présentent l'avantage de ne pas dissoudre les espèces les plus solubles telles que la calcite.

Deux procédés successifs ont été utilisés pour parvenir à cette sélection :

Pour la séparation des particules dont la fraction granulométrique est comprise entre 100 et $1000\mu\text{m}$, une première série de tamisage a été effectuée manuellement à l'aide de tamis artisanaux réalisés à partir de boîtes en plastique recouvertes par une toile nylon (100, 400 et $630\mu\text{m}$).

Les particules inférieures à 100 μm ont ensuite été placées dans une colonne de tamisage en plastique de marque Bioblock composée de 4 tamis avec des toiles en nylon de différentes porosités : 80, 63, 40 et 20 μm . Cette colonne a ensuite été soumise pendant au moins 24 heures à des mouvements latéraux par un appareil « shaker » de type « KS-15 control » produit par Edmund Buhler, avec une vitesse de 340 allers-retours par minute.

L'utilisation de tamis en plastique avec toile en nylon plutôt qu'en métal, était dictée par la nécessité d'éviter toute contamination métallique. Ce type de tamisage présente cependant deux inconvénients majeurs :

- Une partie des particules les plus fines se fixe électrostatiquement sur les parois dans chacun des compartiments.
- Lors de l'agitation les particules les plus légères se retrouvent en suspension et ne passent plus au travers de la toile.

En conséquence, on observe dans chaque compartiment une efficacité limitée du tamisage qui conduit, dans le dernier compartiment qui nous intéresse, à une très faible quantité de poussières. Après le tamisage, les particules sont récupérées avec une spatule en polypropylène puis stockées dans des récipients en plastiques.

II.5.4. Analyses des sols

La caractérisation des échantillons de sols est un paramètre essentiel pour la compréhension des différences observées lors des expériences de dissolution. Chacun de ces sols ayant déjà fait l'objet de différents travaux de recherche (Lafon, 2004 pour les sols de Chine, de Tunisie et du Niger et Desboeufs 2001 pour le loess du Cap-Vert), certaines caractéristiques ont l'avantage d'être immédiatement disponibles. Cette partie analyse est une présentation des diverses caractéristiques de chacun des échantillons, caractéristiques issues de précédentes analyses (composition minéralogique et élémentaire, Textures, pH, Teneur en calcaire et en fer libre) et réalisées à l'occasion de ce travail (composition élémentaire).

II.5.4.1 Analyses pédologiques classiques pour les sols du Niger, de Chine et de Tunisie (adapté de Lafon, 2004, thèse).

La caractérisation des échantillons de sols a été réalisée en laboratoire d'analyses pédologiques (INRA). L'ensemble des résultats de ces analyses est présenté dans le tableau II-5. Les paramètres déterminés sont la texture avec et sans décarbonatation, les teneurs en calcaire, la capacité d'échange cationique, le pH et la teneur en fer libre.

Sol	Niger	Tunisie	Chine
Calcaire (CaCO₃) total (g/kg)	<1	45	23
pH eau	6,1	8,9	8,9
Granulométrie des 5 fractions sans décarbonation (g/100g)			
Argile (<2µm)	1,9	5,9	4,5
Limon fin (2-20µm)	0,8	0,1	1,2
Limon grossier (20-50µm)	0,5	4,6	3,1
Sable fin (50-200µm)	23,5	88,3	69,6
Sable grossier (200-2000µm)	73,3	1,1	21,6
Granulométrie des 5 fractions après décarbonation (g/100g)			
Argile (<2µm)	1,7	5,2	3,0
Limon fin (2-20µm)	0,9	0,8	1,2
Limon grossier (20-50µm)	0,6	4,4	3,9
Sable fin (50-200µm)	25	89,2	70,1
Sable grossier (200-2000µm)	71,8	0,3	21,8
Capacité d'échange cationique (Méthode Metson (cmol+/kg)	0,6	3,2	2,6
Fe, méthode Mehra-Jackson (g/100g)			
Fer	0,28	0,33	0,35

Tableau II-5: Analyses pédologiques classiques des trois sols utilisés (Adapté de la thèse de S. Lafon). En rouge, les fractions granulométriques concernées par les expériences de dissolution.

II.5.4.1.a) Teneur en calcaire et pH

Les analyses montrent que l'échantillon de Tunisie et l'échantillon de Chine contiennent du carbonate de calcium (respectivement 4.5 et 2.3 %) alors que celui du Niger n'en contient pas. Ceci est confirmé par le pH acide de ce sol alors que les deux autres sont typiquement basiques.

II.5.4.1.b) Fer libre

Les teneurs en fer libre des trois sols totaux sont obtenues par la méthode de Mehra et Jackson (1960) exprimées en grammes pour 100 grammes de sol analysé (masse gravimétrique). La fraction granulométrique inférieure à 20µm montre des proportions très différentes (Figure II-15). La teneur relative en fer libre (oxydes de fer) comparée à la quantité totale de fer présent

dans les particules varie de 75 % dans l'échantillon du Niger à moins de 40 % dans le sol chinois en passant par 40 % pour le sol Tunisien.

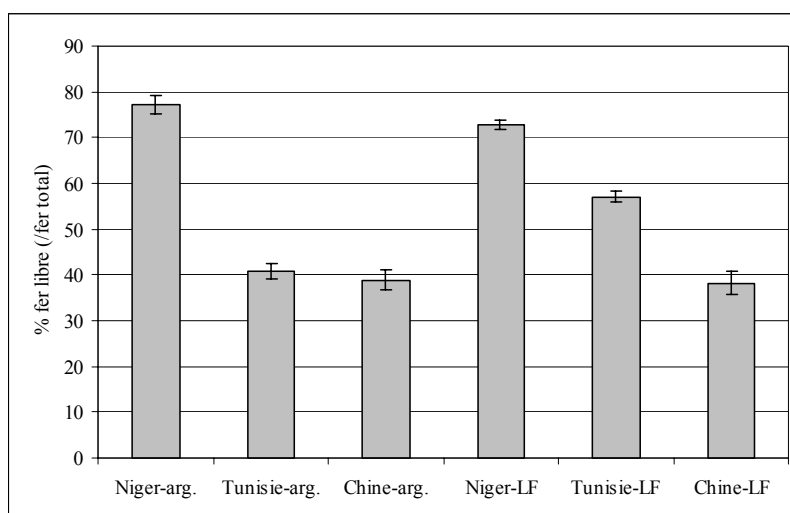


Figure II-15: Teneurs en fer libre des fractions fines des sols de Tunisie, de Chine et du Niger en pourcentages par rapport à la masse de fer total. Les fractions argiles et limons fins sont notées respectivement –arg et –LF. (Lafon these 2004)

D'après Greenland et al. (1968) les oxydes de fer présents à la surface de particules d'argile sont de très petites particules sphériques dont la taille varie de 50 à 100 Å et qui se trouvent, le plus souvent regroupées en agrégats. Ils observent par ailleurs qu'il n'existe pas de film d'oxydes de fer autour des particules et suggèrent que les particules sphériques d'oxydes de fer recouvrent partiellement les argiles.

Une étude au MET mise en œuvre par Lafon (2004, thèse) pour localiser les oxydes de fer dans un échantillon d'aérosol du Niger montre la présence d'agglomérats d'environ 0.2 à 0.5 µm constitués de très petites sphères composées en majorité de fer ainsi que des particules de fer en bordure des kaolinites. L'analyse de kaolinites au MET montre que les kaolinites sont presque systématiquement associées à ces oxydes de fer.

Au-delà des structures de particules dans lesquelles sont intégrés les oxydes de fer, la minéralogie des espèces qui contiennent ce fer est également un paramètre pouvant modifier la réponse à l'irradiation. Les mesures par spectroscopie optique, c'est-à-dire la réalisation des spectres d'absorption des photons en fonction de leur énergie dans le domaine spectral UV-visible, sont couramment utilisées pour identifier les oxydes de fer, en particulier par la méthode de mesure par réflectance diffuse. La fraction inférieure à 20 µm de chacun des trois sols a été analysée à l'aide cette technique par S. Caquineau au Laboratoire de Minéralogie Cristallographie de Paris. Les résultats montrent que la goethite est dans tous les cas majoritaire par rapport à l'hématite et que les proportions relatives de ces deux composés de

fer (en masse) sont similaires dans les trois échantillons : on trouve 71 % de goethite pour le Niger et pour la Tunisie, et 63 % pour le sol chinois.

L'ensemble de l'étude des oxydes de fer dans l'aérosol désertique a donc permis de déterminer tout d'abord qu'une partie seulement du fer total est sous forme d'oxyde de fer dans les aérosols. Cette quantité de fer, appelée "fer libre", est cependant variable selon l'origine de l'aérosol. Le fer libre se localise dans deux types d'habitats : des nodules qui correspondent à des particules très riches en fer et de très petites particules sphériques associées à la surface des argiles. Cette étude a également montré que la goethite était la forme ferrique oxydée majoritaire dans les trois sols devant l'hématite.

II.5.4.2 Composition minéralogique par diffraction des rayons X.

Le premier chapitre nous a montré que la structure minéralogique de la phase solide était l'un des principaux paramètres dont dépendent les processus de dissolution. Il était donc primordial pour l'exploitation des données issues des expériences de dissolution de déterminer les principales caractéristiques minéralogiques des différentes phases solides utilisées. Cette étude a été réalisée par des analyses de diffraction des rayons X dans des conditions différentes selon les échantillons.

L'analyse minéralogique des quatre échantillons de sols de Chine, de Tunisie, du Niger et des loess du Cap-Vert a été réalisée sur un diffractomètre Siemens D 500 à anticathode de cuivre sur des poudre désorientées. Les résultats sont présentés dans le tableau II-6 sous forme de quantification relative pour les trois premiers.

Dans le cas du loess du Cap-Vert, c'est également la méthode des poudres qui a été utilisée. Les analyses des phases solides par diffraction aux rayons X ont été menées selon la méthode d'étude mise au point par Caquineau [1997] pour les échantillons d'aérosols atmosphériques (Tableau II-6). Les résultats montrent la présence des différentes formes minéralogiques sans qu'aucune quantification absolue n'ait été réalisée.

	Niger	Tunisie	Chine	Cap-Vert
QUARTZ	+++	+	++	OUI
ARGILES				
Calcite		++++	++++	
Illite	+	+	+++	
Chlorite			+	
Kaolinite	++++	++	+	OUI
Muscovite				OUI
FELDSPATHS	+	+	++	
Albite				OUI
Anorthoclase				OUI
PYROXENES				
Augite				OUI
Acmite				OUI

Tableau II-6: Résultats qualitatifs des analyses minéralogiques par DRX des fractions <20 µm des sols du Niger, de Tunisie, de Chine et du Cap-Vert. Le nombre de (+) correspond aux intensités relatives des pics évaluées par comparaisons de leurs surfaces (Adapté des thèses de Lafon 2004 et de Desboeufs, 2001).

Pour les échantillons de Chine et de Tunisie, nous observons que le principal constituant est la calcite alors que l'échantillon du Niger est composé majoritairement de kaolinite. Par ailleurs, les espèces argileuses concernées sont en accord avec les caractéristiques minérales connues des régions étudiées : calcite et palygorskite dans le nord du Sahara (Coudé-Gaussen et Blanc, 1985), chlorite et illite dans les déserts de Chine (Biscaye et al, 1997) et kaolinite dominante sous les basses latitudes (Chester et al., 1972), en particulier au Sahel.

La diversité des minéraux rencontrés dans le loess du Cap-Vert présentée dans le tableau II-6 n'est pas surprenante à la vue des origines de ce sol (cf. §.II-5-1.). Ces particules sont composées d'un assemblage de quartz, de feldspaths (albite et anorthoclase) et d'argiles (kaolinite et muscovite) qui est caractéristique de la minéralogie des aérosols Sahéliens (Paquet, 1984). Sont présents également des pyroxènes (augite et acmite) qui sont des minéraux d'origine basaltique correspondants aux sols de l'île de Sal (Cap Vert), ce qui concorde avec les observations de Rognon [1996] mettant en évidence que les poussières Saharo-Sahéliennes déposées à l'holocène ont subi une contamination locale.

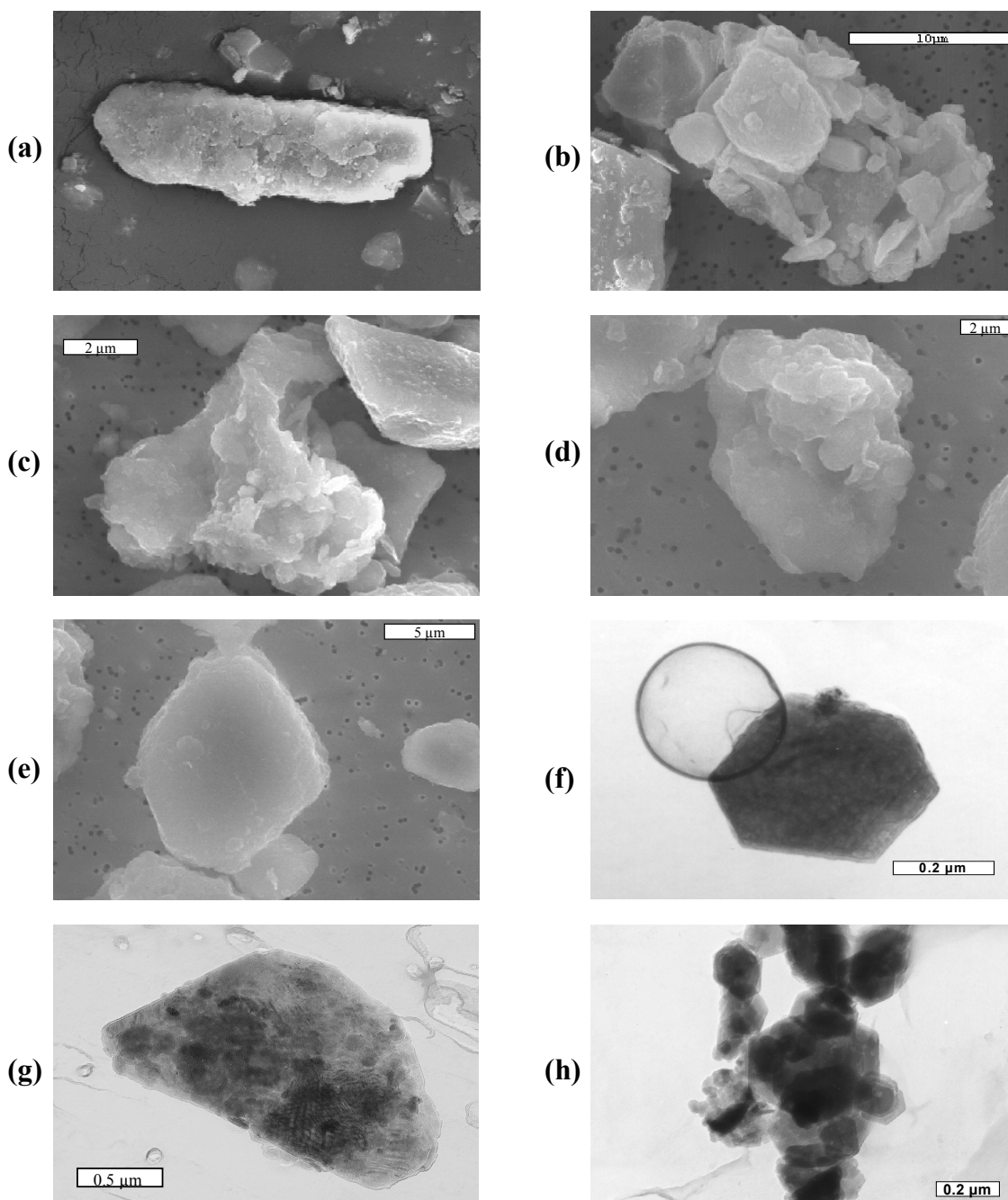


Photo II-4: Photographies au microscope électronique de particules minérales des loess du Cap-Vert, des aérosols du Niger et de Chine présentant des formes et des états d'agrégation variés : (a) particule du Cap-Vert (MEB), (b) agrégat de grande taille composé de nombreux minéraux de minéralogie très variée (MEB), (c) agrégat de composition hétérogène (MEB), (d) agrégat de kaolinite de grande taille (MEB), (e) kaolinite isolée de grande taille (MEB), (f) kaolinite isolée de très petite taille (plaquettes hexagonales) (MET), (g) illite isolée de très petite taille (MET), (h) agrégats de kaolinite de petite taille (MET). Adapté de la thèse de Lafon.

II.5.4.3 Composition élémentaire.

Lors de ces précédents travaux, la composition élémentaire de chacun des quatre sols a pu être déterminée en utilisant différentes techniques.

Ainsi, durant sa thèse Desboeufs (2001) a recensé les éléments présents dans les loess du Cap-Vert en utilisant la technique de l'attaque acide. Cette dernière consiste à faire réagir 100 mg d'échantillon avec 5 ml d'un mélange d'acides nitrique et chlorhydrique (2/3 HNO₃ et 1/3 HCl) dans une bombe ultra propre en Téflon™, fermée pendant une semaine à température ambiante et agitée une fois par jour. Au bout d'une semaine, les solutions obtenues ont été diluées dans 100 ml d'eau Milli-Q™ dans des flacons ultra propres en Téflon™, puis laissées à décanter. Le surnageant est ensuite récupéré et dosé en ICP-AES.

La littérature a également permis, dans le cas du loess du Cap-Vert, d'obtenir un certain nombre d'éléments qui ont pu être ainsi comparés à ceux obtenus par attaque acide.

En ce qui concerne les sols de Chine, de Tunisie et du Niger, les analyses des fractions fines de sol ont été réalisées différemment. La fraction inférieure à 20 µm a été récoltée par tamisage par voie humide, à l'eau désionisée. Cette eau étant légèrement acide (pH = 5 environ), elle provoque une dissolution partielle des éléments les plus solubles et notamment des carbonates. Les échantillons ont ensuite été déposés sur des filtres en polycarbonates puis analysés par spectroscopie de fluorescence X.

Les résultats obtenus au cours des différents travaux et des différentes analyses sont présentés dans le tableau II-7.

	Cap-Vert		Niger	Tunisie	Chine
	(1)	(2)	(3)	(3)	(3)
Al	2,2 ± 0,08	8,4	15,187	12,507	11,033
Ba	0,23 ± 0,01				
Ca	3,2 ± 0,08	3,8	0,329	2,499	0,905
Cd	0,005 ± 5 10 ⁻⁴				
Cr	0,007 ± 8 10 ⁻⁴				
Cu	0,006 ± 3 10 ⁻⁴	0,007			
Fe	6,35 ± 0,11	7,6	6,366	4,995	5,341
K	1,1 ± 5 10 ⁻³	1,3	0,903	2,392	2,918
Mg	2,42 ± 0,05	2,8	0,394	2,905	4,116
Mn	0,12 ± 4 10 ⁻³	0,13	0,059	0,056	0,086
Na	1,1 ± 0,02		0,122	0,122	0,487
Ni	0,004 ± 2 10 ⁻⁴				
P			0,121	0,093	0,094
Pb					
S			0,014	0,072	0,006
Si	5,76 ± 0,19	22,7	26,951	26,512	27,227
Sr	0,032 ± 3 10 ⁻⁴				
Ti			1,073	0,409	0,396
V	0,012 ± 7 10 ⁻⁴				

Tableau II-7: Composition élémentaire des différents sols obtenue : (1) par Desboeufs (thèse 2001), (2) dans la littérature et (3) par Lafon (thèse 2004). Les résultats sont donnés en pourcentage d'élément.

De manière à combler la perte d'information sur ces trois sols liée au tamisage par voie humide et également pour posséder une composition élémentaire plus proche des échantillons utilisés, j'ai réalisé de nouvelles analyses élémentaires pour chacun des sols sur la fraction granulométrique concernée par les expériences de dissolution.

Ces nouvelles analyses ont été réalisées en utilisant la technique des perles. Cette technique consiste à fondre dans un creuset Pt/Au à une température de 1050°C, un mélange de 100 mg d'échantillon de sol déshydraté et de 9,9 g de fondant (tétraborate de sodium). Un mélange homogène visqueux est ainsi obtenu et coulé dans une coupelle Pt/Au (Photo II-5a). Cette coupelle est maintenue à une température voisine de 900°C (photos II-5b et c). La coupelle contenant le mélange est ensuite déposée sur une plaque de céramique. Le refroidissement rapide entraîne une vitrification du mélange. Le disque de verre (ou perle) ainsi obtenu (photo II-5d) est ensuite analysé par fluorescence X. L'étalonnage est réalisé en réalisant des perles de quatre géostandarts de composition connue. Les résultats obtenus sont présentés tableau II-8.

Perles	Cap-Vert	Niger	Tunisie	Chine
Al	8,175	8,753	5,416	5,870
Ba	0,225	0,132	0,130	0,142
Ca	4,245	0,574	14,776	7,714
Cr	0,068	0,048	0,045	0,051
Fe	9,625	5,505	3,842	4,080
K	1,957	1,201	1,640	1,748
Mg	3,945	0,245	2,048	1,577
Mn	0,151	0,098	0,047	0,047
Na	2,706	0,098	0,193	0,999
P	0,327	0,084	0,117	0,144
Pb	0,240	0,216	0,482	0,516
S	0,635	0,694	0,876	0,801
Si	24,148	31,442	24,719	28,425
Sr	0,074	0,043	0,078	0,070
Ti	2,197	1,448	0,732	0,711
V	0,019	0,016	0,009	0,006

Tableau II-8: Analyses élémentaires réalisées dans ce travail sur les quatre échantillons de particules avec la technique des perles.

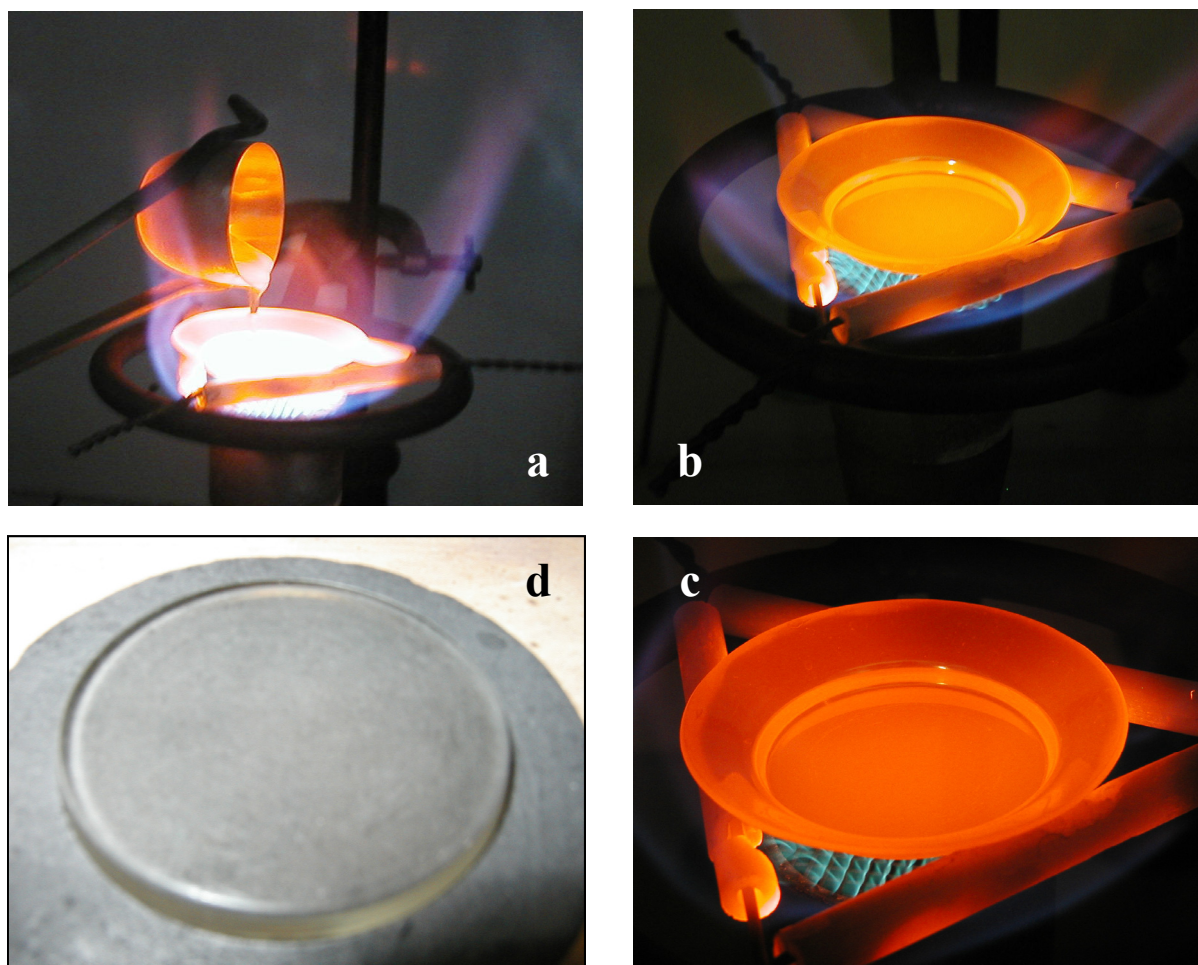


Photo II-5 : Réalisation de perles géochimiques. (a) coulée du mélange échantillon/fondant à 1050°C; (b) et (c) coupelle chauffée à 900°C environ, contenant le mélange précédent; (d) Perle finale obtenue après refroidissement du mélange.

II.6. Conditions expérimentales

II.6.1. Conditions opératoires générales

Les conditions expérimentales sont choisies de manière à se rapprocher au mieux des conditions existant dans les nuages. Les expériences de dissolution sont réalisées sur 20 mg de particules soumises au flux de la solution altérante pendant 90 minutes, ce qui correspond à un volume de solution d'environ 2L. La durée des expériences a été choisie pour correspondre au temps moyen de vie d'une goutte nuageuse entre la nucléation sur l'aérosol et son évaporation [Junge, 1979; Warneck, 1988].

Le débit fixé pour nos expériences est de $20 \pm 2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, ce qui correspond à un temps de résidence de l'eau dans la chambre de dissolution de l'ordre de $3' 42\text{s}\pm 20\text{s}$. Le fait de travailler en circuit ouvert permet d'avoir un volume de solution qui est très largement supérieur à la quantité de la phase solide, ce qui est comparable avec les données de la littérature qui donnent des charges particulières assez faibles ($<10\text{mg/L}$) dans les gouttes nuageuses (Heintzenberg, 1998).

II.6.2. Conditions de propreté

II.6.2.1 Protocole de lavage

Le rapport de quantité entre la phase aqueuse et la phase solide choisie pour les expériences est proche des conditions prévalant dans un système nuageux peu pollué. Les concentrations attendues seront donc aussi faibles que celles mesurées dans les nuages ou les pluies en résultant. La maîtrise de telles concentrations nécessite de travailler dans des conditions de propreté particulières afin d'éviter les problèmes de contamination.

L'environnement de travail et le matériel utilisé, aussi bien lors des manipulations que pour les analyses, doivent donc répondre à des critères très stricts de propreté. Toute la partie expérimentale a donc été menée en salle blanche (Classe < 1000)² et sous hotte à flux laminaire (Classe < 10)³ par des manipulateurs vêtus en combinaisons, charlottes et chaussons de protection ainsi qu'avec des gants non poudrés (Boutron, 1990). De même, tout le matériel utilisé a été nettoyé selon un protocole strict de lavage impliquant une immersion dans des solutions d'acide chlorhydrique de pureté croissante. Ces immersions se font au départ dans une salle à atmosphère non contrôlée (salle de lavage) puis en salle blanche sous hotte à flux laminaire. Le tableau II.9 résume ce protocole de lavage.

² Une salle blanche de classe 1000 (normes fédérales US 209 E) correspond à une salle dans laquelle il y a moins de 1000 particules/pied de diamètre inférieur ou égal à $0.5\mu\text{m}$.

³ Une salle blanche de classe 10 (normes fédérales US 209 E) correspond à une salle dans laquelle il y a moins de 10 particules/pied de diamètre inférieur ou égal à $0.5\mu\text{m}$.

Lieu	Etape	Produits	Durée
Salle de lavage			
	Lavage et rinçage	Liquide vaisselle	
	Immersion	Décon [®] à 2% dans 50% eau du robinet et 50% eau permutée	24 h
	Rinçage	Eau permutée	5 fois
	Immersion	HCl Normapur [™] à 2% dans eau purifiée	24 h
	Rinçage	Eau Permutée	5 fois
Salle blanche (sous hotte)			
	Rinçage	Eau MilliQ [™]	5 fois
	Immersion	HCl Ultrapur [™] à 0.2N	1 semaine
	Rinçage	Eau MilliQ [™]	5 fois
	Séchage		24 h

Tableau II-9: Résumé du protocole de lavage de tout le matériel utilisé au cours des expériences de dissolution et pour les analyses. Le Décon[®] correspond à du Décon[®]90 concentré (Prolabo) et les acides chlorhydriques correspondent à du HCl 36% R.P. Normapur[™] AR (Prolabo) et HCl 30% Normatom[™] ultrapur (Prolabo).

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

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

- Démontage du système
- Rinçage 5 fois à l'eau Milli-Q[™]
- Nettoyage à l'acide : HCl Normatom Ultrapur[™] (Prolabo) 0.2N
- Rinçage à l'eau MilliQ[™]
- Immersion dans du HCl Normatom Ultrapur[™] (Prolabo) 0.2N pendant 4 jours

Ensuite avant chaque nouvelle expérience :

- Rinçage 5 fois à la Milli-Q[™]
- Séchage sous hotte de séchage à flux laminaire

II.6.3. Conditions de saturation

Pour ce travail, nous avons fait le choix de travailler en circuit ouvert afin que le système se trouve hors équilibre thermodynamique et donc d'éviter au maximum toute re-précipitation de phase solide. Pour vérifier cela, il faut déterminer les concentrations en espèces dissoutes et voir si elles sont maintenues sous la saturation de précipitation des espèces minérales susceptibles d'être en équilibre avec la phase aqueuse. En phase aqueuse pure, ces formes les plus probables en équilibre avec les ions dissous sont des oxydes et des hydroxydes (Stumm & Morgan, 1996). Les produits de solubilité des espèces les plus représentatives sont présentés dans le tableau II-10.

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

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

Dans nos expériences la solution altérante contient également de l'acide sulfurique qui peut fournir des ions sulfates. Ces ions peuvent réagir avec les éléments dissous pour former d'autres types de minéraux que les oxydes ou les hydroxydes par précipitation. Les équilibres de précipitation concernant les ions sulfates sont notés dans le tableau II-11.

Minéral	Réaction	log K_s
Alunite	$\text{Al(OH)SO}_4 + \text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	3,2
Gypse	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-4,58
Anhydrite	$\text{CaSO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-4,36
Celestite	$\text{SrSO}_4 = \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-6,63
Barite	$\text{BaSO}_4 = \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-9,97
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

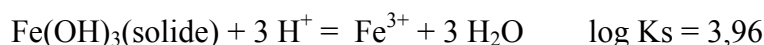
Tableau II-11: Produits de solubilité des principaux sulfates minéraux pouvant être en équilibre avec les ions dissous dans une eau contenant du SO_4^{2-} (à 25°C) (Johnson, et al., 1981; Stumm & Morgan, 1996).

Pour vérifier que l'équilibre de précipitation des ces minéraux ne peut être atteint dans les conditions expérimentales, il est intéressant de s'intéresser à la limitation de solubilité des éléments en solution. Il faut donc considérer les équilibres de précipitation donnés dans les tableaux II-10 et II-11 pour chaque élément, ainsi que les équilibres de complexation de ces éléments avec les ions présents en solution qui sont résumés dans le tableau II-12.

Elément	Réaction	log β	
Al ³⁺	Al ³⁺ + H ₂ O = Al(OH) ²⁺ + H ⁺	-5,51	
	Al ³⁺ + 2H ₂ O = Al(OH) ₂ ⁺ + 2H ⁺	-10,13	
	Al ³⁺ + 3H ₂ O = Al(OH) ₃ + 3H ⁺	-15,83	
	Al ³⁺ + 4H ₂ O = Al(OH) ₄ ⁻ + 4H ⁺	-23,53	
	Al ³⁺ + SO ₄ ²⁻ = AlSO ₄ ⁺	3,02	
	Al ³⁺ + 2SO ₄ ²⁻ = Al(SO ₄) ₂ ⁻	4,92	
Ba ²⁺	Ba ²⁺ + H ₂ O = Ba(OH) ⁺ + H ⁺	-13,47	
	Ba ²⁺ + SO ₄ ²⁻ = BaSO ₄ ⁰	2,7	
Ca ²⁺	Ca ²⁺ + H ₂ O = Ca(OH) ⁺ + H ⁺	-12,78	
	Ca ²⁺ + SO ₄ ²⁻ = CaSO ₄ ⁰	2,30	
Fe ³⁺	Fe ³⁺ + H ₂ O = Fe(OH) ²⁺ + H ⁺	-2,73	β_1
	Fe ³⁺ + 2H ₂ O = Fe(OH) ₂ ⁺ + 2H ⁺	-6,50	β_2
	Fe ³⁺ + 3H ₂ O = Fe(OH) ₃ + 3H ⁺	-12,83	β_3
	Fe ³⁺ + 4H ₂ O = Fe(OH) ₄ ⁻ + 4H ⁺	-22,13	β_4
	Fe ³⁺ + SO ₄ ²⁻ = FeSO ₄ ⁺	4,04	β_5
	Fe ³⁺ + 2SO ₄ ²⁻ = Fe(SO ₄) ₂ ⁻	5,38	β_6
Mg ²⁺	Mg ²⁺ + H ₂ O = Mg(OH) ⁺ + H ⁺	-11,44	
	Mg ²⁺ + SO ₄ ²⁻ = MgSO ₄ ⁰	2,37	
Mn ²⁺	Mn ²⁺ + H ₂ O = Mn(OH) ⁺ + H ⁺	-10,59	
	Mn ²⁺ + SO ₄ ²⁻ = MnSO ₄ ⁰	2,25	
Sr ²⁺	Sr ²⁺ + H ₂ O = Sr(OH) ⁺ + H ⁺	-13,29	
	Sr ²⁺ + SO ₄ ²⁻ = SrSO ₄ ⁰	2,6	

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

L'exemple de la détermination de la concentration totale de fer nécessaire pour atteindre la saturation de la ferrihydrite est présenté ci-dessous (adapté de Desboeufs, 2001). Le principe du calcul est le même pour chaque élément. L'équilibre de précipitation de la ferrihydrite est:



Réaction II-1

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

$$[\text{Fe}_{\text{tot}}] = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Fe(OH)}_2^+] + [\text{Fe(OH)}_3] + [\text{Fe(OH)}_4^-] + [\text{FeSO}_4^+] + [\text{Fe(SO}_4)_2^-]$$

Équation II-21

$$[\text{Fe}_{\text{tot}}] = [\text{Fe}^{3+}] (1 + \beta_1/[\text{H}^+] + \beta_2/[\text{H}^+]^2 + \beta_3/[\text{H}^+]^3 + \beta_4/[\text{H}^+]^4 + \beta_5[\text{SO}_4^{2-}] + \beta_6[\text{SO}_4^{2-}]^2)$$

Équation II-22

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

$$[\text{Fe}_{\text{tot}}]_{\text{max}} = K_s (1 + \beta_1[\text{H}^+]^2 + \beta_2[\text{H}^+] + \beta_3 + \beta_4/[\text{H}^+] + \beta_5[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^3 + \beta_6[\text{SO}_4^{2-}]^2[\text{H}^+]^3)$$

Équation II-23

Les résultats de ce même calcul pour les autres éléments pouvant former des phases précipitantes sont donnés dans le tableau II-13.

Conditions Expérimentales	<i>pH</i>	4	4.7	5	5.7	6	6.5
	<i>[SO₄²⁻] en M</i>	5,10 ⁻⁵	9,9 10 ⁻⁶	5,0 10 ⁻⁴	9,9 10 ⁻⁷	5,0 10 ⁻⁷	1,58 10 ⁻⁷
[Al ^{III}] _{tot} (ppb)	<i>Gibbsite (am)</i>	1,89 10 ⁶	1,85 10 ⁴	3,70 10 ³	4,89 10 ²	3,38 10 ²	2,56 10 ²
	<i>Alunite</i>	9,33 10 ¹⁰	1,17 10 ¹¹	1,86 10 ¹¹	3,09 10 ¹²	1,7 10 ¹³	4,07 10 ¹⁴
[Ba ^{II}] _{tot} (ppb)	<i>Barite</i>	301,61	1,48 10 ³	2,95 10 ³	1,48 10 ⁴	2,94 10 ⁴	9,31 10 ⁴
[Ca ^{II}] _{tot} (ppb)	<i>Portlandite</i>	2,55 10 ²²	1,01 10 ²¹	2,53 10 ²⁰	1,01 10 ¹⁹	2,53 10 ¹⁸	2,53 10 ¹⁷
	<i>Gypse</i>	2,11 10 ⁷	1,06 10 ⁸	2,11 10 ⁸	1,06 10 ⁹	3,5 10 ⁹	1,11 10 ¹⁰
	<i>Anhydrite</i>	3,50 10 ⁷	1,75 10 ⁸	3,50 10 ⁸	1,75 10 ⁹	2,11 10 ⁹	6,67 10 ⁹
[Fe ^{III}] _{tot} (ppb)	<i>Goethite</i>	2,90 10 ⁻⁴	4,03 10 ⁻⁵	1,95 10 ⁻⁵	4,39 10 ⁻⁶	2,6 10 ⁻⁶	1,39 10 ⁻⁶
	<i>Ferrihydrite</i>	29,00	4,02	1,95	0,44	0,26	0,14
	<i>Mélanterite</i>	3,59 10 ¹¹	3,14 10 ¹³	2,41 10 ¹⁴	3,42 10 ¹⁶	1,61 10 ¹⁶	2,72 10 ¹⁶
[Mg ^{II}] _{tot} (ppb)	<i>Brucite</i>	1,70 10 ¹⁶	6,71 10 ¹⁴	1,68 10 ¹⁴	6,70 10 ¹²	1,68 10 ¹²	1,68 10 ¹¹
[Mn ^{II}] _{tot} (ppb)	<i>Pyrochroite</i>	8,78 10 ¹⁴	3,47 10 ¹³	8,72 10 ¹²	3,47 10 ¹¹	8,71 10 ¹⁰	8,71 10 ⁹
[Sr ^{II}] _{tot} (ppb)	<i>Celestite</i>	4,19 10 ⁶	2,07 10 ⁷	4,12 10 ⁷	2,06 10 ⁸	4,11 10 ⁸	1,3 10 ⁸

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

En comparant les concentrations nécessaires pour atteindre la saturation et les concentrations obtenues lors des expériences de dissolution (Annexe V), il s'avère que seul la goethite et la ferrihydrite sont susceptibles d'atteindre la saturation. Or à température ambiante il faut plusieurs jours pour que la goethite se forme (Flynn, 1984; Faust & Hoigné, 1990. La durée des expériences de dissolution (90 min) permet de négliger la précipitation de cette phase. Concernant la ferrihydrite, la figure II-16 montre que seul le sol du Niger présente des concentrations en fer inférieures à la concentration requise pour la saturation de la ferrihydrite (indiquée par la courbe bleue continue). Par contre pour les sols de chine et du Cap-Vert, les concentrations dépassent parfois la limite de saturation mais ne semblent pas la suivre. On pourra donc faire l'hypothèse que la vitesse de précipitation est suffisamment lente pour pouvoir être négligée.

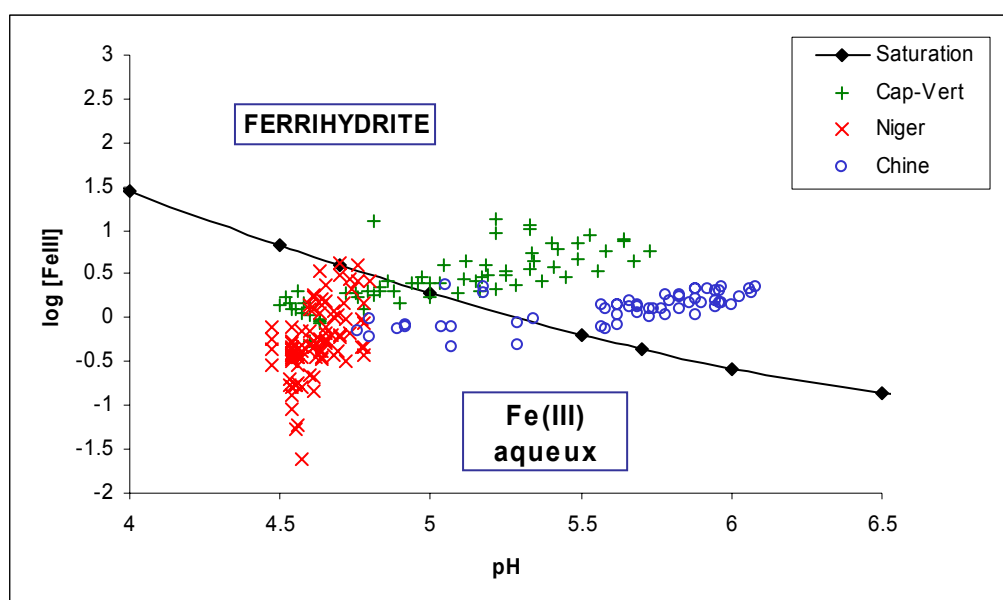


Figure II-16: log des concentrations en fer total trouvées dans nos diverses expériences en fonction du pH. La ligne pleine correspond à la saturation en fer pour la ferrihydrite.

II.7. Conclusion

Une grande part de ce travail de thèse aura été consacré à ce chapitre que ce soit pour l'élaboration et la validation du réacteur photochimique, la réhabilitation de l'analyseur H_2O_2 ou encore les différentes expériences de validation protocolaires et de caractérisation des différentes phases.

Les différents résultats exposés dans ce chapitre ont permis de valider et de caractériser à la fois le réacteur photochimique, les différentes phases solides, les outils d'analyse et les conditions expérimentales utilisées pour les expériences de dissolution.

Concernant le réacteur, tout d'abord, les expériences de pH ont montré que l'agitation au cœur de la cellule était bien homogène. Des expériences d'actinométrie chimique ont ensuite mis en évidence que le flux actinique dans le réacteur était supérieur au flux actinique rencontré dans le nuage, paramètre dont il faudra tenir compte lors de l'exploitation des résultats.

Concernant maintenant les phases solides, les analyses réalisées ont confirmé la grande diversité minéralogique attendue de par les différentes origines des échantillons choisis.

Enfin ce chapitre a également permis de valider le protocole expérimental, via la reproductibilité des analyses et les limites de détections calculées, qui permet malgré les très faibles concentrations manipulées, de l'ordre du ppb, d'obtenir des résultats quantitatifs fiables.

Au terme de ce chapitre les conditions sont réunies pour que puisse débiter les expériences de dissolution sur les différents sols selon l'orientation décrite au chapitre I.

Chapitre III.

Etude et Caractérisation des Processus de Dissolution Photochimique.

Après avoir, au chapitre précédent, décrit les moyens utilisés pour mener ce travail, ce troisième chapitre aborde maintenant les expériences réalisées et les résultats obtenus lors de cette étude. L'objectif de cette partie est d'étudier les variations de comportement du système en présence d'irradiation par la lumière. La réalisation de cet objectif s'articule principalement autour de quatre parties. Une première partie consacrée à la validation des résultats et à l'inter-calibration du système sur les loess du Cap-Vert ; la seconde partie traitera de l'étude pHmétrique, la troisième partie présentera ensuite de façon détaillée les résultats obtenus dans des conditions dites de référence, conditions qui serviront de point de comparaison pour les résultats obtenus en ajoutant et en modifiant l'irradiation. Enfin la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à une étude cinétique des résultats obtenus dans le but de caractériser le rôle de l'irradiation sur la dissolution.

III.1. Résultats et validation.

A l'aide des formules présentées au chapitre II (Equations II-4 et II-5) les vitesses de dissolution de chacun de ces éléments ont ainsi pu être déterminées. Les résultats sont donnés en annexe VI.

III.1.1. Limites de détection expérimentales

Les limites de détection expérimentales correspondent aux valeurs minimales mesurables dans les conditions expérimentales. La contamination du premier échantillon liée au rinçage de l'ensemble du système nécessite de définir deux limites de détections, l'une (LD_1), correspondant au premier prélèvement porteur de la majorité des impuretés résiduelles et la seconde caractérisant l'ensemble des autres points (LD). Pour cela, sept expériences de blancs ont été réalisées. Pour chacune de ces expériences, les limites de détection, définies comme 2 fois l'écart type sur les sept mesures, ont été calculées. Ces valeurs sont présentées dans le tableau III-1.

Eléments	LD ₁ (ppb)	LD (ppb)
Ag	0.29	0.30
Al	4.09	2.49
Ba	0.05	0.08
Be	0.02	0.01
Ca	54.74	1.04
Cd	0.05	0.03
Co	0.20	0.10
Cr	0.17	0.13
Cu	0.32	0.19
Fe	0.23	0.21
Ge	1.61	1.07
K	16.92	1.13
Mg	6.05	0.16
Mn	0.03	0.01
Na	28.09	0.84
Ni	0.44	0.43
P	2.76	1.29
Pb	1.21	0.76
Rb	3.77	2.81
S	215.71	165.02
Sb	1.22	1.43
Sc	0.02	0.02
Si	8.34	8.31
Sn	0.56	0.30
Sr	0.35	0.01
Ti	0.06	0.05
V	0.15	0.14
Zn	14.62	0.21
Zr	2.27	1.65

Tableau III-1: Limites de détection expérimentales des éléments analysés par ICP-AES.

En comparant les limites de détections qui figurent dans le tableau III-1 et les concentrations obtenues présentées en Annexe V, il ressort d'une part que la contamination liée au premier prélèvement n'est manifeste que pour quatre éléments, Ca, K, Na et Zn et d'autre part, que seuls 9 éléments parmi les 29 analysés sont détectables. (Figure III-1).

Ce sont donc sur ces neuf éléments que les recherches se sont concentrées.

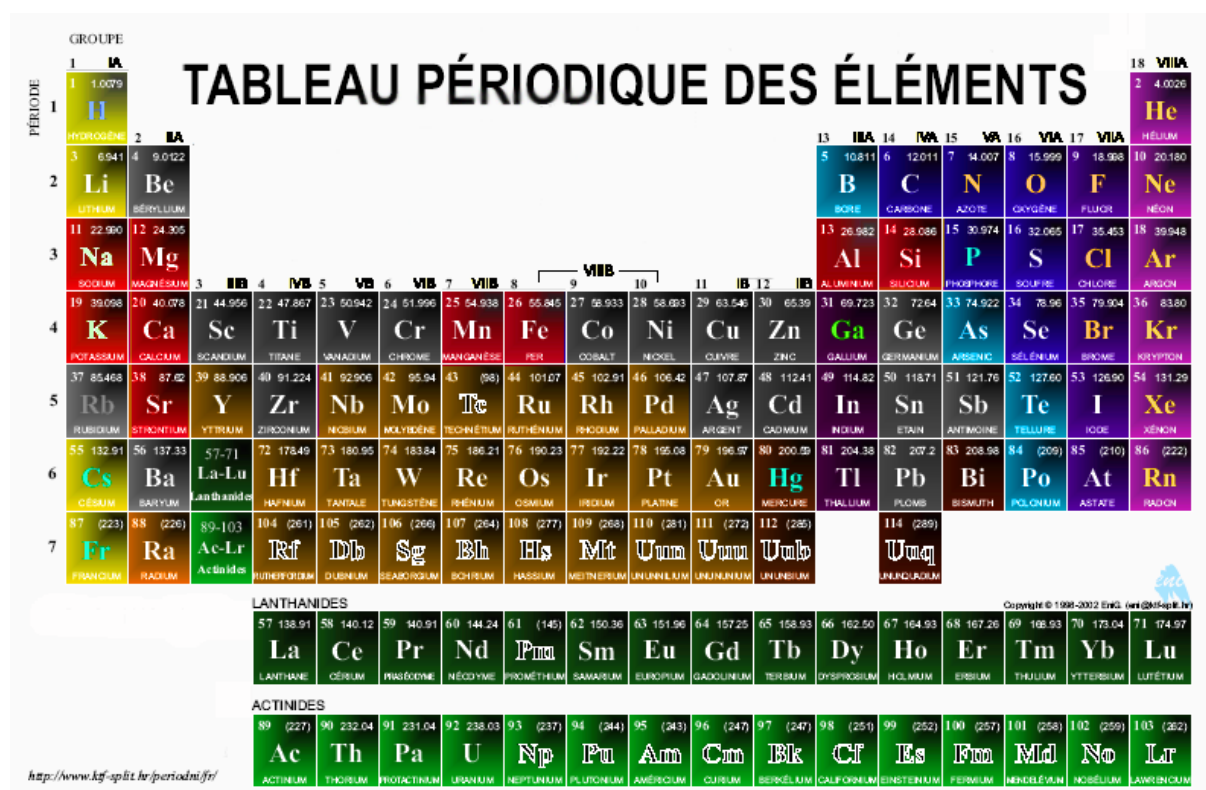


Figure III-1 : Tableau périodique avec les éléments analysés (cases grises) et les éléments au dessus de la limite de détection (cases rouges)

III.1.2. Incertitudes sur les résultats

L'équation donnant la vitesse $v = DC_S + V \frac{C_{S2} - C_{S1}}{\Delta t}$ (cf Equation II-4) dépend des quatre grandeurs que sont le volume V, le débit D, la concentration C_S (avec C_S la concentration en sortie de réacteur et C_{S2}-C_{S1} la variation de concentration en sortie de réacteur entre les temps t₂ et t₁), et le temps t. Le passage sous forme différentielle nous permet ainsi d'obtenir l'incertitude sur chacune de ces grandeurs et s'écrit comme suit :

$$dv = \left| \frac{\partial v}{\partial D} \right|_{V,C,\Delta t} dD + \left| \frac{\partial v}{\partial V} \right|_{D,C,\Delta t} dV + \left| \frac{\partial v}{\partial C} \right|_{D,V,\Delta t} dC + \left| \frac{\partial v}{\partial \Delta t} \right|_{D,V,C} d\Delta t$$

Équation III-1

Regardons maintenant à quoi correspond chacun des différents termes de l'équation :

$$\left| \frac{\partial v}{\partial D} \right|_{V,C,\Delta t} dD = C_S \cdot dD$$

Équation III-2

$$\left| \frac{\partial v}{\partial V} \right|_{D,C,\Delta t} dV = \frac{\Delta C}{\Delta t} dV$$

Équation III-3

$$\left| \frac{\partial v}{\partial C} \right|_{D,V,\Delta t} dC = \left(D + \frac{2V}{\Delta t} \right) \cdot dC$$

Équation III-4

$$\left| \frac{\partial v}{\partial \Delta t} \right|_{D,V,C} d\Delta t = 2 \cdot \frac{V |C_{S2} - C_{S1}|}{\Delta t^2} \cdot d\Delta t$$

Équation III-5

Nous aboutissons donc finalement à :

$$dv = C_S \cdot dD + \left(D + \frac{2V}{\Delta t} \right) \cdot dC + 2 \cdot \frac{V \cdot \Delta C_S}{\Delta t^2} \cdot d\Delta t + \frac{\Delta C}{\Delta t} dV$$

Équation III-6

Pour la suite de ce travail, les incertitudes sur le temps et le volume (Equations III-3 et III-5) seront négligées devant les autres incertitudes.

Pour ce qui est du terme en dC, il traduit à la fois l'incertitude sur la concentration C_S et sur la variation $C_{S2}-C_{S1}$.

On découpe l'incertitude sur la vitesse Δv en la somme de deux termes:

Un terme absolu ne dépendant pas de la valeur de v mais uniquement de la limite de détection des mesures de concentration de l'élément étudié.

Un terme proportionnel à v exprimé comme le produit de v avec une incertitude relative.

$$\Delta v = \Delta v_{LD} + v \cdot R\%$$

Équation III-7

R% étant l'incertitude relative associée à chaque mesure, v la vitesse de dissolution et Δv_{LD} l'incertitude sur la vitesse liée à limite de détection.

Cette dernière expression " Δv_{LD} " s'obtient à partir de l'équation de vitesse pour laquelle il faut tenir compte dans le terme en dC de l'incertitude liée à la limite de détection :

$$\Delta v_{LD} = D \cdot \Delta C_{LD} + \frac{2 \cdot V \cdot \Delta C_{LD}}{\Delta t}$$

Équation III-8

En procédant de la même manière pour le premier point, pour lequel nous avons vu au chapitre précédent que la vitesse de dissolution était donnée par l'équation II-5

: $v = \frac{VC}{t_1 + \Delta t_p / 2}$, nous obtenons :

$$\Delta v_{LD} = \frac{V \cdot \Delta C_{LD}}{t_1 + \frac{\Delta t}{2}}$$

Équation III-9

Le tableau III-2 résume les valeurs des deux termes Δv_{LD} et R% avec pour chacun d'eux la distinction entre le premier point (Δv_{LD1} et R%₁) et l'ensemble des autres points pour lesquels la médiane est représentée dans le tableau.

Eléments	Δv_{LD1}	$\Delta v_{LD \text{ autres}}$	R % ₁	R % _{autres}
Al	4.3E-09	8.9E-09	0.71%	15.82%
Ba	1.1E-11	5.5E-11	27.99%	374.11%
Ca	3.9E-08	2.5E-09	1.29%	6.12%
Fe	1.1E-10	3.7E-10	0.34%	5.72%
K	1.2E-08	2.8E-09	1.75%	11.19%
Mg	7.0E-09	6.5E-10	0.77%	4.10%
Mn	1.7E-11	2.0E-11	0.41%	8.09%
Na	3.4E-08	3.5E-09	0.28%	5.81%
Si	9.7E-10	5.0E-09	0.27%	6.98%
Sr	1.1E-10	1.2E-11	1.35%	6.74%

Tableau III-2 : Incertitude liée à la limite de détection (Δv_{LD}) et incertitude relative de chaque élément au dessus de la limite de détection en distinguant le premier point de l'ensemble des autres.

III.1.3. Reproductibilité expérimentale

Nous avons testé l'ensemble du protocole expérimental par une étude de la reproductibilité des manipulations. Pour cela, trois expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions de manipulation et les concentrations en espèces dissoutes mesurées en sortie de réacteur ont été comparées. Pour chaque temps de prélèvement l'écart relatif sur les 3 valeurs a été calculé (Tableau III-3).

Elément	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
Médiane	31,4	5,0	12,2	6,3	5,1	12,0	3,7	6,7	6,7
Ecart type (\pm)	13,5	1,3	6,3	2,2	1,2	6,1	2,6	2,7	2,2

Tableau III-3 : Ecart relatif en % entre les valeurs de concentrations des différents éléments se trouvant au dessus des limites de détection sur trois expériences menées dans les mêmes conditions.

Les résultats obtenus montrent que, si l'on excepte les cas de l'aluminium, tous les éléments se situant au dessus de la limite de détection présentent un écart relatif inférieur à 12,5%. On considère que pour ces éléments, les expériences sont donc reproductibles. Par contre l'aluminium, montre une moins bonne reproductibilité.

III.1.4. Intercalibration du système

Desboeufs (2001) lors de ces travaux de thèse a réalisé des expériences de dissolution sur les loess du Cap-Vert avec un système expérimental très proche de celui utilisé ici et dans des conditions opératoires similaires (obscurité, pH=4,7, composition phase aqueuse identique, 20 mg de loess <20 μ m, débit~18ml/min). En utilisant ce loess du Cap-Vert comme standard, la première étape de cette étude de dissolution a consisté à regarder les différences de comportement des deux systèmes dans le but de les inter-calibrer. Pour cela nous avons comparé les avancements de réaction de chaque élément détectable dans chacune des deux études à différents instants de la dissolution (au temps t=10, 30, 60 et 90 minutes). Les résultats sont présentés en annexe I, et seuls les cas représentatifs du fer et du manganèse sont présentés sur la figure III-2.

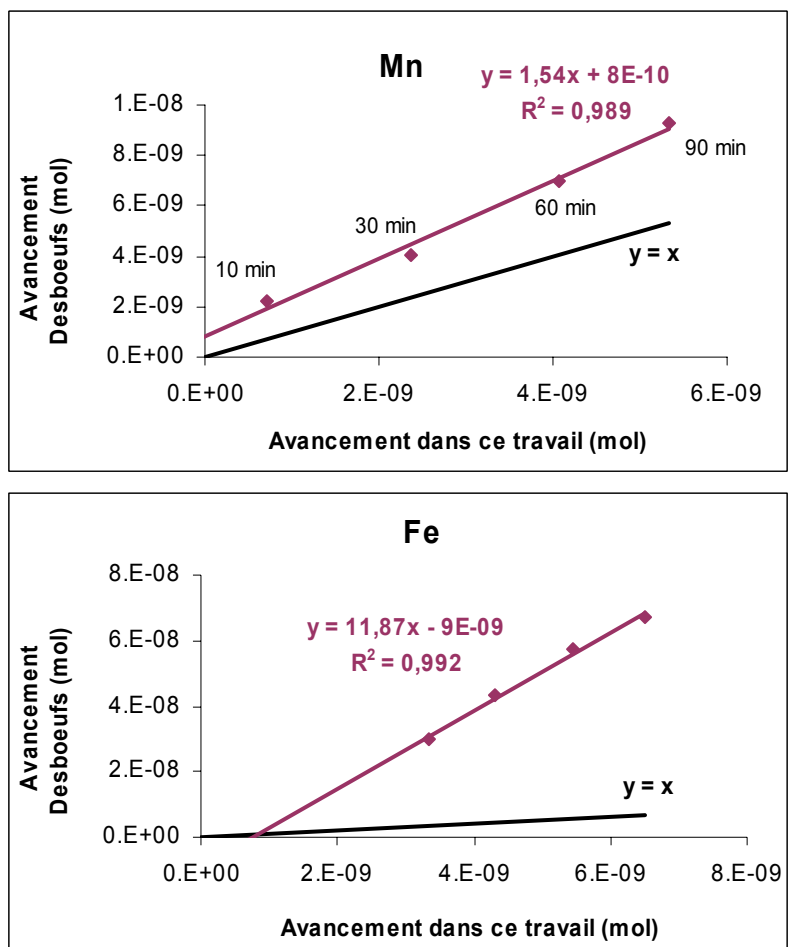


Figure III-2 : Inter-comparaison des avancements de réaction pour le fer et le manganèse du Cap-Vert entre le système "Desboeufs" et celui utilisé dans ce travail.

Elément	Ca	Fe	K.	Mg	Mn	Na	Si	Sr
Pente	1,41	11,87	1,49	1,81	1,54	1,81	7,68	1,20

Tableau III-4: Facteurs de proportionnalité entre les avancements obtenus dans la configuration Desboeufs et dans la configuration de ce travail pour les éléments détectables.

Quelque soit l'élément analysé il ressort des résultats que les avancements obtenus dans ce travail sont toujours supérieurs et proportionnels à ceux obtenus dans l'étude précédente (Tableau III-4). Cependant deux comportements distincts se dégagent. D'un coté les éléments (Ca, K, Mg, Mn, Na, Sr) symbolisés par le manganèse, dont les avancements restent du même ordre de grandeur avec une pente comprise entre 1 et 2, et de l'autre coté, le silicium et le fer dont l'avancement est très supérieur dans ce travail avec respectivement une pente de 7,69 et 11,87. Un tel écart de comportement entre les éléments pourrait s'expliquer par la différence entre les filtres et en particulier par le diamètre des pores du filtre utilisé dans chacune des

deux études. En effet, pour son travail Desboeufs (2001), a utilisé une membrane en polycarbonate de porosité $0.2\mu\text{m}$ pour distinguer les fractions soluble et insolubles. Dans ce travail, les filtres en acétate de cellulose utilisés présentent une porosité de $0.45\mu\text{m}$. Byrne et Kester [1976] ont montré lors de leurs travaux que le diamètre des filtres pouvait engendrer des solubilités différentes de par la formation de colloïdes de diamètres compris entre 0.2 et $0.45\mu\text{m}$. Si de tels colloïdes se formaient dans notre système, cela expliquerait les différences observées, ces colloïdes ne faisant pas partie de la fraction soluble pour Desboeufs alors que dans ce travail ils en feraient partie. Le fer et le silicium étant deux éléments capables de former des colloïdes, le diamètre des pores des filtres expliquerait donc l'importante valeur des pentes observées pour ces éléments spécifiquement. Au chapitre précédent, l'homogénéité dans le réacteur ayant été vérifiée pour une phase ne contenant pas de particules, l'agitation aurait aussi pu être avancée comme une hypothèse crédible mais dans ce cas, d'autres éléments, comme le strontium par exemple, dont la solubilité est assez limitée auraient également été affectés par ce critère, ce qui n'est pas le cas.

Nous pouvons donc conclure de cette étude que les processus se déroulant dans les deux systèmes sont similaires, et que pour Si et Fe, la formation de colloïdes pourrait expliquer la divergence des résultats obtenus. Ajoutons par ailleurs que le fait que le rapport des avancement pour chacun des élément soit constant au cours du temps, nous permet de travailler ensuite de manière relative.

III.2. Etude du pH.

L'impact primordial du pH de la solution sur la dissolution des particules nécessite de pouvoir distinguer son effet de celui de la photochimie. La première série d'expériences présentée ci-après est consacrée à l'étude du pH et de ses variations en cours de dissolution. Dans cette étude, les expériences réalisées ont consisté à suivre l'évolution du pH de la solution et des concentrations en éléments dissous au sein du réacteur lors d'expériences de dissolution sans irradiation (conditions de référence) puis lors de l'irradiation. Les conditions expérimentales, temps et durée de prélèvement ainsi que le débit, font que les analyses pH-métriques ainsi que les analyses des concentrations par ICP-AES n'ont pu être menées simultanément. La reproductibilité des expériences, évoquée dans la partie III-1, nous autorise à réaliser distinctement expériences de dissolution et expériences pH-métriques. Pour ces dernières, contrairement aux échantillons destinés à être analysés par ICP-AES, les échantillons prélevés n'ont pas subi d'acidification supplémentaire.

III.2.1. Variations de pH lors de la dissolution des quatre sols dans les conditions de référence.

Sur les quatre échantillons étudiés, les courbes de pH des prélèvements provenant de la dissolution des sols de Chine de Tunisie et du Cap-Vert suivent la même évolution avec une amplitude plus ou moins importante (figure III-3). Ces courbes se décomposent en trois parties. Une première partie au cours de laquelle le pH augmente jusqu'à atteindre son maximum puis une seconde caractérisée par une décroissance continue du pH et enfin une dernière partie qui voit ce pH se stabiliser.

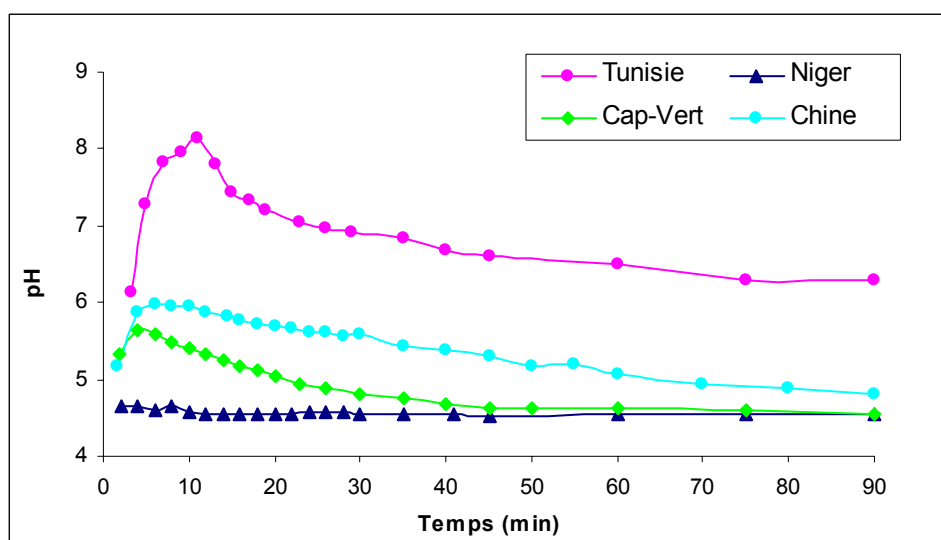


Figure III-3: pH en sortie de réacteur durant les expériences de dissolution pour chacun des quatre types de particules étudiés en l'absence d'irradiation.

Pour chacun de ces trois sols, le pH du premier prélèvement est toujours plus élevé que celui de la solution initialement introduite. Dans le cas de l'échantillon tunisien, cet écart est très important puisque la première valeur se situe, dans le cas présenté figure III-3, à un pH de 6,1 soit plus de 1,3 unité au dessus du pH initial. Pour les deux autres échantillons l'accroissement est plus modéré avec respectivement pour la Chine et le Cap-Vert des premières valeurs de pH de 5,2 et 5,3.

Pour ce qui est de la courbe pH-métrique de l'échantillon en provenance du Niger, le pH reste constant durant la totalité de l'expérience.

Le tableau III-5 répertorie pour les quatre sols, la valeur maximale atteinte par le pH associée au temps correspondant à ce maximum.

	Tunisie	Cap-Vert	Chine	Niger
Temps pH _{max} (min)	10	4	6	-
pH max	8.1	5.6	6	4.7

Tableau III-5 : pH_{max}, temps correspondant au pH_{max} pour les quatre sols étudiés.

Concernant le sol tunisien, 5 expériences consacrées au pH ont été réalisées dans les conditions de référence. La médiane de ces valeurs est présentée sur la figure III-4, accompagnée de la médiane de trois expériences réalisées sur le loess du Cap-Vert dans les mêmes conditions. Pour chacune de ces deux courbes les barres d'incertitudes représentent trois fois l'écart type entre les 5 expériences.

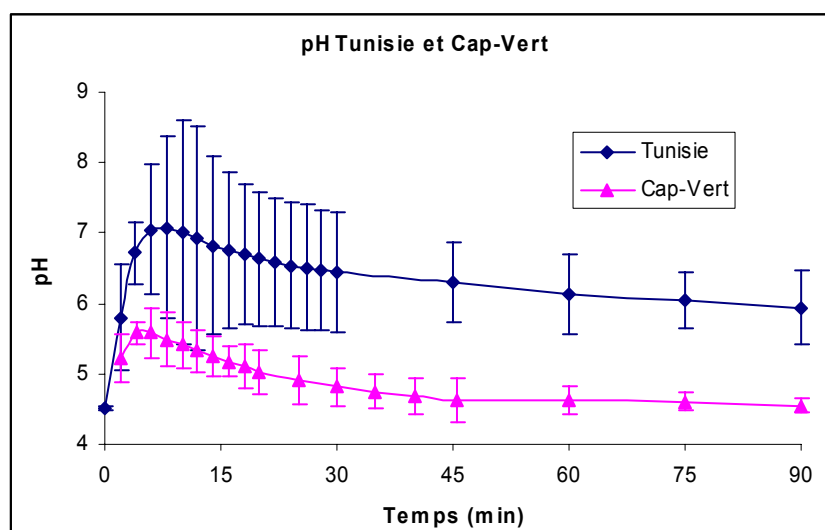


Figure III-4: Evolution du pH lors de 5 expériences de dissolution réalisées sur le sol tunisien dans les mêmes conditions de référence.

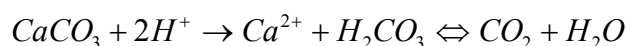
Dans le cas de l'échantillon tunisien, contrairement aux trois autres sols, les incertitudes obtenues montrent que les valeurs de pH ne sont pas reproductibles. Les raisons de cette non reproductibilité seront abordées par la suite.

III.2.2. pH et Capacité neutralisante

Au sein de la goutte d'eau nuageuse, il existe certaines espèces et certains facteurs qui interviennent fortement dans la capacité neutralisante (ANC). Parmi eux on retrouve l'ammoniaque (NH₃), la calcite qui, via la libération de carbonates, consomme des H⁺, et la capacité d'échange cationique qui consiste, dans ce cas, à substituer un ion H⁺ à un cation, par

exemple Na^+ , dans la particule. Dans ces trois cas, l'acidité liée à la libération d'ion H^+ va être plus ou moins neutralisée par la consommation des ions hydronium, en fonction de la concentration des différentes espèces mentionnées.

Dans le cadre de notre étude, l'absence d'ammoniaque dans nos échantillons exclut sa participation à l'établissement de l'ANC. Par ailleurs, dans le cas d'aérosols sahariens, la capacité neutralisante est généralement attribuée à la calcite (Löye-Pilot [1986]) ce qui a d'ailleurs été confirmé par Herut [2000] pour qui le principal facteur responsable des variations de pH était l'interaction entre les ions Ca^{2+} et l'acide $\text{H}_2\text{SO}_4^{2-}$. Autrement dit, en introduisant le terme de capacité neutralisante (ANC), cela revient à identifier cette ANC à la calcite en admettant que le calcium est très majoritairement issu de cette dernière. La dissolution de la calcite est traduite par la réaction III-1 qui montre que pour un ion calcium libéré par la calcite, 2 H^+ vont être consommés.



Réaction III-1

Pour illustrer ce lien entre calcite et ANC, le tableau III-6 permet de comparer pour chacun des sols la variation maximale de pH observée ainsi que la teneur en calcium et la capacité d'échange cationique, deux facteurs dont nous venons de voir qu'ils étaient fortement associés à la neutralisation dans nos échantillons.

Sol	Tunisie	Chine	Cap-Vert	Niger
ΔpH maximale	3.4	1.3	0.9	0.1
Teneur en calcium (%)	14.8	7.7	4.3	0.5
Capacité d'échange cationique (cmol+/kg)	3.2	2.6	-	0.6

Tableau III-6 : Variation maximale de pH observée pour chacun des sols, associée à la teneur en calcium et à la capacité d'échange cationique (méthode de Metson)

La lecture de ce tableau nous permet d'établir, pour les quatre sols, une certaine corrélation entre la teneur en calcium et la variation de pH d'une part et d'autre part une corrélation entre cette variation de pH et la capacité d'échange cationique. Le sol tunisien qui présente la plus forte variation de pH est également celui qui possède la plus grande teneur en calcite et la plus grande capacité d'échange cationique. A l'opposé, le sol du Niger dont le pH ne varie pas, présente en comparaison des autres échantillons une teneur en calcium extrêmement faible et une capacité d'échange cationique elle aussi très faible. De façon à pouvoir conclure sur le

rôle de la calcite dans l'établissement de la capacité neutralisante, il est nécessaire de calculer cette ANC. Ce calcul est l'objet du paragraphe suivant.

III.2.3. Détermination de la capacité neutralisante

De la même manière que l'acidité est traduite par la quantité d'ions H^+ en solution, la capacité neutralisante "ANC" est identifiable à la quantité d'ions OH^- libérés. Dans notre réacteur, la quantité d' OH^- libérée est donnée par l'équation suivante :

$$ANC = \underbrace{10^{-pHe} - 10^{-pHs}}_1 + \underbrace{10^{pHs-pKe}}_2 - \underbrace{10^{pHe-pKe}}_3$$

Équation III-10

Avec pHe et pHs les pH en entrée et en sortie de réacteur, et pKe le pK de l'autoprotolyse de l'eau.

Dans cette équation les termes, 1, 2 et 3 traduisent respectivement la quantité de H^+ consommés, la quantité de OH^- en sortie de réacteur et la quantité de OH^- résultant de l'autoprotolyse de l'eau.

Pour chacune des phases solides utilisées, nous avons calculé l'ANC de cette façon et pour vérifier l'hypothèse selon laquelle la teneur en calcite fixait cette ANC, nous avons calculé et comparé la vitesse de neutralisation à la vitesse de dissolution de Ca. La figure III-5 représente la vitesse de neutralisation (vitesse ANC) ainsi que la vitesse de dissolution du calcium des échantillons tunisien et cap-verdien.

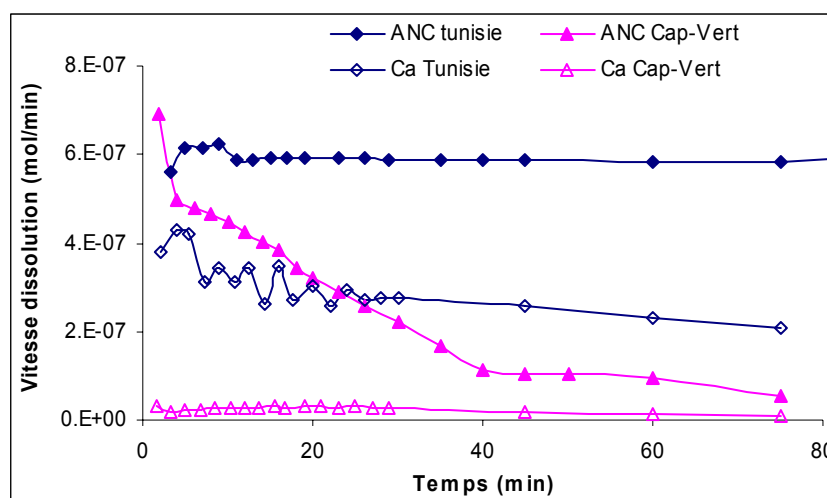


Figure III-5 : Vitesses de neutralisation et de dissolution de Ca dans le loess du Cap-Vert et dans le sol tunisien dans les conditions de référence.

Nous remarquons sur cette figure que le loess du Cap-Vert et le sol tunisien présentent une vitesse de neutralisation initiale du même ordre de grandeur. Cependant dans le cas de l'échantillon tunisien la capacité neutralisante se conserve durant la totalité de l'expérience alors qu'elle décroît rapidement dans le cas du loess.

Ce résultat montre également que dans le cas tunisien, l'ANC est la conséquence directe de la teneur en calcium et donc en calcite car on retrouve, à peu près, le facteur deux de la réaction III-1 entre l'ANC et le calcium, alors que pour le loess il n'y a aucun lien entre ces deux paramètres. La calcite étant une phase minérale à part entière, il est possible que lors des différentes prises de 20 mg d'échantillon tunisien, la quantité de calcite contenue dans chaque prélèvement ne soit pas identique ce qui pourrait expliquer la mauvaise reproductibilité des expériences de pH conduites sur ce sol. A l'inverse, pour le loess, l'ANC n'est sans doute pas due à une phase isolée mais sans doute à un mélange interne, ce qui explique la bonne reproductibilité des résultats et confirme ainsi les observations faites par Desboeufs (2001) selon lesquelles la capacité neutralisante ne peut être attribuée à la calcite.

Dans le cas des deux autres sols, les vitesses de neutralisation et de dissolution de Ca sont présentées sur le graphique de la figure III-6.

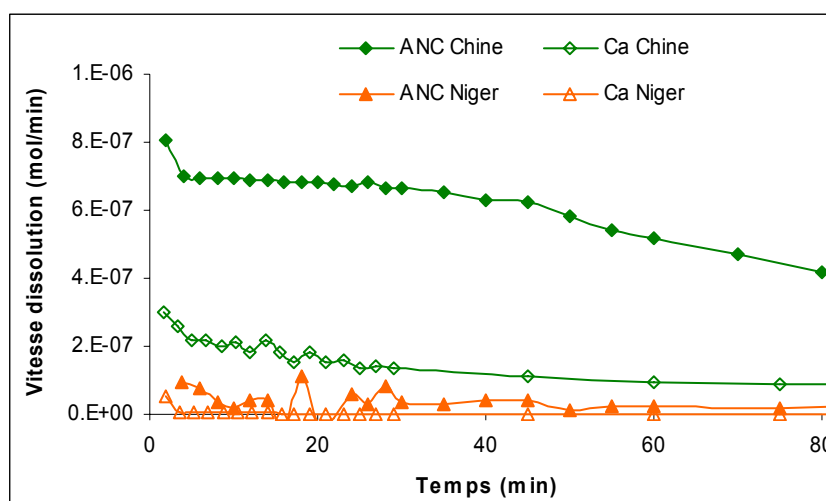


Figure III-6 : Vitesses de neutralisation et de dissolution de Ca dans les sols de Chine et du Niger dans les conditions de référence.

La capacité neutralisante du sol du Niger est infime comparée aux autres échantillons ce qui confère à ce sol une bonne reproductibilité expérimentale du pH. Par contre pour le sol de Chine, à l'image du sol tunisien, il présente une forte ANC, qui peut en partie être imputée à la teneur en calcite. Cette ANC diffère tout de même de celle du sol tunisien puisqu'elle décroît

continuellement durant l'expérience. Il faudra cependant faire attention à ce paramètre lors de nos études de dissolution sur ce sol.

Finalement, il ressort de cette étude pHmétrique dans les conditions de référence que trois des quatre sols (Tunisie, Chine et Cap-Vert) possèdent une capacité neutralisante et donc une certaine propension à modifier le pH en cours de dissolution. Par ailleurs, la non reproductibilité du pH de l'échantillon tunisien a de fortes probabilités de se répercuter sur les vitesses de dissolution de ce sol sans que l'on puisse le contrôler.

III.2.4. Influence du pH sur la dissolution

Nous venons de voir quelles étaient les variations pHmétriques au cours des dissolutions dans les conditions de référence. Regardons maintenant les répercussions de ces variations de pH sur l'allure des courbes de vitesse de dissolution des éléments.

Sachant que l'allure des cinétiques est directement reliée au pH, Desboeufs, durant sa thèse a défini deux types de courbes en fonction de leur allure et de leur dépendance au pH que l'on retrouve lors de nos expériences sur la figure III-7a et b.

- Des courbes où la vitesse décroît de façon monotone tout au long de la manipulation. Ce sont les courbes de vitesse de dissolution dites "monotone" (Figure III-7a). De telles courbes sont associées à de faibles valeurs de pH (<5).
- Des courbes où la vitesse de dissolution augmente dans un premier temps, puis atteint un maximum avant de décroître plus ou moins rapidement. Ce sont les courbes de vitesse de dissolution dites en "cloche" ou en « pseudo-cloche » (Figure III-7b). Ces courbes sont quant à elles associées à des valeurs de pH supérieures à 5.

Dans notre étude, en plus des deux types de courbes cinétiques précédemment cités, un nouveau type est apparu, illustré par la cinétique du Mn dans sol tunisien (Figure III-7c). L'allure de ce nouveau type de courbe se caractérise par un début de forme en pseudo cloche décrit ci-dessus mais sans la décroissance finale. Ce type de courbe sera par la suite appelé en « v ».

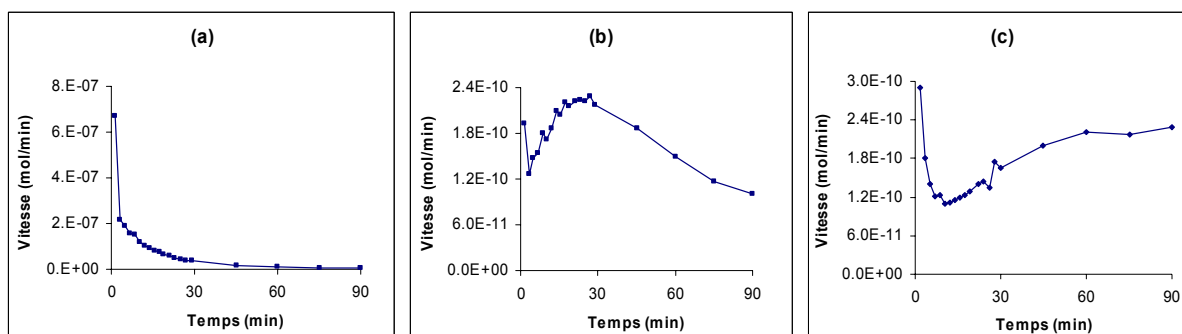


Figure III-7 : Vitesses de dissolution du sodium dans le loess du Cap Vert (a), du strontium dans le loess du Cap-Vert (b) et du manganèse dans le sol Tunisien (c) en fonction du temps.

Ce nouveau type de courbe en "v" n'est observé que dans le cas du sol tunisien (tableau III-7) pour lequel nous avons vu que le pH augmentait de plus de trois unités durant la dissolution. Pour expliquer cette allure de cinétique, la figure III-8 représente en parallèle l'évolution de la vitesse de dissolution du manganèse dans l'échantillon tunisien et l'évolution du pH.

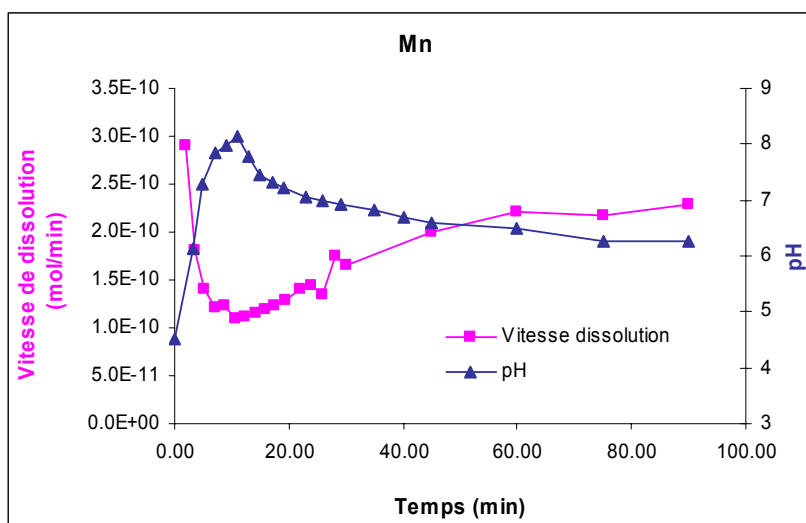


Figure III-8: Evolution du pH et de la vitesse de dissolution de Mn issus du sol tunisien avec le temps.

Nous avons vu au premier chapitre que, plus le pH augmentait, plus la dissolution de certains éléments était lente. Une nouvelle fois la justification de l'allure de cette courbe est à corréliser avec l'évolution du pH. Dans un premier temps, nous observons un accroissement du pH, qui passe de 4,7 à 8, ce qui explique la diminution de la vitesse de dissolution. Ensuite une fois que le pH maximal est atteint et qu'il commence à décroître, la vitesse de dissolution commence à augmenter.

La très forte augmentation du pH lors de la dissolution du sol tunisien a donc pour conséquence un ralentissement de la dissolution pour ces éléments. Ceci nous permet de

considérer que les courbes en « v » correspondent en fait à des courbes en pseudo cloche qui n'auraient pas encore amorcé leur décroissance finale correspondant à l'épuisement de la forme soluble de l'élément.

L'allure des cinétiques obtenues pour les principaux éléments de chacun des sols dans le cas de référence est schématisée dans le tableau III-7.




































Sols	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
Tunisie								
Chine								
Cap Vert								
Niger								

Tableau III-7: Allure des courbes de dissolution des quatre types de particules en fonction de l'élément étudié. Les icônes ,  et  correspondent respectivement aux allures de courbes monotones, en pseudo-cloche et en v.

Ce tableau montre que pour l'échantillon du Niger dont le pH reste constant durant la totalité de l'expérience, les courbes obtenues sont toutes monotones et ce, quelque soit l'élément considéré. En revanche, pour les autres sols dont nous avons vu que le pH variait durant la dissolution, les effets observables sur l'allure des courbes de vitesse sont plus contrastés avec l'apparition selon les éléments des deux autres types d'allures de cinétiques.

D'un point de vue élémentaire, le tableau II-7 met également en évidence l'insensibilité de la dissolution de certains éléments aux variations de pH. C'est le cas de Ca, Fe, K, Na et Si pour lesquels les allures des courbes de vitesse restent monotones quel que soit le sol et donc quelle que soit la variation de pH. A l'inverse, d'autres éléments tels que Mg, Mn et Sr semblent extrêmement sensibles au pH avec des allures de courbes très différentes selon le type de sol.

Dans l'optique de dissocier les effets du pH et de la photochimie sur la vitesse de dissolution des éléments, le sol du Niger est donc un très bon sujet d'étude. A l'inverse la très mauvaise reproductibilité des expériences pHmétriques du sol tunisien risque de se répercuter sur les vitesses de dissolution, rendant ce sol extrêmement complexe pour l'étude de la photochimie, car ne permettant pas un contrôle du pH de la solution altérante.

Regardons maintenant les effets d'une irradiation sur le comportement du pH.

III.2.5. pH et irradiation.

L'étude du pH dans le cas de référence a montré le rôle de la calcite et plus largement des espèces minérales alcalines sur le pH de la solution au cœur du réacteur. En conservant à l'esprit que le pH et la dissolution sont étroitement liés, le rôle de cette partie va être de quantifier l'effet de l'irradiation sur ce pH et de regarder dans quelle mesure cette variation pHmétrique va influencer la suite de ce travail.

Pour les deux échantillons de sol du Cap-Vert et de Chine, bien que le pH ne soit pas constant tout au long de l'expérience, la figure III-9 (b et c) montre que la lumière n'a pas d'incidence sur l'évolution du pH et donc que la dissolution des espèces neutralisantes dont ils sont composés n'est pas non plus affectée par les conditions lumineuses. Cette conclusion permet de considérer que les variations de vitesses de dissolution observées en présence de lumière ne seront pas liées à une variation de pH mais purement à un effet photochimique.

Dans le cas de l'échantillon provenant du Niger, aux incertitudes près, les deux courbes sont superposées tout au long de l'expérience et demeurent à un pH constant pratiquement égal à tout instant au pH d'entrée de la solution altérante (figure III-9 (a)).

Les caractéristiques pH-métriques de ce sol du Niger en font un excellent sujet d'étude pour l'analyse de l'impact de la photochimie sur la dissolution. En effet, le fait que le pH demeure constant tout au long de l'expérience et qu'il soit en plus indépendant des conditions lumineuses, confère aux variations de vitesses de dissolution une origine directement liée à la photochimie.

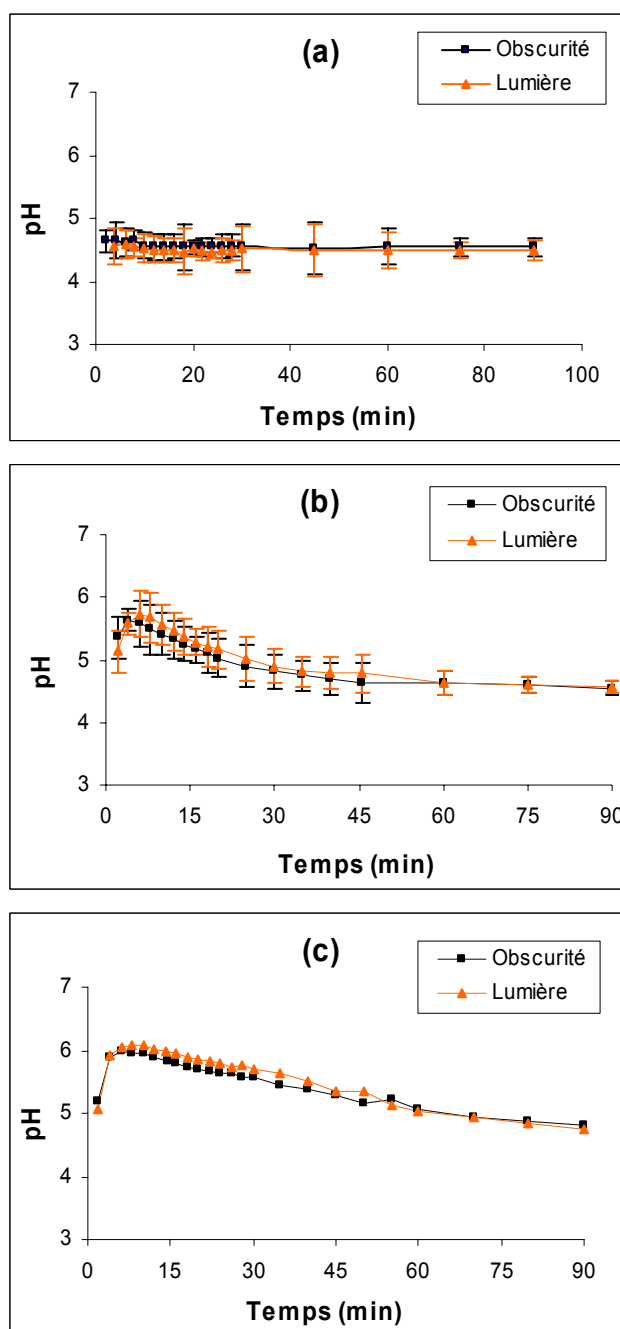


Figure III-9 : Evolution pH-métrique de la dissolution des particules du Niger (a), du Cap-Vert (b) et de Chine (c), en fonction des conditions d'irradiation.

III.2.6. Bilan pHmétrique.

Cette étude pHmétrique aura permis de distinguer différentes catégories de particules selon leur capacité à modifier le pH de la solution en sortie de réacteur. Cette classification est très étroitement liée à la capacité d'échange cationique de ces sols ainsi qu'à leur teneur en calcite, et ce d'autant plus que la calcite est très facilement soluble aux conditions expérimentales

employées. Cette capacité des sols à modifier le pH étant l'une des principales contraintes pour l'étude du rôle de la photochimie sur la dissolution, plus la capacité d'un échantillon de particules sera importante, plus compliquées seront les conclusions quant au rôle joué par la lumière.

Pour ces raisons, le sol tunisien, qui présente une médiocre reproductibilité due à sa forte teneur en calcite, est un sol peu adapté dans le cadre de notre étude.

Par contre, bien que les particules chinoises et capverdiennes possèdent également une capacité neutralisante non négligeable, l'indépendance de cette capacité aux conditions lumineuses permet tout de même de relier aisément les variations de dissolution des éléments à l'activité photochimique.

Finalement, la dernière catégorie de particules est composée par le sol provenant du Niger qui ne possède aucune capacité à modifier le pH et qui en fait donc le moins complexe des échantillons à étudier.

Cette partie aura aussi permis de définir l'effet du pH sur la dissolution pour chacun des types de particules utilisés et pour chacun des éléments analysés et ainsi de pouvoir caractériser l'allure des courbes cinétiques obtenues.

Maintenant que l'aspect pH-métrique a été convenablement défini, nous pouvons commencer l'étude des impacts de la photochimie sur la dissolution des particules.

III.3. Etude de la dissolution.

Dans cette partie, après avoir discuté de la dissolution dans les conditions de référence, nous allons présenter les résultats obtenus lors d'expériences de dissolution qui ne diffèrent de ces conditions de référence que par la présence de lumière dans la cellule. Les conditions opératoires sont donc strictement identiques. Le flux radiatif est introduit dans le réacteur lorsque la solution altérante pénètre dans l'enceinte de dissolution à l'instant même où le chronomètre est déclenché. Les résultats seront présentés par type de sol, sous forme de comparaison entre les différentes conditions radiatives.

III.3.1. Dissolution dans les conditions de référence.

L'étude bibliographique présentée au chapitre I nous a montré que d'une manière générale la dissolution était contrôlée par des réactions de surface. Deux étapes se succèdent alors. La première étape, rapide, se caractérise par l'attachement de réactifs sur les sites de surface et la seconde représente le départ de l'espèce métallique de la surface de la matrice cristalline vers la solution. Cette dernière étape, beaucoup plus lente que la première, est donc l'étape

cinétiquement limitante de la dissolution. La loi de vitesse de la réaction de dissolution présente donc une dépendance à la concentration des espèces en surface.

Les lois de vitesse que nous avons obtenues lors de ce travail (Figure III-10 et Tableau III-7) présentent également ces deux phases caractéristiques pour la dissolution de la plupart des éléments en l'absence de variation de pH. Une première phase où la vitesse décroît rapidement et une seconde où elle décroît de manière beaucoup plus lente.

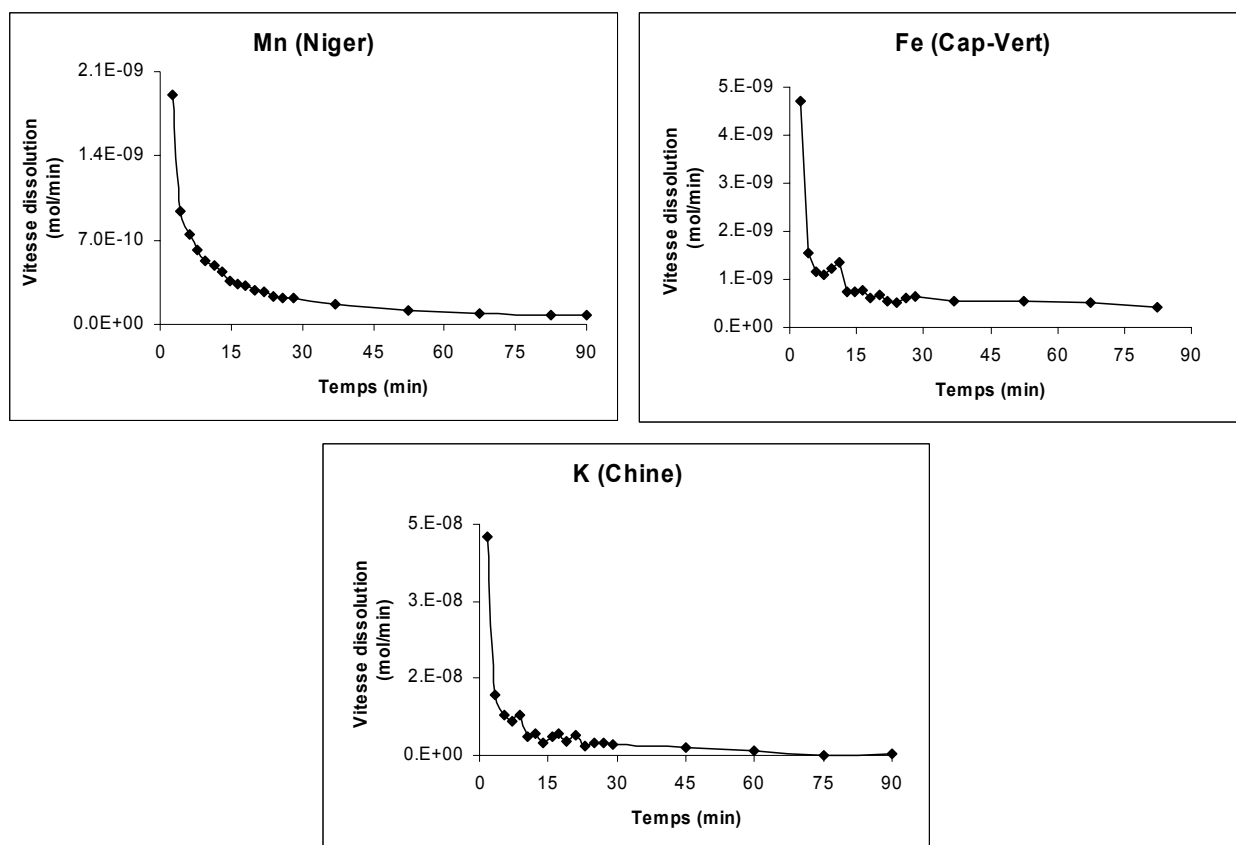


Figure III-10: Evolution des vitesses de dissolution du manganèse dans le sol du Niger, du fer dans le loess du Cap-Vert et du potassium dans le sol chinois dans les conditions de référence.

La première phase peut donc être associée à une très grande concentration initiale d'espèces solubles en surface, concentration qui diminue très rapidement avant de se stabiliser. L'enveloppe qui compose la surface de la particule et qui comprend les phases les plus solubles est couramment appelée couche amorphe. L'interaction entre cette couche et la phase aqueuse, via une chimie de surface liée à des échanges de H^+ , de OH^- et de H_2O , libère les éléments les plus solubles c'est-à-dire les éléments ne faisant pas partie du réseau cristallin et se trouvant le plus souvent dans des sites interstitiels ou sous forme de sels. Une fois ces éléments en solution, il reste en surface de l'aérosol une couche résiduelle composée principalement d'éléments peu solubles (Si, Al, Fe) qui font partie du réseau cristallin. Au

cours de la dissolution, la surface générale de la particule diminuant, le nombre de sites en surface va lui aussi diminuer et contribuer à la décroissance de la vitesse de dissolution.

Le départ préférentiel des éléments constitutifs de la couche amorphe de surface permet donc d'expliquer la forme initiale de la courbe de vitesse.

Au cours de la seconde phase, les espèces les plus solubles étant passées en solution, il ne reste plus que les phases les moins labiles à dissoudre, justifiant les faibles vitesses de dissolution ainsi que leurs faibles variations.

L'hypothèse qui nous semble finalement la plus plausible quant au processus de dissolution dans les conditions de référence, serait donc que les vitesses dépendent de la nature des liaisons qui les lient à la matrice ainsi que de la concentration des sites surfaciques disponibles pour les échanges avec les espèces (H^+ , OH^- , H_2O par exemple) présentes dans la solution.

III.3.2. Dissolution et irradiation

III.3.2.1 Résultats

De manière identique à l'étude pHmétrique, les résultats concernant les vitesses de dissolution sont présentés par type de sol. Par ailleurs, pour chacun de ces sols, deux familles d'éléments seront principalement détaillées. Il s'agit des métaux de transition, dont nous avons déjà évoqué l'intérêt qu'ils représentaient pour la chimie atmosphérique, et des alcalins et alcalino-terreux. Au sein de ces deux grandes familles, les cas du fer du manganèse pour les métaux de transition et le cas du potassium pour les alcalins alcalino-terreux seront exposés à titre représentatif.

Les résultats obtenus sont représentés figure III-11.

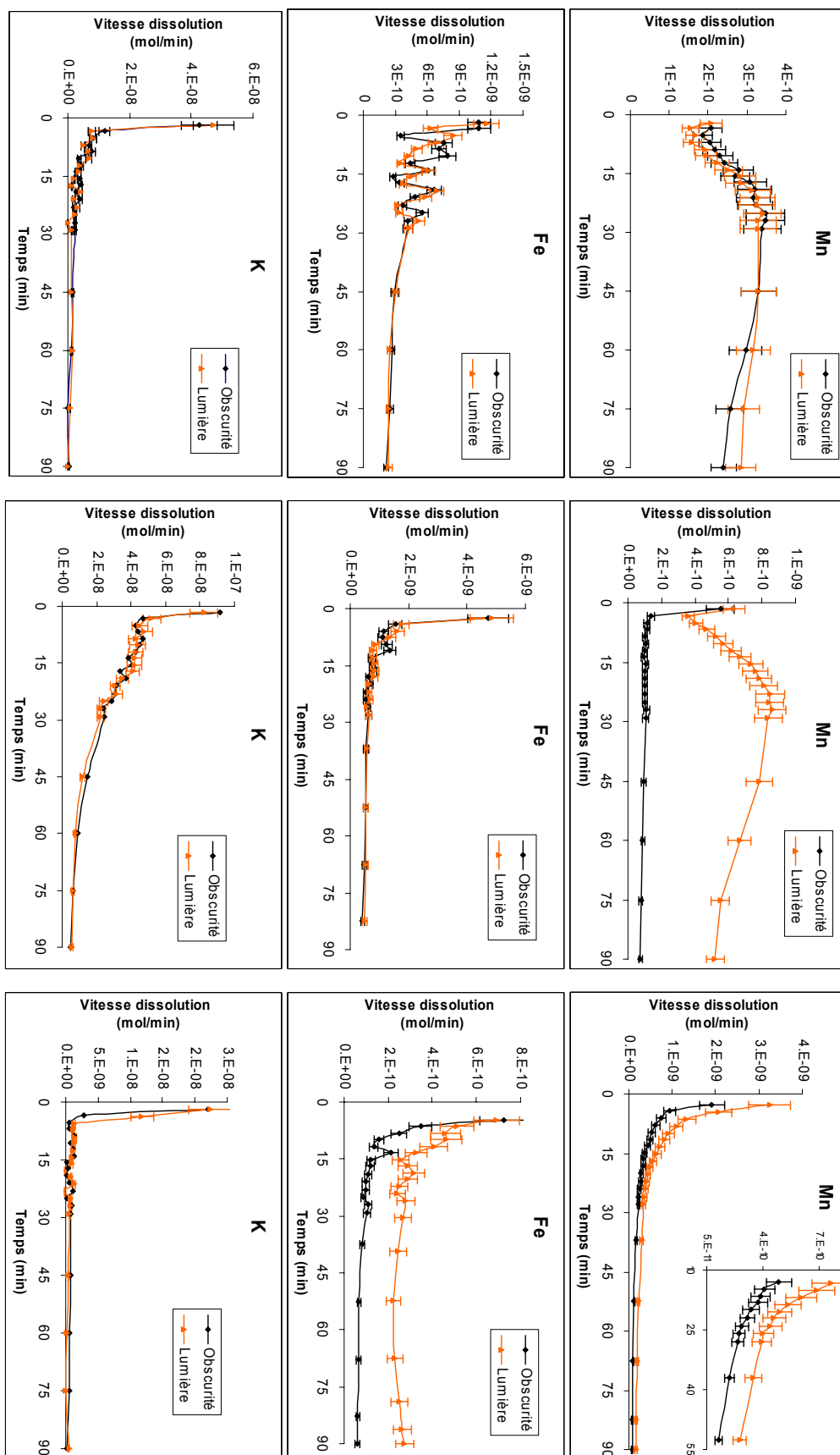


Figure III-11 : Vitesse de dissolution dans l’obscurité et la lumière pour chacun des sols de Chine, du Cap-Vert et du Niger

Comme l'illustre la figure III-11 l'irradiation n'a aucun impact sur la dissolution des éléments du sol Chinois quelle que soit leur famille d'appartenance. Nous verrons dans la partie suivante qu'il en va de même pour la solubilité des éléments de ce sol. Ce sol ne sera donc plus utilisé pour mettre en avant un quelconque effet de l'irradiation sur les processus de dissolution dans les autres expériences.

Si nous analysons les vitesses de dissolution des éléments du sol capverdien nous constatons pour ce sol que seule la vitesse du manganèse est influencée par l'irradiation.

Cet impact est associé à une modification radicale de l'allure de la courbe avec, au lieu d'une vitesse strictement décroissante dans le cas sans lumière, une vitesse qui ne cesse de croître dans la première demi-heure avant de décroître par la suite. Nous sommes passés d'une courbe monotone à une courbe en pseudo-cloche uniquement par le fait de l'irradiation et non par une modification du pH, dont nous avons vu auparavant qu'il restait invariable à ce type d'irradiation.

La mise en parallèle de la courbe du manganèse de l'échantillon chinois (même figure) avec cette courbe de vitesse du manganèse capverdien en présence de lumière, fait apparaître que l'effet occasionné par l'irradiation ou par la variation du pH, est un effet qui peut être qualifié de « retardé » du point de vue du temps nécessaire à l'obtention de l'effet maximal.

En revanche, le fer, dont la dissolution n'est absolument pas modifiée par les conditions lumineuses, semble donc insensible aux conditions extérieures (irradiation) dans leur domaine de variation.

Pour l'échantillon du Niger, le manganèse et le fer présentent des vitesses de dissolution qui varient selon les conditions d'irradiation. Contrairement à l'effet constaté sur le sol capverdien, l'effet observé ici se traduit par une augmentation des vitesses qui n'est pas accompagnée d'un changement d'allure des courbes.

L'impact de l'irradiation se traduit donc de manière différente sur chacun des sols. Il peut ainsi n'avoir aucun effet sur la dissolution comme c'est le cas pour l'échantillon chinois, ou bien au contraire augmenter la vitesse de dissolution du fer et/ou du manganèse comme c'est le cas pour les loess du Cap-Vert et les particules du Niger. Dans ces conditions, seuls ces deux sols seront soumis à des expériences complémentaires.

III.3.2.2 Bilan

Cette première série d'expériences a mis en avant que le fer et le manganèse étaient très sensibles à l'action de la photochimie et que, d'un sol à l'autre, cette sensibilité était très différente. Par contre, les éléments les plus solubles, tels que les alcalins et alcalino-terreux

n'ont pas montré de variabilité significative selon les conditions lumineuses. Les résultats ont également montré que la vitesse de dissolution des éléments présents dans le sol chinois n'était pas sensible à la lumière ce qui sera confirmé par la suite lors de l'étude de la solubilité des sols.

La figure III-12 dresse un bilan de la dissolution de ces métaux de transition (fer et manganèse) pour les sols de Chine, du Cap-Vert et du Niger.

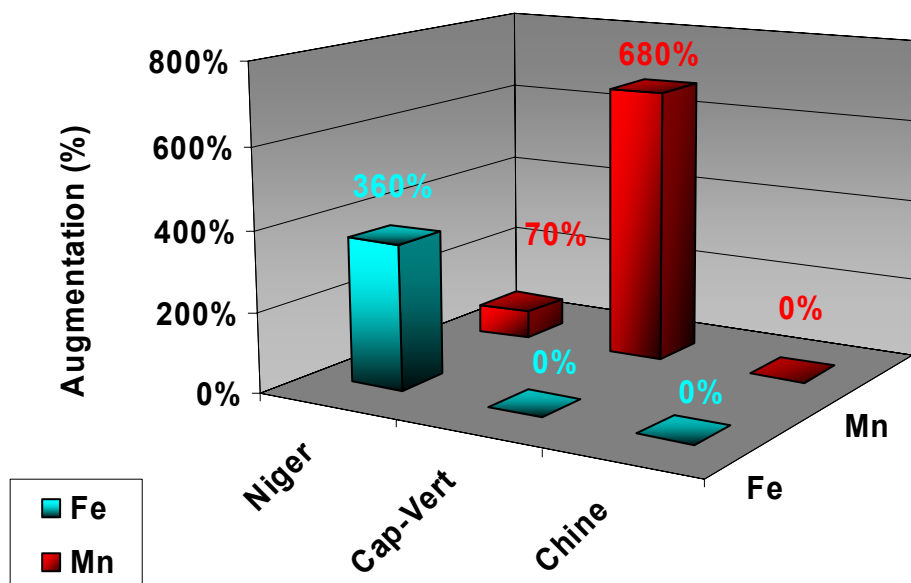


Figure III-12: Augmentation en pourcentage, de la vitesse de dissolution du fer et du manganèse, entre l'expérience sans lumière et celle avec lumière.

Regardons maintenant de quelle façon les variations de vitesses se traduisent au niveau de la solubilité des éléments et de la quantité de matière finale dissoute.

III.3.3. Solubilité cinétique et irradiation

L'étude directe des effets de la nature des particules sur la dissolution est très compliquée à mettre en œuvre de par la diversité morphologique et minéralogique des particules. Par contre si on admet qu'à chaque espèce minérale correspond une solubilité qui lui est propre, l'étude de cette solubilité peut nous permettre d'explorer le rôle joué par cette phase solide au cours de la dissolution.

III.3.3.1 Définition de la solubilité cinétique

Le premier chapitre a déjà introduit cette notion de solubilité qui est, rappelons le, très différente de la solubilité thermodynamique couramment employée. Elle correspond au rapport entre la quantité d'espèce dissoute à un temps t et la quantité totale présente initialement dans la phase solide. Dans un souci de clarté cette solubilité sera par la suite utilisée sous le terme de solubilité cinétique et sera exprimée sous forme de pourcentage d'élément dissous selon l'équation III-11:

$$S_x = \frac{\xi M_x}{mX}$$

Équation III-11

où M_x est la masse molaire de X ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 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. Cet avancement « ξ » représente le cumul temporaire de la quantité de matière d'un élément qui est passée en solution et est exprimé en mol par la relation suivante :

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

Équation III-12

d'où

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

Équation III-13

Le calcul de la solubilité cinétique nous permet de disposer d'une donnée cumulative et par conséquent de confronter les éléments au même degré d'avancement de la réaction de dissolution et donc dans un même état d'altération.

III.3.3.2 Etude de la solubilité cinétique dans les conditions de référence.

Les solubilités cinétiques de chacun des éléments en fonction du temps ont été calculées pour les trois sols à partir des concentrations dissoutes obtenues. La solubilité étant l'intégrale de la

vitesse de dissolution, à chaque allure de courbe de vitesse de dissolution va correspondre un type de courbe de solubilité. Le tableau III-8 recense les solubilités cinétiques finales obtenues après 90 minutes d'expérience dans les conditions de référence pour chacun des éléments analysés en fonction du type de sol. Ne possédant pas la granulométrie des particules, on supposera qu'elle est identique pour chacun des sols.

	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
Niger	0,08%	0,53%	11,64%	0,05%	1,25%	10,97%	7,84%	-	0,05%	0,91%
Chine	0,15%	1,65%	34,38%	0,19%	3,46%	10,76%	9,37%	3,36%	0,10%	12,07%
Cap-Vert	0,20%	0,33%	7,96%	0,19%	19,34%	3,37%	1,69%	24,58%	0,45%	8,90%

Tableau III-8: Valeur des solubilités cinétiques pour chaque élément après 90 minutes de dissolution pour les différents sols dans les conditions expérimentales de référence. Le sol tunisien ainsi que la valeur de Na dans l'échantillon du Niger ne sont pas représentées pour des raisons de reproductibilité.

Les résultats fournis dans le tableau III-8 permettent d'établir une classification des éléments pour chaque sol en fonction de la solubilité. Le classement suivant est donné par type de sol par ordre décroissant de solubilité.

Niger : Ca > Mg > Mn > K > Sr > Ba > Al > Fe = Si
 Chine : Ca > Sr > Mg > Mn > K > Na > Ba > Fe > Al > Si
 Cap-Vert : Na > K > Sr > Ca > Mg > Mn > Si > Al > Ba > Fe

Le rapprochement quantitatif de ces résultats avec ceux de la littérature est assez complexe étant donné la très grande fourchette de valeurs recensées. Cependant d'un point de vue qualitatif, certains auteurs ont eux aussi mis en évidence la faible solubilité de Fe, Al, et Si (Colin et al., 1990 ; Spokes et al., 1994 ; Millet et al., 1995) et la forte solubilité des alcalins et alcalino-terreux tel que Ca et Mg (Williams et al., 1988 ; Colin et al., 1990 ; Millet et al., 1995).

Selon ce classement, deux catégories d'éléments peuvent être distinguées. Les éléments assez facilement solubles tels que Sr, Mg, K, Ca, Mn, Na et les éléments très peu solubles comme Ba, Al, Fe ou encore Si. Les premiers sont issus de la dissolution de la matrice alumino-silicatée dans laquelle ces éléments sont présents sous forme interstitielle ou sous forme de sels. Les seconds, quant à eux, font partie du réseau cristallin puisqu'ils en sont les principaux constituants et sont donc plus fortement liés entre eux. Leur détachement est alors beaucoup plus difficile que celui des éléments interstitiels. Ces derniers pouvant induire, lors de leur détachement, la formation d'une couche résiduelle dans laquelle ils ne figureraient plus.

La figure III-13 présente pour chacun des sols, l'évolution de la solubilité avec le temps dans le cas du fer et du manganèse. Ces deux éléments ayant été choisis, d'une part car ils recouvrent l'ensemble des courbes de solubilité obtenues pour tous les éléments et d'autre part car ils appartiennent tous les deux à la même famille des métaux de transition avec cependant des valeurs de solubilité de différents ordres de grandeur. Pour les autres éléments analysés, les valeurs de solubilité sont répertoriées en annexe VI.

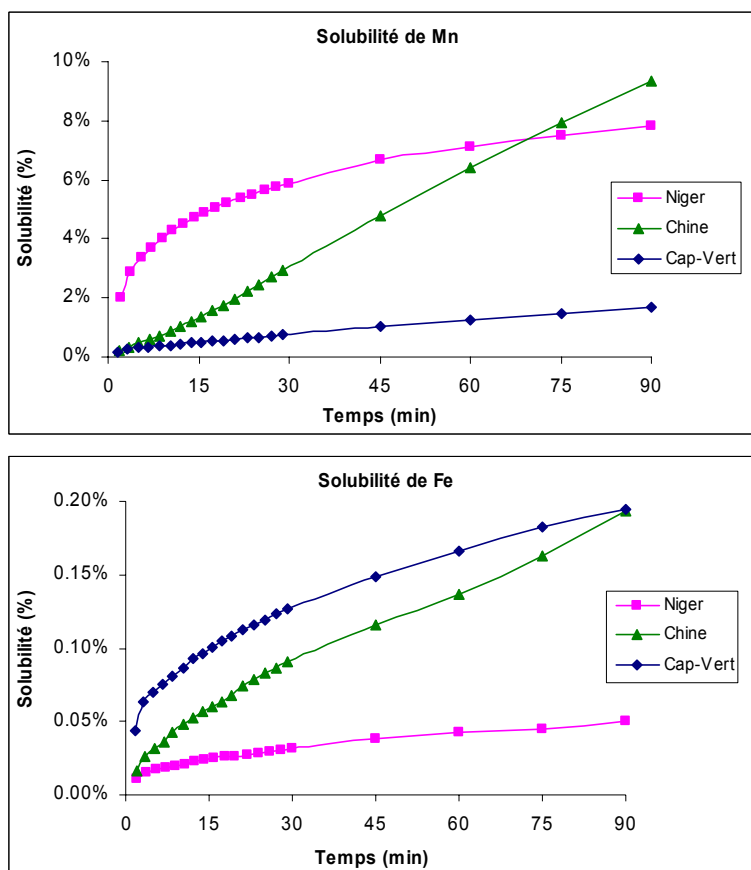


Figure III-13 : Solubilité cinétique du manganèse et du fer dans les conditions de référence pour chacun des trois sols étudiés.

Dans le cas du fer et du manganèse, détaillés sur la figure III-13, nous constatons que pour chaque élément, la solubilité varie selon le sol parent. Les liaisons qui unissent un même élément dans chacun de ces sols sont donc différentes ce qui signifie que cet élément n'est pas présent sous la même forme minéralogique.

Attardons nous tout d'abord sur le cas du manganèse. Lorsque cet élément provient de l'échantillon du Niger, sa solubilité durant les 10 premières minutes est très importante. Ce constat trouve aisément sa justification, sachant que, pour ce sol, le pH demeure acide tout au

long de l'expérience et sachant également que, comme nous venons de voir avec les courbes de vitesse de dissolution, le manganèse est un élément très dépendant du pH. Après cette première phase de croissance rapide, la solubilité se stabilise par la suite. Sans doute le signe que la quasi totalité du manganèse disponible sous cette forme a été dissoute. Le manganèse se trouve donc dans différentes espèces minéralogiques, dont une se solubilise plus facilement et donc plus rapidement que les autres.

La comparaison des courbes de solubilité du manganèse des deux autres sols de Chine et du Cap-Vert, met en évidence l'effet de la nature des aérosols sur la dissolution. Le tableau II-8 qui présente les analyses élémentaires pour chacun des sols, montre une abondance de Mn, trois fois plus grande dans le loess du Cap-Vert que dans le sol chinois. Par contre la solubilité de ce manganèse issu du loess du Cap-Vert présente une solubilité cinétique très inférieure à celle de l'échantillon chinois (Figure III-13). Ces deux sols possédant par ailleurs des courbes de pH très voisines, les écarts de solubilité observés sont probablement attribuables à la nature des particules et plus exactement à la minéralogie différente de ces deux sols. Par conséquent, le manganèse qui est présent dans le sol du Cap-Vert se trouve donc sous une forme moins soluble et donc plus fortement liée à la matrice de ce sol que dans le cas du sol chinois.

Dans le cas du fer, pour lequel au contraire, aucune modification de l'allure des courbes de vitesse n'a été observée lors de variation de pH, la solubilité évolue de manière constante et ne présente pas les différentes phases observées dans le cas de Mn et ce, quelque soit le sol dont l'échantillon est issu. Remarquons tout de même que la solubilité du Fe, dans le sol provenant du Niger, est très faible, comparée aux autres échantillons. Notons par ailleurs que la teneur en fer des sols de Chine et du Niger est voisine (respectivement 4,08% et 5,51%) ce qui implique une nouvelle fois que cet élément n'est pas présent sous la même forme minéralogique dans le sol du Niger et le sol Chinois.

III.3.3.3 Etude de la solubilité cinétique avec irradiation.

Connaissant la solubilité cinétique des éléments de chaque sol dans les conditions de référence après 90 minutes (tableau III-8), nous pouvons étudier les évolutions de cette solubilité en fonction des conditions lumineuses. De la même manière que le tableau III-8 présentait les valeurs de solubilités élémentaires dans les conditions d'obscurité, le tableau III-9 présente ces mêmes solubilités élémentaires après 90 minutes de dissolution en présence de lumière.

	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
Niger	0,08%	0,60%	12,19%	0,15%	1,42%	11,75%	12,08%	-	0,05%	1,03%
Chine	0,19%	1,69%	34,91%	0,20%	3,71%	10,06%	10,31%	3,25%	0,09%	12,80%
Cap-Vert	0,22%	0,34%	8,19%	0,21%	19,87%	3,59%	10,83%	24,31%	0,46%	9,58%

Tableau III-9: Valeur des solubilités cinétiques pour chaque élément après 90 minutes de dissolution sous irradiation pour les différents sols.

Comme pour le cas de référence, nous pouvons de nouveau effectuer un classement des différents éléments en fonction de leur solubilité en présence de lumière.

Niger : Ca > **Mn** > Mg > K > Sr > Ba > **Fe** > Al > Si
 Chine : Ca > Sr > **Mn** > Mg > K > Na > Ba > Fe > Al > Si
 Cap-Vert : Na > K > **Mn** > Sr > Ca > Mg > Si > Ba > **Fe** > Al

En comparant l'ordre des éléments les plus solubles dans le cas de référence à celui présenté ci-dessus, un seul un élément, le manganèse, voit sa solubilité varier suffisamment pour qu'il change de position dans les trois sols présentés. Cet élément fait partie des deux métaux de transition les plus importants en chimie de l'atmosphère avec le fer (cf. chapitre I). En présence de lumière, sa solubilité cinétique devient supérieure à 10 % quel que soit le sol considéré (tableau III-9). Dans le cas de l'échantillon chinois, cette variation est à nuancer puisque dans le cas de référence, la solubilité de Mn était déjà très proche des 10%. (Tableau III-8)

A titre d'illustration, la figure III-14 présente l'évolution de la solubilité du manganèse issu du sol chinois dans les différentes conditions lumineuses.

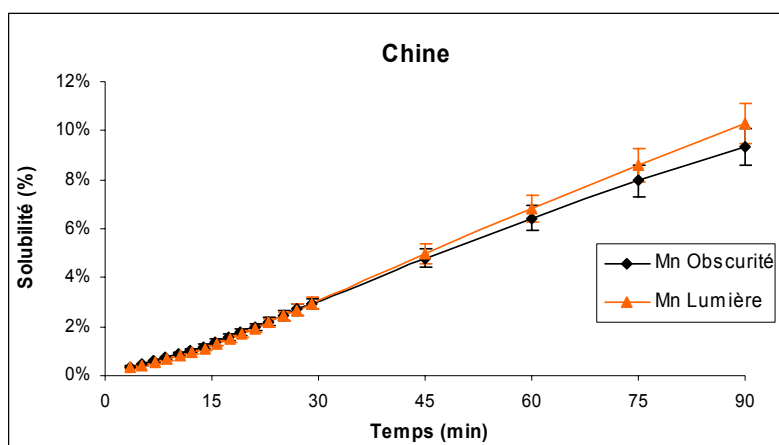


Figure III-14: Evolution de la solubilité du manganèse présent dans le sol chinois dans les conditions d'obscurité et lumineuse.

Les deux sols, regroupant à la fois les variations significatives, voire extrêmement importantes, des solubilités du fer et du manganèse, et à la fois une indépendance de cette solubilité vis à vis des variations de pH sont donc les échantillons du Niger et du Cap-Vert. Comme pour le sol chinois, la figure III-15 montre pour chacun des deux sols, l'évolution des solubilités du fer et du manganèse en fonction des conditions d'irradiation.

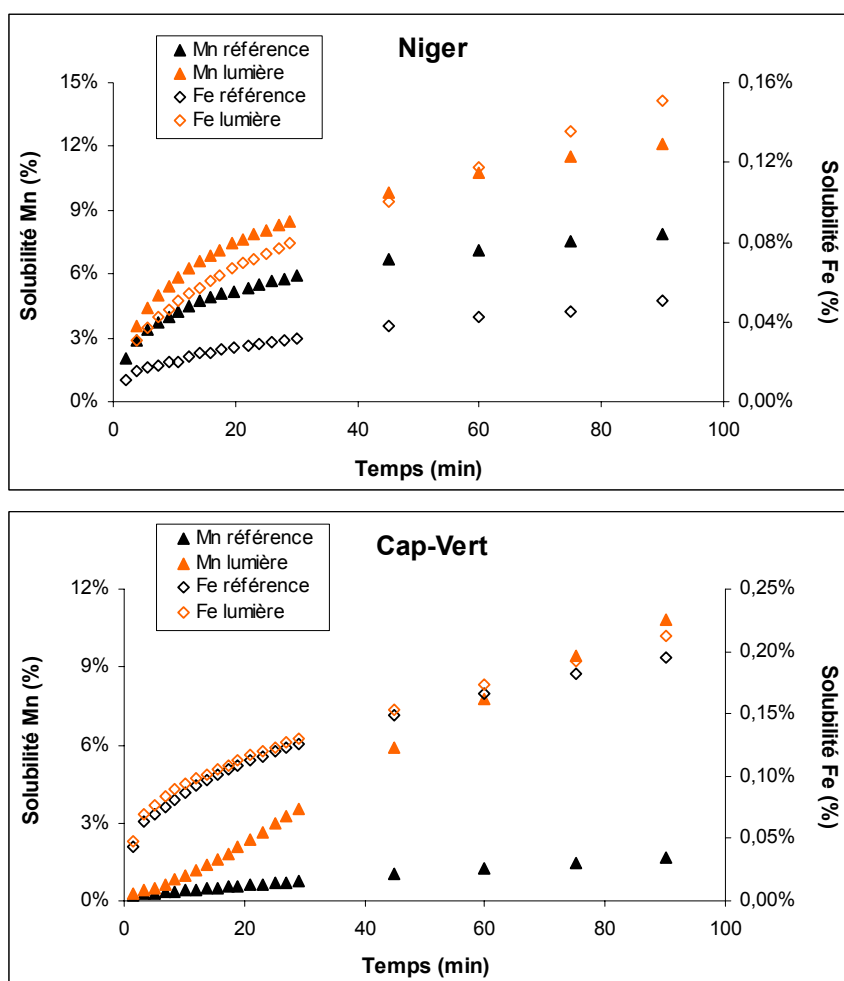


Figure III-15: Evolution de la solubilité de Mn et Fe des sols du Niger (en haut) et du Cap-Vert (en bas) dans les conditions de référence et en présence de lumière.

L'échantillon du Niger est très intéressant puisque les deux métaux de transition subissent une très nette augmentation de solubilité due à la présence de lumière.

Dans le cas de l'échantillon du Cap-Vert, le fer n'est absolument pas sensible à l'irradiation ce qui signifie qu'il n'est pas présent sous la même forme minéralogique dans les deux sols. Les analyses élémentaires ont montré qu'il y avait quasiment deux fois plus de fer dans l'échantillon du Cap-Vert que dans celui du Niger, cependant dans l'échantillon du Niger près de 75% du fer se trouve sous forme de fer libre (cf Chapitre II.5.4.1b). Ce fer libre

correspondant à des oxydes de fer, le fer présent dans l'échantillon du Niger, serait majoritairement présent sous forme de fer III.

III.4. Effet de l'irradiation de la phase solide exclusivement.

Une expérience, ayant consisté à déposer la phase solide dans le réacteur puis à l'irradier pendant 2 heures, a été réalisée sur les deux échantillons du Cap-Vert et du Niger. Ensuite l'irradiation est stoppée et la solution altérante, toujours composée d'eau Milli-Q et de H_2SO_4 , est introduite dans la cellule de dissolution. De cette manière, nous pouvons mettre en avant les changements des propriétés de surface de la particule sous l'unique effet de l'irradiation pour des modifications rémanentes éventuelles en considérant que le délai entre la fin de l'irradiation et l'introduction de la phase aqueuse soit suffisamment faible pour constater un effet. Comme le montrent les courbes de la figure III-16, aucune variation sur les vitesses de dissolution n'a pu être observée lors de ces tests. Ces résultats nécessitent cependant de plus amples expérimentations en particulier pour contrôler la quantité de lumière qui atteint effectivement toutes les particules déposées au fond du réacteur. La figure III-16 illustre le cas de la dissolution du manganèse pour un sol irradié.

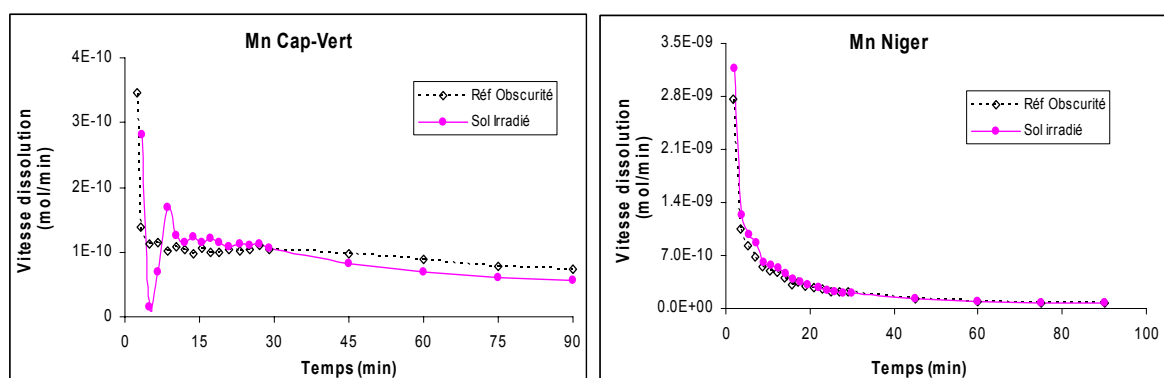


Figure III-16: Vitesses de dissolution du Mn du Cap-Vert et du Niger après irradiation du sol sec comparé à la dissolution de référence dans l'obscurité.

III.5. Impacts d'une irradiation retardée

Le but de ces expériences est de regarder le comportement de la vitesse quand l'irradiation est déclenchée alors que la dissolution est déjà en cours. Durant les 15 premières minutes, le processus de dissolution a lieu dans l'obscurité, puis au temps $t = 15$ minutes, l'irradiation est déclenchée et demeure présente jusqu'au terme de l'expérience. Ce temps a été choisi de façon à ce que la première phase rapide de la dissolution soit écoulée et que les variations de la

vitesse de dissolution avec l'avancement de la réaction soient beaucoup moins marquées que les variations observées au début de la réaction.

Par ailleurs, les variations attribuées à la photochimie ne touchant que les métaux de transition, cette série d'expériences a été réalisée uniquement sur les échantillons de sols où les variations observées sur ces éléments étaient significatives, à savoir les particules du Niger et les loess du Cap-Vert.

Les résultats sont présentés sur la figure III-17, par élément pour chacun des sols, sous forme de comparaison avec la courbe de référence obtenue dans l'obscurité.

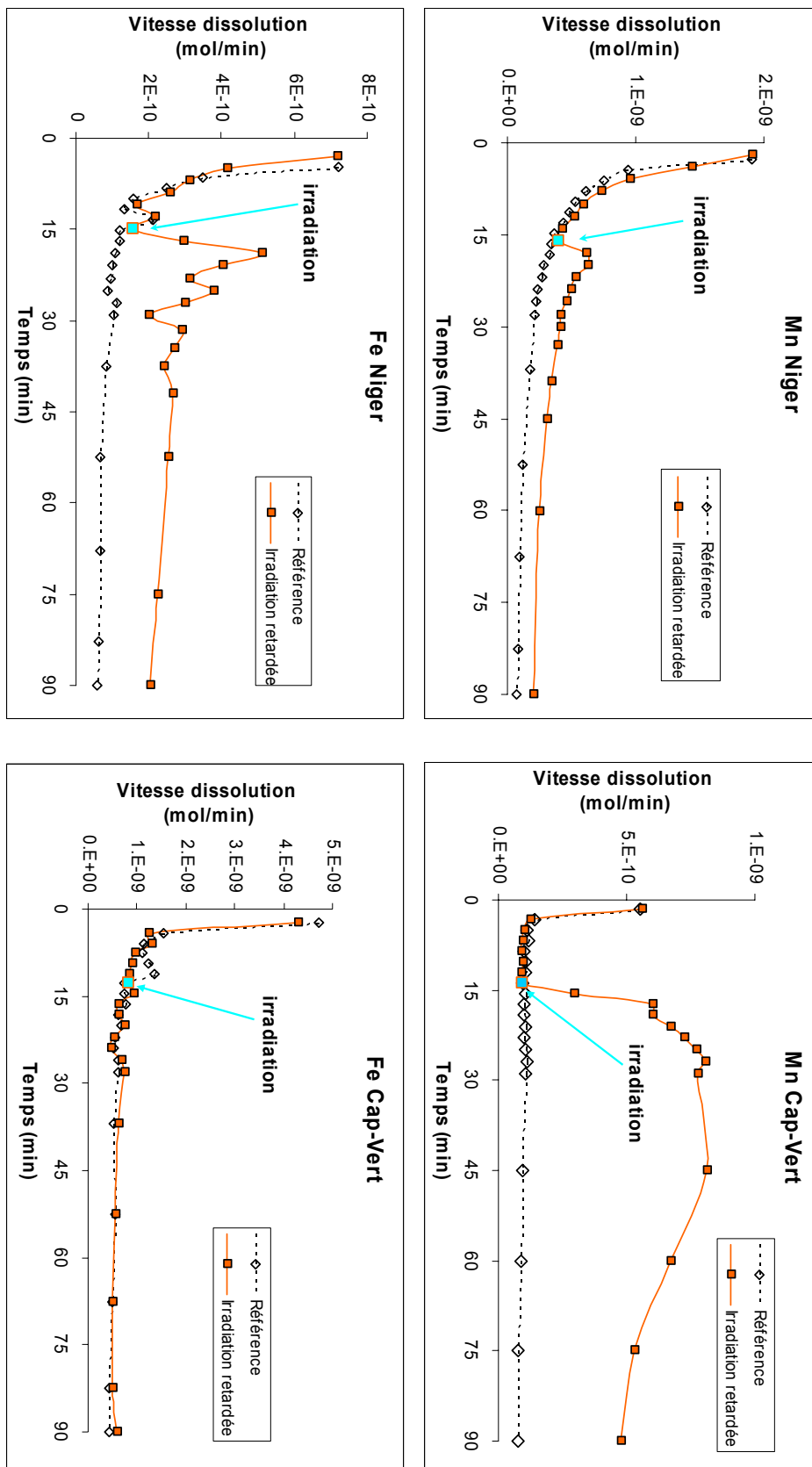


Figure III-17 : Vitesses de dissolution de Mn et Fe pour les échantillons du Niger (à gauche) et du Cap Vert (à droite). La courbe en pointillé représente l'expérience de référence dans l'obscurité et la courbe colorée représente l'expérience avec irradiation retardée : Le point bleu signalant le début de l'irradiation.

- La première conclusion tirée de cette figure III-17 est la confirmation des phénomènes observés lors de l'expérience sous irradiation continue. En effet, pour les deux sols concernés, les éléments dont la dissolution était affectée par l'irradiation continue, le sont également lors de l'irradiation en cours d'expérience. Et de la même façon, l'effet observé se prolonge tant que l'irradiation reste présente. Les éléments concernés sont à nouveau le fer et le manganèse issus du sol du Niger et le manganèse provenant des loess du Cap-Vert. Le cas du fer dans le loess du Cap-Vert, confirme, pour sa part, l'absence de réponse de la vitesse de dissolution vis-à-vis du rayonnement que nous avons déjà pu observer précédemment.
- La seconde conclusion de cette série d'expériences concerne le temps de réponse de la dissolution par rapport au déclenchement de l'irradiation. Les courbes des éléments concernés mettent en évidence l'instantanéité de la réponse et donc de l'effet direct avec une vitesse de dissolution qui croit très rapidement dès le début de l'irradiation. Par contre, si le temps de réponse est instantané, l'effet maximal produit ne l'est pas. Par exemple, dans le cas du manganèse capverdien, ce maximum est obtenu près de 15 minutes après le déclenchement de l'irradiation (figure III-17). Comme pour le cas de l'irradiation initiale, nous observons donc un effet retardé de l'irradiation sur la dissolution.

Rajoutons maintenant à la figure III-17, la courbe correspondant à l'expérience sous irradiation continue (figure III-18).

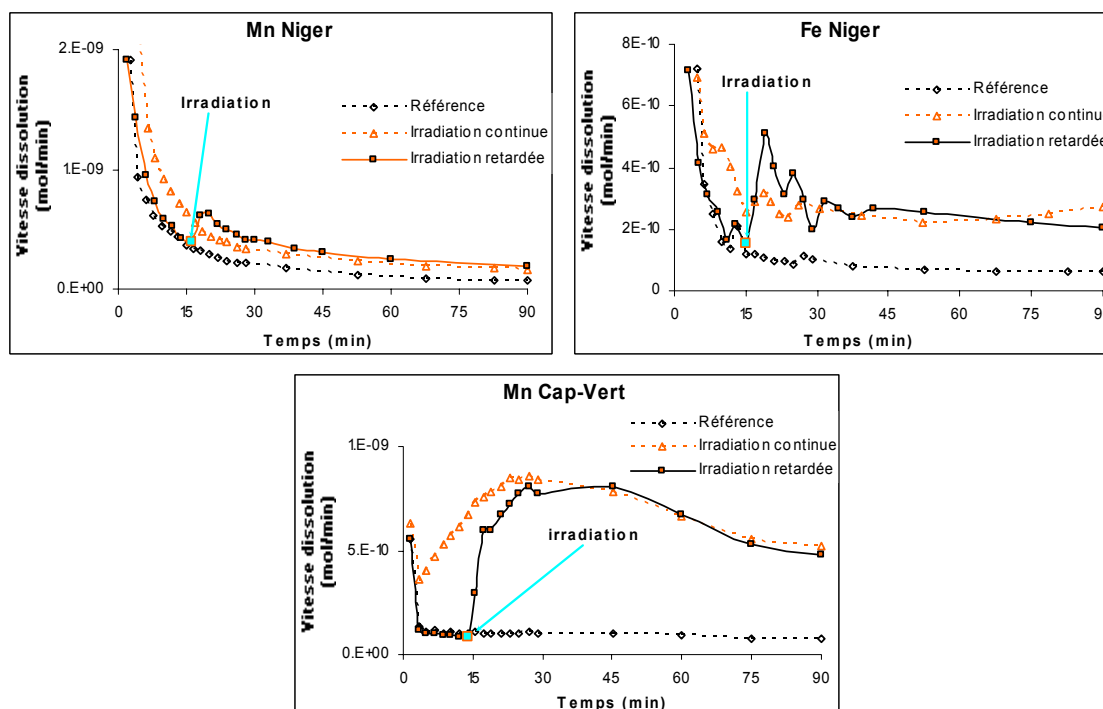


Figure III-18: Vitesses de dissolution du Mn du Cap-Vert (a) et du fer du Niger (b) dans les différentes conditions d'irradiation.

Dans chacun des cas pour lesquels l'irradiation a un impact, les valeurs maximales atteintes lors de l'irradiation retardée rejoignent voire dépassent les valeurs atteintes par les vitesses en présence de lumière dès les premiers instants de l'irradiation. Le tableau III-10 répertorie les pourcentages d'augmentation de la vitesse pour les expériences sous irradiation continue et en alternance, par rapport à la vitesse dans les conditions de référence, au même instant.

	Niger		Cap-Vert
Eléments	Mn	Fe	Mn
Temps max ^a (min)	20	19	27
Vitesse référence ^b (mol/min)	$2,87 \cdot 10^{-10}$	$1,08 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Vitesse lumière ^c (mol/min)	$4,41 \cdot 10^{-10}$	$3,1 \cdot 10^{-10}$	$8,59 \cdot 10^{-10}$
Vitesse Irradiation retardée ^d (mol/min)	$6,23 \cdot 10^{-10}$	$5,1 \cdot 10^{-10}$	$8,03 \cdot 10^{-10}$
Augmentation lum/ref ^e (%)	53,7 %	187 %	680,9 %
Augmentation alter/ref ^f (%)	117,1 %	372,2 %	630 %

Tableau III-10: Comparaison pour le sol du Niger et les loess du Cap-Vert des différentes vitesses de dissolution ainsi que des pourcentages d'augmentation selon les conditions expérimentales. Le (a) représente le temps auquel la vitesse maximale de la courbe « irradiation retardée » est atteinte ; (b) est la vitesse de dissolution pour l'expérience de référence au temps (a) ; (c) est la vitesse de dissolution pour l'expérience sous irradiation continue au même temps ; (d) est la vitesse de dissolution pour l'expérience de dissolution irradiation retardée au même temps ; (e) et (f) sont les pourcentages d'augmentation des vitesses de dissolution respectivement en présence de lumière continuellement et retardée par rapport à la vitesse de dissolution de l'expérience de référence.

La dissolution des minéraux précédant le déclenchement de l'irradiation n'a donc aucune conséquence inhibitrice sur la capacité de l'irradiation à accroître la vitesse de dissolution du fer et du manganèse. Les phases sensibles à l'irradiation ne sont donc pas complètement dissoutes lorsque l'irradiation est déclenchée. Au contraire, il semblerait même que pour le sol du Niger, la dissolution de certains minéraux durant les premières minutes, ait accentué l'impact de la photochimie sur la vitesse de dissolution du fer et du manganèse. En effet, pour ces deux éléments, les vitesses maximales atteintes suite à l'irradiation retardée sont environ deux fois supérieures à celles que nous avons obtenues lors de l'irradiation continue au même temps (figure III-18 et tableau III-10).

Si l'on s'intéresse maintenant aux quantités dissoutes avec l'exemple de Mn dans le loess du Cap-Vert, la figure III-19a montre que les courbes de solubilité en présence d'une irradiation déclenchée initialement ou après retardement sont quasi parallèles. Autrement dit, le passage d'une courbe à l'autre se fait par un simple décalage temporel (figure III-19b) ce qui indique que les phases sensibles à l'irradiation ne sont pas dissoutes dans l'obscurité et qu'il y a donc au minimum deux phases distinctes contenant du manganèse dans le loess.

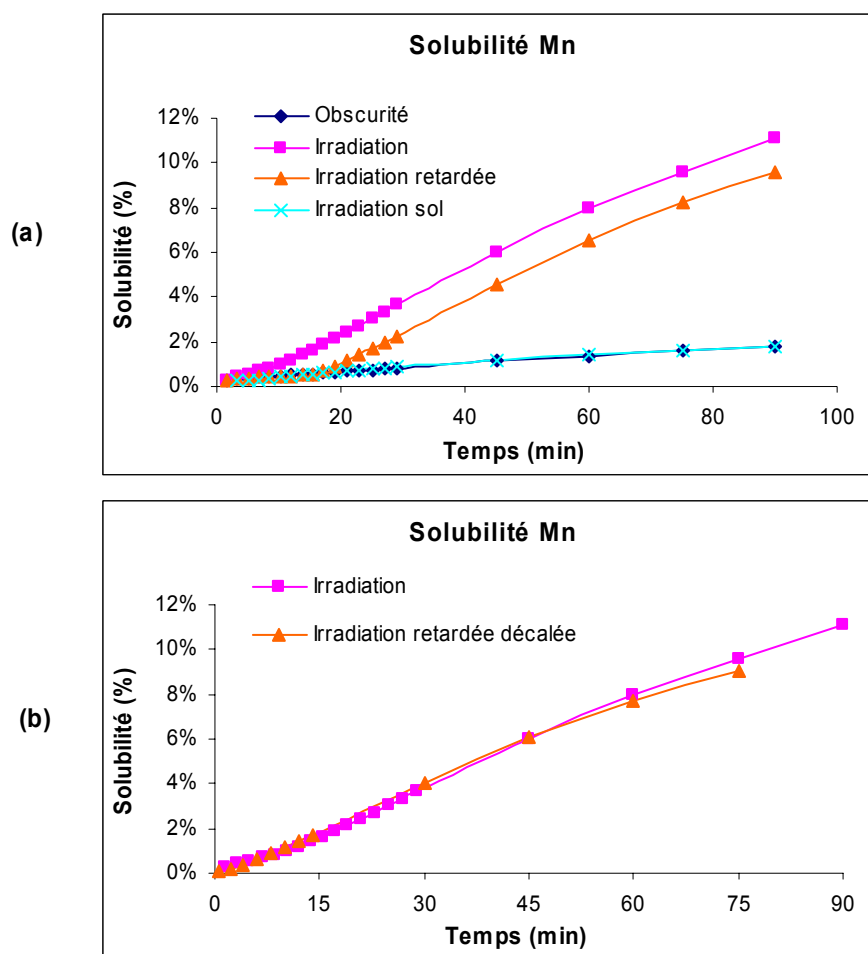


Figure III-19: Solubilité du manganèse présent dans le sol du Cap-Vert dans les différentes conditions d'irradiation: (a) sans décalage temporel et (b) avec décalage temporel de 15 minutes pour la courbe d'irradiation retardée.

III.6. Etude cinétique

Nous avons précédemment envisagé que la rapide décroissance de la vitesse de dissolution était probablement liée à l'épuisement des éléments interstitiels présents essentiellement dans la couche de surface. La forme des courbes étant identique quel que soit l'élément considéré, alcalin ou métal. Lors de l'irradiation, la vitesse de dissolution de la plupart des éléments n'a pas subi de modification. Le premier constat lié à ces expériences d'irradiation est que les deux seuls éléments dont les vitesses de dissolution ont sensiblement varié lors de l'éclairement, sont deux métaux de transition, à savoir le fer et le manganèse (figure III-11 pour le Niger et le Cap-Vert).

Les métaux de transition affectés ont la particularité de posséder plusieurs états d'oxydation. Ainsi, à l'état solide, le fer et le manganèse se retrouvent sous les degrés d'oxydation de +II à

+IV pour le fer et de +II à +VII pour le manganèse, et peuvent changer facilement d'état redox en phase aqueuse.

Les différents travaux présentés au chapitre I montrent que, sous l'action de la photochimie un changement d'état peut s'opérer, modifiant ainsi le rapport entre les différentes formes redox. Regardons par exemple le cas le plus courant du fer. Sofikitis (2004), durant ses travaux de thèse a montré que pour trois types de particules composées de fer (vermiculite, goethite et hématite) sur quatre, la vitesse de dissolution du fer (II) était supérieure à la vitesse de dissolution du fer (III). Pour le quatrième type de particule, les loess du Cap-Vert, la vitesse de dissolution obtenue est identique quelle que soit la spéciation redox du fer.

Le fer est présent dans la phase solide, le plus souvent, sous forme de fer (III) et plus rarement de fer (II). Par ailleurs, la liaison Fe(II)-O étant plus labile que la liaison Fe(III)-O, le passage en solution du fer (II) sera plus facile que celui du fer (III) (Zinder et al., 1986 ; Sulzberger et al., 1989 ; Stumm et Sulzberger, 1992 ; Wise et al., 2003). Ces deux derniers paramètres nous amènent à envisager un premier type d'action de la photochimie sur la dissolution, déjà abordé au chapitre I, à savoir une réduction photochimiquement induite du métal en surface de la particule. Le passage en solution du fer ainsi réduit s'en trouverait donc facilité.

Dans l'aérosol sec, la principale source de fer se trouve être majoritairement la forme très insoluble des oxydes et oxohydroxydes de fer (Faust et Hoffmann [1986]). Les oxydes de fer (III) constituent également une fraction substantielle des particules photochimiquement actives que l'on retrouve dans divers environnements désertiques (Schrauzer et al., [1983] ; Faust et Hoffmann [1986]).

Lafon, S., a montré lors de sa thèse que, pour le sol du Niger, près de 80% du fer total se trouvait sous forme de fer libre (non silicaté) c'est à dire d'oxydes de fer (fer (III)) alors que pour la Chine le fer se trouve sous forme de fer structural du réseau aluminosilicaté à 60%. Les études réalisées sur le loess du Cap-Vert ont quant à elles montré que ce sol contenait très peu d'oxydes mais que le fer était présent à la fois sous ses formes fer (II) et fer (III), le fer (III) correspondant alors à une forme amorphe très soluble (Sofikitis, 2004).

Pour expliquer ce qui peut se produire lors de l'irradiation, reprenons l'idée que la vitesse de dissolution du fer (II) est supérieure à celle du fer (III). L'irradiation réduisant le fer (III) en fer (II) plus soluble, devrait se traduire par une augmentation de la vitesse de dissolution du fer.

Pour les loess du Cap-Vert nous avons remarqué que la vitesse de dissolution du fer était identique quelles que soient les conditions lumineuses. Lors de ses travaux sur ces loess, Sofikitis (2004), a montré que le rapport fer II sur fer total augmentait de 40% à 80% durant

les 25 premières minutes de la dissolution. Cela signifie qu'initialement 60% du fer total en solution se trouve sous forme de fer (III). Dans nos expériences, l'absence de réponse observée lors de l'irradiation sur ce loess peut sans doute s'expliquer par le fait que le fer (III) serait sous une forme amorphe déjà très soluble ceci ayant également été observé lors des travaux de Sofikitis (2004).

Pour expliquer comment les phases d'hydroxyde de fer (III) initialement peu solubles sont transformées en phases moins stables et donc plus solubles dans l'atmosphère, Wells et Mayer [1991] ont proposé le mécanisme suivant. Ils envisagent que le cycle redox du fer, qui se produit en surface de la matrice cristalline, c'est-à-dire la réduction et l'oxydation du fer en surface sans transfert vers la phase aqueuse, aboutirait à la formation en surface d'une phase amorphe plus soluble. De tels processus de surface peuvent se produire lors du transport des particules d'aérosols, via plusieurs cycles d'évapo-condensation, qui conduiraient donc à la formation d'un coating amorphe et donc plus soluble d'hydroxyde de fer (III) (Suzberger et Laubscher [1995]). Nous avons vu au chapitre précédent, lors de la description des sols, que les loess du Cap-Vert correspondent à des aérosols sahariens provenant du Niger, déposés à l'holocène et qui ont subi une altération et une contamination locale. Le fer présent en surface du loess a donc pu connaître des cycles redox au cours du transport ce qui expliquerait la présence d'une phase ferrique amorphe en surface de ce loess.

Par conséquent, le fer présent dans les loess du Cap-Vert se trouvant déjà ou bien sous sa forme la plus soluble de fer (II) ou bien sous une forme de fer (III) amorphe elle aussi soluble, cela expliquerait l'absence d'effet de l'irradiation sur la dissolution de cet élément.

La sensibilité à l'irradiation du fer contenu dans l'échantillon du Niger, associée à une teneur élevée en oxyde de fer de ce sol, concorde avec notre hypothèse selon laquelle une photochimie réductrice modifierait les propriétés de surface du sol et permettrait ainsi une plus grande solubilité du métal. Il se serait alors produit un changement d'état redox du fer et donc une évolution de la spéciation sous l'action de la lumière. Pour caractériser cette évolution de la spéciation nous pouvons envisager deux types d'action de la photochimie.

Le premier cas revient à considérer un changement d'état redox des métaux de transition en surface de la phase solide indépendamment de la présence de toute phase aqueuse. Une série d'expériences a été réalisée pour tenter d'observer un tel effet en irradiant les particules sans qu'elles soient hydratées puis en leur faisant subir une dissolution dans la continuité (cf § II.4). Aucune variation de la vitesse de dissolution n'a pu être observée, réduisant la probabilité que le changement d'état redox puisse se faire directement à l'état solide sans échange avec la phase aqueuse.

L'autre type de transformation concerne les oxydes métalliques peu solubles présents à la surface des particules. Sous l'effet de l'irradiation et au contact de la phase aqueuse, ces oxydes seraient réduits en fer (II) plus labile et donc solubilisés plus rapidement. C'est cette dernière transformation qui est le plus souvent énoncée dans les divers travaux recensés au chapitre I et qui nous semble également la plus probable. Ceci nous laisse penser que l'irradiation aurait un impact sur les phases les moins solubles qui correspondent aux oxydes de fer.

A la lumière de cette donnée et en analysant le tableau III-11 qui résume les valeurs de solubilité qui nous intéressent, nous observons que pour nos expériences, ce sont bien les phases métalliques les moins solubles qui sont le plus affectées par l'irradiation. Dans le cas du fer issu du sol du Niger, nous savons qu'il se trouve majoritairement sous forme de fer libre c'est-à-dire sous forme d'oxydes. Nous constatons par ailleurs que dans le cas du fer, c'est lorsqu'il se trouve principalement sous cette forme libre que l'effet de l'irradiation est le plus grand (particules du Niger). La notion de « fer libre » renvoyant à une forme du fer qui ne serait pas intégrée dans le réseau silicaté et non à une forme de fer plus soluble.

Dans le cas du manganèse présent dans le loess du Cap-Vert nous n'avons pas de données concernant la forme sous laquelle il se trouve dans la particule mais il semblerait d'après ce tableau que ce lien entre solubilité et irradiation observé sur le fer soit extensible au cas du manganèse.

	Manganèse		Fer	
	Cap-Vert	Niger	Cap-Vert	Niger
Obscurité	1.69	7.84	0.19	0.05
Lumière	10.83	12.08	0.21	0.15
Retardée	9.59	10.68	0.23	0.13

Tableau III-11 : Solubilités maximales obtenues après 90 minutes de dissolution dans les différentes conditions d'irradiation pour le manganèse et le fer.

Il apparaît donc finalement que la sensibilité du métal à l'irradiation est d'autant plus forte que sa solubilité dans l'obscurité est faible. Cette solubilité étant la plus faible lorsque le métal se trouve sous forme libre, c'est-à-dire d'oxyde métallique, c'est donc sur cette dernière que l'effet de l'irradiation est le plus important.

III.6.1. Irradiation et altération

Nous venons de voir que l'action de la photochimie se produirait préférentiellement en surface de la particule et sur des phases peu solubles dans des conditions de référence. Pour aller plus loin dans cette hypothèse nous avons voulu regarder comment la dissolution évoluait en fonction de l'état d'altération de la particule.

D'après nos expériences nous pouvons dégager deux types de comportements différents des éléments vis-à-vis de l'irradiation :

Un premier comportement symbolisé par le silicium qui inclut tout les éléments dont la dissolution demeure insensible à la lumière.

Le second comportement est celui du fer et du manganèse, tous deux sensibles à l'irradiation mais dont les comportements diffèrent.

A partir de ce constat nous pouvons envisager plusieurs hypothèses pour tenter de caractériser plus précisément cette dissolution en présence de lumière.

Ces hypothèses consistent à comparer les vitesses de dissolution de chaque élément sensible à la lumière en fonction de l'état d'altération des catégories d'éléments exposées précédemment.

Commençons par regarder de quelle manière évolue la dissolution du manganèse en fonction de l'état d'altération des éléments appartenant à la catégorie du silicium. Pour cela nous allons donc nous placer à un état d'altération du silicium identique pour les différentes conditions d'irradiation et regarder pour cet état d'altération, quel est le rapport des vitesses de dissolution du manganèse avec et sans lumière. Ensuite nous ferons de même en comparant les vitesses de dissolution du manganèse pour un même état d'altération du manganèse. Nous aurions souhaité réaliser cette analyse en fonction de l'état d'altération du fer mais la trop grande amplitude observée pour les avancements de la dissolution de cet élément respectivement entre les différentes conditions lumineuses ne nous permet pas d'obtenir d'état d'altération identique.

III.6.1.1 Le cas du manganèse dans la base du silicium.

Le silicium étant un élément dont la dissolution est indépendante de l'irradiation, choisir un état d'altération identique en présence et en l'absence de lumière, revient à se placer à un même instant « t ». Dans cette base silicatée, le rapport des vitesses de dissolution avec et

sans lumière du manganèse en fonction du temps et donc de l'état d'altération du silicium, est illustré par la figure III-20.

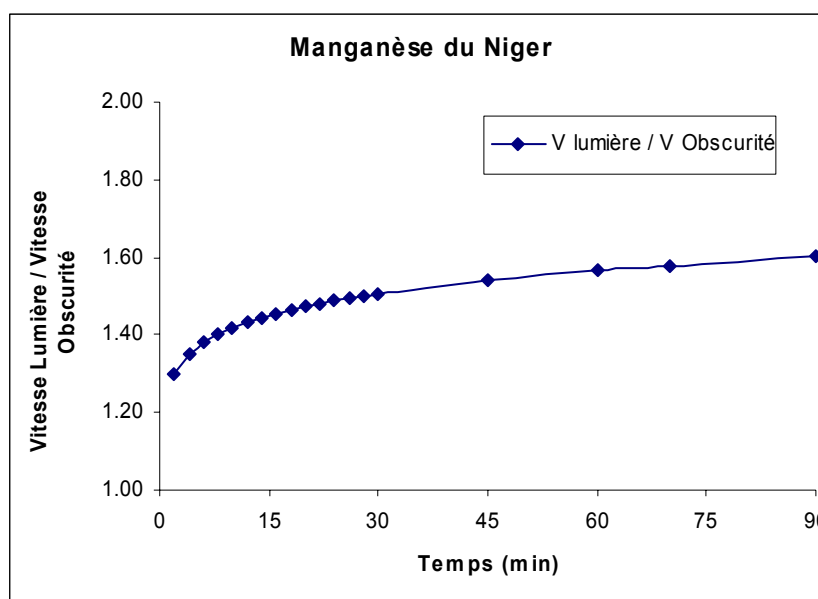


Figure III-20 : Rapport des vitesses de dissolution du manganèse avec et sans lumière au cours du temps dans l'échantillon du Niger

Pour le manganèse nous observons donc qu'au fur et à mesure que l'altération du silicium augmente, le rapport des vitesses croît et passe de 1.3 à 1.6. Il apparaît donc que plus la particule est altérée plus l'impact de l'irradiation sur la dissolution du manganèse est important.

III.6.1.2 Le cas du manganèse dans la base du manganèse.

Contrairement au cas précédent, nous savons que la dissolution du manganèse est sensible à la lumière. Cela signifie que cette fois, un même avancement dans les conditions d'irradiation et d'obscurité ne correspondra pas à un même instant de la dissolution. La figure III-21 illustre les avancements du manganèse avec le temps. Pour un même avancement ξ_1 , nous observons que les temps correspondants sont différents selon les conditions d'irradiation.

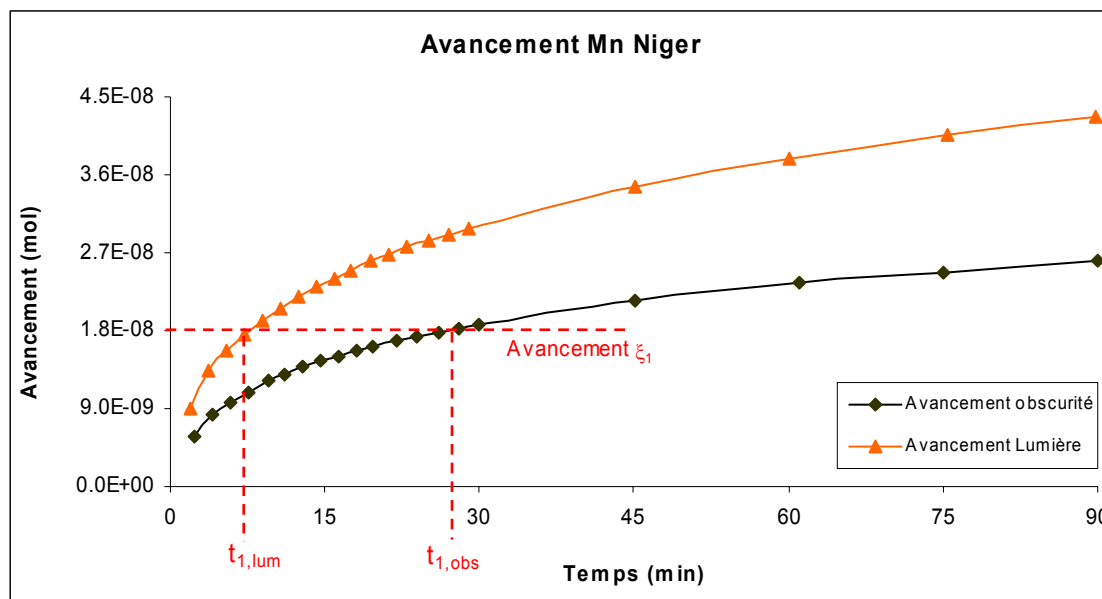


Figure III-21 : Avancement de la dissolution du manganèse du Niger en présence de lumière et dans l’obscurité. Les temps $t_{1, lum}$ et $t_{1, obs}$ sont les temps à avancement équivalent ξ_1 respectivement, en présence de lumière et dans l’obscurité (pointillés rouges)

Nous allons donc maintenant regarder, pour différents états d’altération du manganèse, comment varie le rapport des vitesses de dissolution de cet élément à avancement identique. Pour cela, nous allons donc comparer les vitesses obtenues dans l’expérience sous irradiation au temps $t_{1, lum}$ et celles obtenues dans l’obscurité au temps $t_{1, obs}$. La figure III-22a représente ce rapport des vitesses à avancement constant et la figure III-22b illustre quant à elle, l’évolution des deux vitesses ainsi que la différence de ces deux vitesses à un état d’avancement identique.

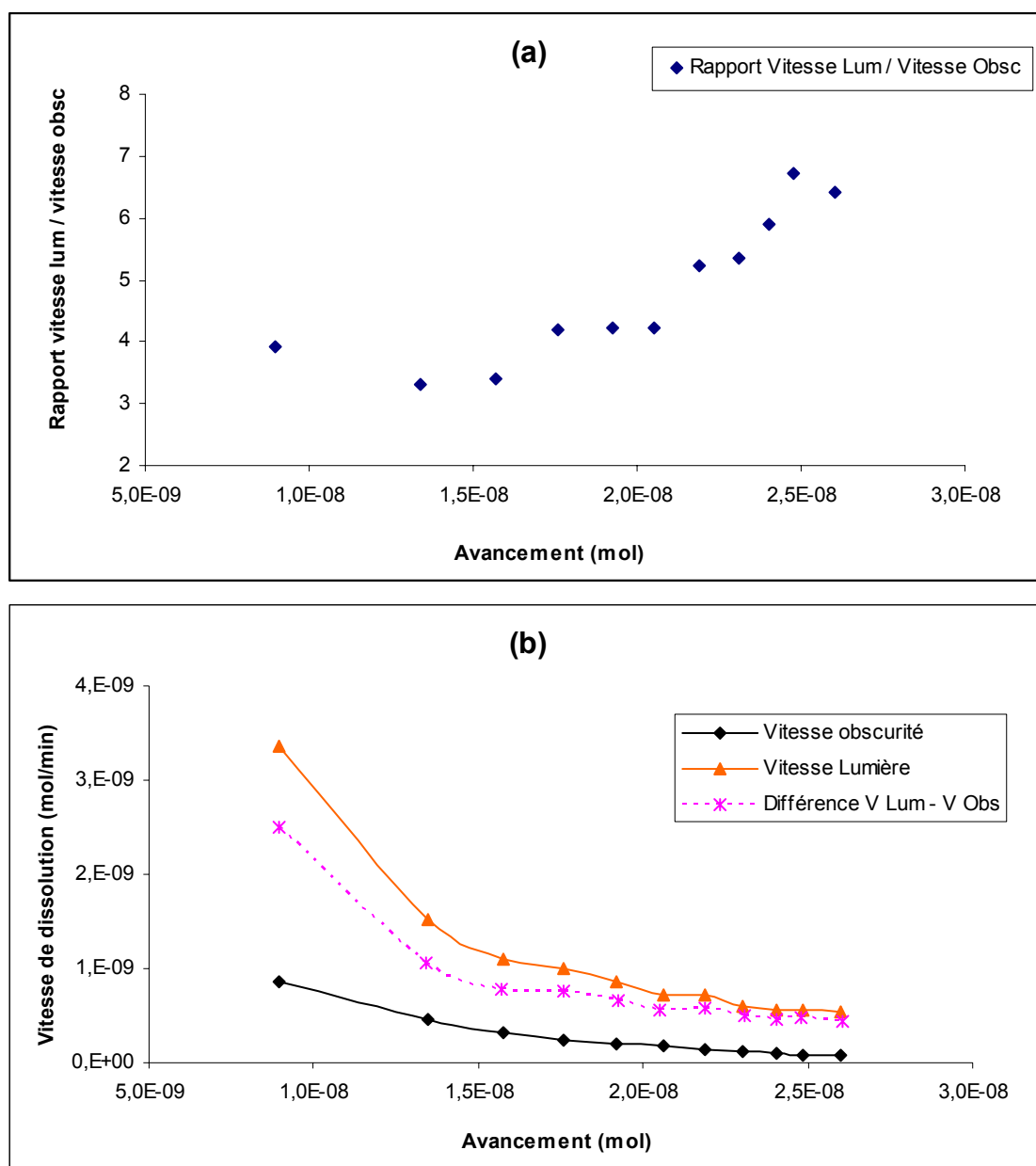


Figure III-22 : Evolution du rapport des vitesses de dissolution de Mn en présence et en l'absence de lumière (figure a) et évolution de chacune de ces vitesses ainsi que leur différence (figure b) en fonction de l'avancement de la dissolution de Mn.

Au travers de la figure III-22a, nous pouvons voir que le rapport des vitesses en fonction de l'avancement, ne cesse de s'accroître et varie d'un facteur 4 à 7. Cela pourrait nous amener à penser que plus le manganèse se trouve dans un état d'altération avancé, plus sa sensibilité à la lumière est accrue. Hors, l'accroissement de ce rapport est principalement dû à la diminution de la vitesse de dissolution du manganèse dans l'obscurité (figure III-22b).

Pour expliquer ce phénomène, reprenons l'idée que d'une part, la vitesse de dissolution dans l'obscurité traduit le passage en solution des phases les plus solubles du manganèse et que,

d'autre part, la vitesse de dissolution sous irradiation traduit le passage en solution d'autres phases rendues solubles par la lumière.

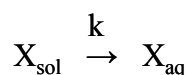
La différence des vitesses (pointillés roses) observée sur la figure III-22b traduit alors un épuisement de la phase soluble intrinsèque du manganèse qui correspond à la vitesse de dissolution dans l'obscurité qui tend vers 0 (courbe noire) et met en avant la dissolution d'une phase rendue soluble sous l'action des photons. Ainsi pour des avancements supérieurs à $2,5 \cdot 10^{-8}$ mol, la dissolution ne concerne plus que des phases insolubles dans des conditions de référence qui sont donc davantage influencées par la lumière.

Cette étude montre que les phases dont la dissolution est influencée par l'irradiation sont des phases qui n'étaient pas solubles dans les conditions de référence. Par ailleurs, cette étude montre que dans la base manganèse il est possible de suivre l'altération de Mn qui forme une phase à part entière, phase qui serait donc constituée par du manganèse libre.

III.6.2. Cinétiques d'ordre 1

Dans tous les cas, que ce soit en présence ou non de lumière, les courbes de dissolution semblent traduire l'appartenance des éléments dissous à différentes phases, dont la première correspondrait à la forme minéralogique la plus facilement soluble (forme amorphe par exemple). L'existence de ces différentes phases fait de l'étude des processus de dissolution un problème très complexe qu'il convient d'essayer de simplifier. Dans cette optique, en me basant sur les études menées par Desboeufs lors de sa thèse, j'ai attribué à chacune des différentes phases un processus distinct correspondant à une cinétique d'ordre 1 inspiré par la forme des courbes de vitesse obtenues.

Pour cela considérons que la dissolution correspond à une réaction simple de transfert de l'élément X de la phase solide vers la phase aqueuse tel que :



Équation III-14

Seule la fraction soluble de X dans la phase particulière est concernée par cette réaction. Ainsi en posant que la quantité initiale soluble de X dans la particule est X_0 , et que la quantité de X dissoute après un temps t est X_S , il reste alors à cet instant une quantité $X_0 - X_S$ dans la particule.

En supposant que la réaction suit une cinétique d'ordre 1, la loi de vitesse est donc :

$$v = \frac{dX_s}{dt} = k(X - X_s)$$

Équation III-15

En réunissant les variables identiques et après intégration nous obtenons une nouvelle équation :

$$-\ln(X - X_s) = kt + Cste$$

Équation III-16

A $t = 0$, la dissolution n'a pas encore débuté et nous avons alors pour $t = 0$, $X_s = 0$ de telle sorte que $Cste = -\ln X$ d'où :

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

Équation III-17

Si on considère maintenant qu'à la dissolution de chaque minéral correspond une cinétique d'ordre 1, la fraction soluble de X dépend à chaque fois du minéral considéré et ne peut donc plus être constante sur la durée de l'expérience.

Supposons alors X constant pour un minéral donné et prenons la forme exponentielle de l'équation III-17 :

$$X - X_s = X e^{-kt}$$

Équation III-18

Remplaçons maintenant l'expression de $X - X_s$ ci-dessus dans l'équation III-15 pour obtenir l'expression de la vitesse suivante:

$$v = kX e^{-kt}$$

Équation III-19

Ce qui, sous une forme logarithmique, donne finalement :

$$\ln v_i = \ln(k_i X_i) - k_i t$$

Équation III-20

En traçant $\ln v$ en fonction du temps, l'ordonnée à l'origine donne les valeurs de X_i correspondant aux différentes cinétiques d'ordre 1 pour les différents minéraux i et la pente donne la valeur de la constante de vitesse k_i pour chacun des minéraux dissous.

Le cas du manganèse qui est le plus explicite est détaillé figure III-23.

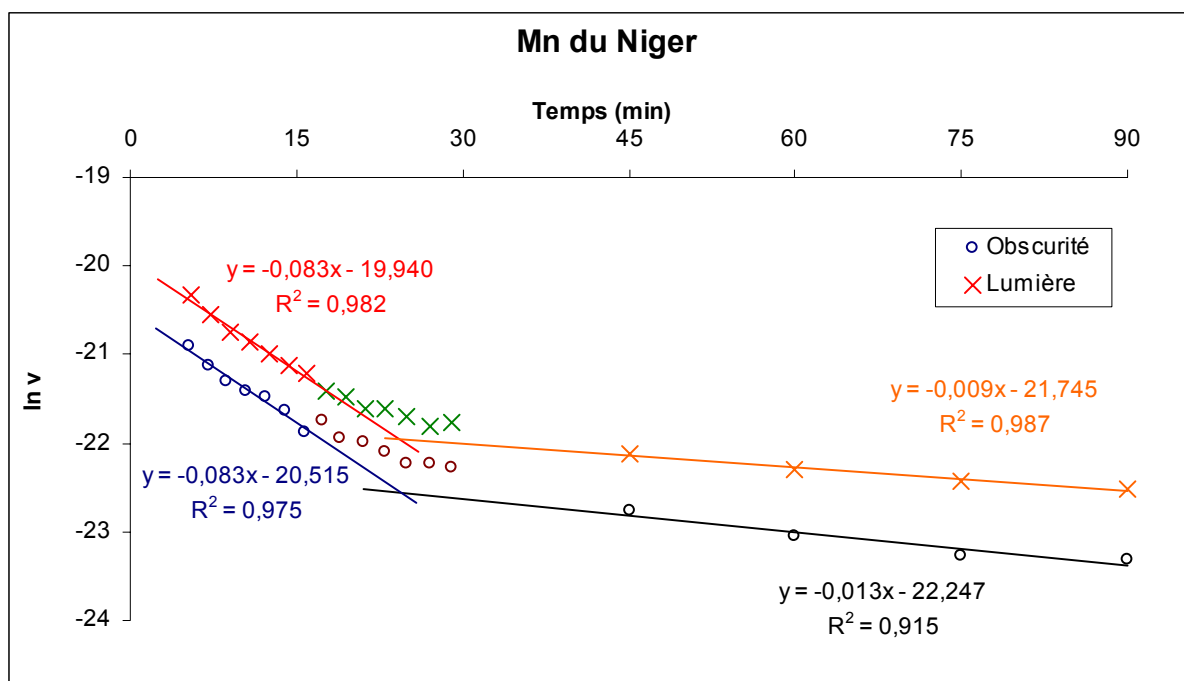


Figure III-23 : Représentation du logarithme népérien de la vitesse en fonction du temps pour le manganèse Nigérien.

Nous retrouvons sur cette figure pour les deux expériences avec et sans lumière, les deux étapes cinétiques mentionnées auparavant qui sont symbolisées par les droites de régression linéaire. Au milieu de ces deux droites se trouve une série de points qui ne correspond à aucune de ces deux cinétiques pures ou plus exactement qui appartient plus ou moins aux deux cinétiques. Il s'agit en fait de points qui marquent la transition d'une cinétique à l'autre et qui illustrent la fin de la dissolution du manganèse contenu dans les phases les plus solubles associée au passage en solution des phases moins solubles de cet élément. A partir des droites de régression tracées, il est possible de déterminer pour chacune des espèces la valeur de X correspondant à la quantité totale d'élément soluble. Ces différentes valeurs ainsi que les constantes de vitesses obtenues pour le manganèse lors de la dissolution du sol du Niger à pH 4,7 figurent dans le tableau III-12.

Mn Niger	k (min ⁻¹) minéraux 1 et 2	X minéraux 1 et 2	X totale calculée	X expérimentale (90 min)	% dissous (90min)
Obscurité	① 8,3 10 ⁻²	1,47 10 ⁻⁸	3,22 10 ⁻⁸	2,80 10 ⁻⁸	7,84
	② 1,2 10 ⁻²	1,74 10 ⁻⁸			
Lumière	① 8,3 10 ⁻²	2,64 10 ⁻⁸	6,73 10 ⁻⁸	4,45 10 ⁻⁸	12,43
	② 0,9 10 ⁻²	4,09 10 ⁻⁸			

Tableau III-12 : Valeurs de X calculées pour chaque cinétique d'ordre 1 et totales comparées aux valeurs de X trouvées expérimentalement et à la quantité totale de l'élément X dans le sol du Niger pour une dissolution à pH 4,7. Les valeurs sont exprimées en mol.

Parmi les divers enseignements que nous pouvons tirer de ce tableau, le premier est relatif aux différentes valeurs de solubilité du manganèse. Les valeurs calculées totales de la fraction soluble X sont toujours supérieures aux valeurs de solubilités finales obtenues expérimentalement. La phase solide n'est donc pas totalement solubilisée dans ces conditions. Par contre, nous constatons qu'il serait possible pour les deux phases minérales de dissoudre une plus grande quantité de X que nous n'avons dissous durant l'heure et demie que dure l'expérience et que, par conséquent les processus correspondant à ces cinétiques ne seraient pas encore terminés. Les valeurs de X calculées pour les deux étapes cinétiques pourraient donc correspondre à la dissolution successive de deux minéraux différents. Par ailleurs, le rapport $\frac{X_{lumière}}{X_{obscurité}}$ pour chacun des deux minéraux vaut respectivement 1.8 et 2.4 pour les minéraux 1 et 2.

Le second enseignement à tirer de ce tableau concerne les constantes de vitesse. En faisant la supposition que nous sommes en présence de cinétique d'ordre 1 nous pouvons écrire selon l'équation III-15 avec ($X_{sol}=X-X_S$) que la loi de vitesse qui gouverne ces réactions est du type :

$$v = -\frac{dX_{sol}}{dt} = k[X_{sol}]$$

Équation III-21

Lors de la première étape de dissolution, nous obtenons des constantes de vitesse identiques que ce soit avec ou sans lumière. Les vitesses de dissolution en présence d'irradiation sont supérieures à celles obtenues dans l'obscurité. Les valeurs de k étant identiques, pour une cinétique d'ordre 1, le seul paramètre qui puisse justifier une différence dans les vitesses de dissolution est donc la concentration en X_{sol} .

L'augmentation de la vitesse de dissolution ne signifierait donc pas que les éléments passent plus rapidement en solution mais au contraire que la quantité d'espèce soluble a augmenté. Une des explications plausibles, qui par ailleurs conforterait la thèse exposée précédemment selon laquelle l'irradiation concernerait principalement les oxydes métalliques, serait une modification photoinduite de l'état redox des oxydes métalliques en surface par excitation photochimique directe avec une durée de vie courte, ce qui aurait pour conséquence de les rendre plus solubles. En prenant une nouvelle fois l'exemple le plus rencontré du fer, ceci se traduirait par une réduction des oxydes de fer O-Fe(III) en O-Fe(II), forme plus soluble. Nous augmenteriez ainsi uniquement la quantité de sites métalliques potentiellement solubles sans modifier la réactivité traduite par k (figure III-19).

Pour la seconde phase qui selon notre hypothèse correspond à la fin de la dissolution du minéral « 1 » le plus soluble et au début de la dissolution du minéral « 2 » moins soluble, nous avons toujours une vitesse de dissolution sous irradiation qui est supérieure à celle dans l'obscurité. Par contre, les constantes de vitesses « k » ne sont plus les mêmes et nous constatons que la constante la plus élevée ne correspond pas à la vitesse la plus grande. Pour une cinétique de premier ordre cela signifie que le rapport entre la quantité d'espèce soluble sous irradiation et cette même quantité soluble dans l'obscurité est encore plus grand que pour la première phase. On tend alors à un épuisement de la phase soluble dans le cas de référence et donc à une diminution des sites pouvant passer en solution.

III.7. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons vu que l'impact de l'irradiation ne concernait que les métaux de transition (Fe et Mn) et que, son effet était d'autant plus important que la solubilité du métal est faible. Nous avons également vu que cette solubilité était la plus faible lorsque le métal se trouvait sous forme libre et donc oxydée.

L'étude cinétique a montré l'existence de plusieurs phases distinctes pour les métaux de transition dont une très soluble dans les conditions de référence et une seconde peu soluble dans les conditions de référence et qui serait rendue soluble par l'action de la lumière. Deux caractéristiques émergent de ces résultats cinétiques:

L'effet de la lumière porte davantage sur la quantité soluble que sur la constante de vitesse de dissolution.

L'effet de la lumière est d'autant plus important que la constante cinétique est faible.

Ces différents points m'ont conduit à envisager que sous l'effet de l'irradiation, les métaux sous forme d'oxydes très peu solubles étaient réduits en surface de la particule en une forme

beaucoup plus soluble augmentant ainsi la quantité de sites potentiellement solubles sans pour autant modifier la constante k .

Chapitre IV.

Dissolution des métaux et photochimie radicalaire : Premières investigations et tendances.

Après avoir étudié les effets de l'irradiation sur la dissolution avec une phase aqueuse la moins réactive possible, j'ai envisagé de réaliser une série d'expériences en présence de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , $50\mu\text{M}$) susceptible de former photochimiquement des espèces radicalaires très réactives (Walcek et al., 1997; Réaction I-6 et I-8). Parmi les différentes espèces présentes dans la phase aqueuse atmosphérique, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) fait partie des principaux oxydants avec l'ozone (O_3). H_2O_2 étant beaucoup plus soluble que O_3 ($K_{\text{H}}(\text{H}_2\text{O}_2)=1.58\text{E}+05 \text{ mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ et $K_{\text{H}}(\text{O}_3)=1.46\text{E}-02 \text{ mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$; Walcek et al., 1997) son rôle va être prépondérant en phase aqueuse contrairement à la phase gazeuse où l'activité photochimique de O_3 prédomine. L'importance de H_2O_2 dans la chimie atmosphérique s'est considérablement accrue après que son rôle dans la formation d'acide sulfurique (H_2SO_4) dans la phase aqueuse atmosphérique fut mis en évidence (Calvert, 1984 ; Calvert et al., 1985 ; Römer et al., 1985). L'ensemble des réactions les plus significatives initiées par la photolyse de H_2O_2 en présence de métaux de transition (Fe, Mn et Cu) est résumé dans le tableau IV-1.

Trois sortes d'expériences ont été réalisées avec cette nouvelle phase aqueuse :

Une première expérience sous irradiation intégrale avec au départ une solution identique à celle employée auparavant puis au bout de 15 minutes, une solution de H_2O_2 a été ajoutée à la précédente.

Une autre expérience, réalisée avec une solution contenant déjà H_2O_2 , a consisté à débiter la dissolution dans l'obscurité puis à $t = 10$ minutes, à irradier durant 15 minutes avant de réinstaurer l'obscurité au sein du réacteur.

Enfin la dernière expérience a été réalisée sous irradiation continue avec H_2O_2 présent dès le départ.

Dans chacune de ces expériences, un suivi de la concentration en H_2O_2 en sortie de réacteur a été effectué et a montré que cette concentration demeurait constante durant l'expérience.

Pour des raisons de temps, ces expériences n'ont pas été répétées et les résultats obtenus restent donc à confirmer. Ils serviront à évaluer les effets potentiels de réactions radicalaires sur la dissolution et aussi d'indication pour de futures expériences. J'ai également été contraint de faire un choix au niveau des sols expérimentés et dans l'espoir d'observer clairement une

tendance, j'ai donc décidé d'utiliser le sol pour lequel l'irradiation avait l'impact maximal, à savoir le sol du Niger.

N°	Réactions	Constantes cinétiques (k en L.mol ⁻¹ .s ⁻¹ , J en s ⁻¹)
<i>Réactions HOx</i>		
1	hν + H ₂ O ₂ → 2 OH	J=5.7E-07
2	HO ₂ + OH → O ₂ + H ₂ O	k=5.9E+09
3	O ₂ ⁻ + OH → O ₂ + OH ⁻	k=8.4E+09
4	H ₂ O ₂ + OH → HO ₂ + H ₂ O	k=2.2E+07
5	HO ₂ + HO ₂ → H ₂ O ₂ + O ₂	k=6.5E+05
6	HO ₂ + O ₂ ⁻ + H ₂ O → H ₂ O ₂ + O ₂ + OH ⁻	k=8.4E+07
7	H ₂ O ₂ + HO ₂ → OH + H ₂ O + O ₂	k=5.0E-01
8	H ₂ O ₂ + O ₂ ⁻ → OH + OH ⁻ + O ₂	k=1.3E-01
<i>Chimie des métaux de transition</i>		
9	OH + Mn ²⁺ → Mn ³⁺ + OH ⁻	k=2.8E+07
10	HO ₂ + Mn ²⁺ + H ₂ O → Mn ³⁺ + H ₂ O ₂ + OH ⁻	k=4.62E+06
11	O ₂ ⁻ + Mn ²⁺ + 2 H ₂ O → Mn ³⁺ + H ₂ O ₂ + 2 OH ⁻	k=9.2E+07
12	HO ₂ + Mn ³⁺ → Mn ²⁺ + O ₂ + H ⁺	k=1.3E+04
13	O ₂ ⁻ + Mn ³⁺ → Mn ²⁺ + O ₂	k=1.3E+08
14	H ₂ O ₂ + Mn ³⁺ → Mn ²⁺ + HO ₂ + H ⁺	k=2.1E+04
15	HO ₂ + Fe ³⁺ → Fe ²⁺ + H ⁺ + O ₂	k=1.3E+04
16	HO ₂ + Fe(OH) ²⁺ → Fe ²⁺ + H ⁺ + O ₂	k=2.0E+04
17	O ₂ ⁻ + Fe ³⁺ → Fe ²⁺ + O ₂	k=1.3E+08
18	O ₂ ⁻ + Fe(OH) ²⁺ → Fe ²⁺ + O ₂ + OH ⁻	k=1.5E+08
19	hν + Fe ³⁺ (+H ₂ O) → Fe ²⁺ + OH + H ⁺	J=6.4E-07
20	hν + Fe(OH) ²⁺ → Fe ²⁺ + OH + OH ⁻	J=3.9E-04
21	HO ₂ + Fe ²⁺ → Fe(OH) ²⁺ + H ₂ O ₂	k=8.7E+05
22	O ₂ ⁻ + Fe ²⁺ → Fe(OH) ²⁺ + H ₂ O ₂	k=7.9E+06
23	OH + Fe ²⁺ → Fe(OH) ²⁺	k=2.5E+08
24	Fe ²⁺ + Mn ³⁺ → Fe(OH) ²⁺ + Mn ²⁺ + H ⁺	k=1.3 E+04
25	H ₂ O ₂ + Fe(OH) ⁺ → Fe(OH) ²⁺ + OH + H ₂ O	k=9.2E+05
26	O ₂ + Fe ²⁺ (+H ₂ O) → Fe(OH) ²⁺ + O ₂ ⁻ + H ⁺	k=7.9E+04
27	Fe ³⁺ + Cu ⁺ → Fe ²⁺ + Cu ²⁺	k=1.0E+07
28	Fe(OH) ²⁺ + Cu ⁺ → Fe ²⁺ + Cu ²⁺ + OH ⁻	k=1.0E+07
29	OH + Cu ⁺ → Cu ²⁺ + OH ⁻	k=2.5E+08
30	HO ₂ + Cu ⁺ (+H ₂ O) → Cu ²⁺ + H ₂ O ₂ + OH ⁻	k=1.3E+09
31	O ₂ ⁻ + Cu ²⁺ → O ₂ + Cu ⁺	k=4.2E+09
32	O ₂ ⁻ + Cu ⁺ → Cu ²⁺ + H ₂ O ₂	k=8.4E+09
33	H ₂ O ₂ + Cu ⁺ → Cu ²⁺ + OH + OH ⁻	k=2.8E+05
34	Mn ³⁺ + Cu ⁺ → Cu ²⁺ + Mn ²⁺	k=1.3E+04
35	HO ₂ + Cu ²⁺ → Cu ⁺ + O ₂ + H ⁺	k=8.4E+07

Tableau IV-1: Réactions en phase aqueuse. (Adapté de Walcek et al., 1997).

IV.1. Le cas du fer

En phase aqueuse, la présence de peroxyde d'hydrogène qui est le principale oxydant de la goutte, conduit à une compétition entre la réduction du fer (III) par les radicaux OH et une oxydation du fer (II) par H₂O₂ ou ses dérivés (Pekkonen et al., 1993 ; Wells et al., 1995).

La figure IV-1 représente l'évolution de la vitesse de dissolution du fer dans le sol du Niger lors d'une expérience sous irradiation continue avec ajout de peroxyde d'hydrogène après 15 minutes de réaction.

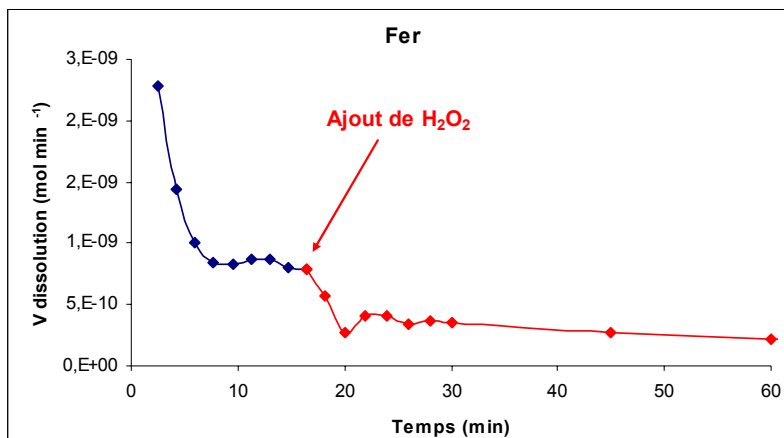


Figure IV-1: Vitesse de dissolution du fer contenu dans le sol du Niger, sous irradiation et avec ajout de H₂O₂ à t = 15 min.

Les résultats montrent que cette addition de H₂O₂ entraîne une chute de la vitesse de dissolution du fer. Par ailleurs, la figure IV-2 permet de constater que l'irradiation influence directement la vitesse de dissolution du fer en présence de peroxyde d'hydrogène, comme c'était déjà le cas avec une solution aqueuse ne contenant pas de H₂O₂. Sur cette figure, nous constatons que l'apparition de l'irradiation au bout de 10 minutes coïncide avec une augmentation de la vitesse et que, lors du retour à l'obscurité 15 minutes plus tard, la vitesse amorce une décroissance.

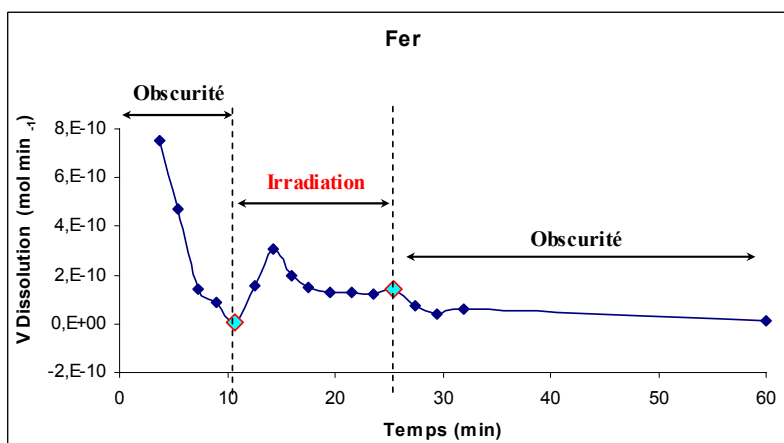


Figure IV-2: Vitesse de dissolution du fer contenu dans le sol du Niger, en présence continue de H₂O₂ en faisant varier l'irradiation.

A titre de comparaison j'ai ajouté à la courbe IV-2, les courbes des vitesses obtenues dans le cas référence (H₂SO₄ et obscurité) et celles obtenues sous irradiation mais avec une solution altérante ne contenant pas de H₂O₂ (figure IV-3).

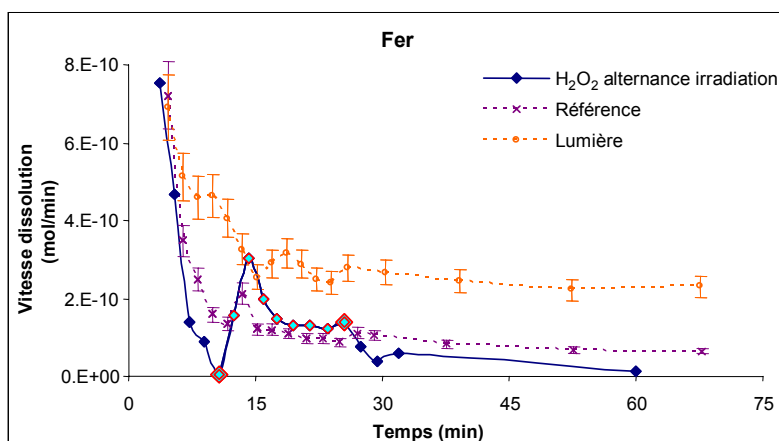


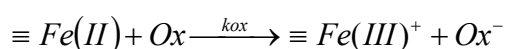
Figure IV-3 : Comparaison des vitesses de dissolution du fer du Niger dans le cas de référence, en présence de lumière sans ajout de peroxyde et en présence de peroxyde sans irradiation (points bleus foncés) et avec irradiation (points bleus ciel encerclés en rouge).

Nous remarquons que pour des conditions d'irradiation identiques les vitesses de dissolution en présence de H₂O₂ sont toujours les plus faibles.

A travers ces premiers résultats, il semble émerger un effet inhibiteur du peroxyde d'hydrogène sur la dissolution du fer dans ce sol du Niger.

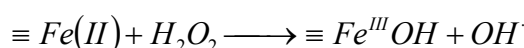
Nous avons vu précédemment que la vitesse de dissolution du fer dépendait de l'efficacité du détachement du fer réduit en surface de la matrice. Une hypothèse pour expliquer cette inhibition de la dissolution du fer en présence de H₂O₂, serait alors une réoxydation du fer en surface. Cette piste a été explorée par Sulzberger et al., [1989], Siffert et Sulzberger [1991] ainsi que Stumm et Sulzberger, [1992] qui ont conclu que la dissolution réductrice photochimique de l'hématite était inhibée en présence d'oxygène. Ils interprètent ce phénomène par la réoxydation du fer (II) en surface par l'oxygène. Par contre pour le même type d'expérience, avec la lépidocrocite, ils n'ont pas observé de variation de dissolution en présence d'oxydants. La lépidocrocite est un (hydr)oxyde de fer (III) thermodynamiquement moins stable que l'hématite. Par conséquent le fer réduit de surface est plus facilement détaché de la surface de la lépidocrocite que de l'hématite. Ils concluent finalement que le détachement du fer réduit en surface, qui est en compétition avec la réoxydation par l'oxygène, est la réaction déterminante de tout le processus de dissolution photochimique.

Ces mêmes travaux ont également montré que la présence de H₂O₂, ou d'un oxydant convenable en solution, met également en compétition le détachement du fer (II) de surface et sa réoxydation, selon la réaction suivante :



Réaction IV-1

Cependant cette compétition entre détachement et oxydation n'est pas identique selon les différentes phases solides considérées. Ils montrent ainsi que lorsque le minéral utilisé est la lépidocrocite, le détachement du fer en surface concurrence très largement sa réoxydation alors que pour les deux autres phases solides (goethite et hématite), une large portion du fer réduit, i.e. de fer (II) qui n'a pas encore été détaché de la matrice cristalline, est oxydée. Lorsque l'oxydation du fer (II) de surface a lieu avec le peroxyde d'hydrogène (réaction IV-2), elle se produit selon la « réaction de Fenton surfacique », réaction qui peut jouer un rôle significatif selon Sulzberger et Laubscher, [1995]:



Réaction IV-2

L'inhibition observée dans nos expériences serait la conséquence d'une réoxydation du fer (II) de surface en fer (III) par H₂O₂. Cette réoxydation serait alors en compétition avec la réduction photochimique mise en évidence au paragraphe précédent, les deux phénomènes ayant lieu simultanément. De la même manière que pour l'étude de l'irradiation sans oxydant j'ai regardé l'évolution des vitesses de dissolution pour un même état d'altération du fer (Figure IV-4).

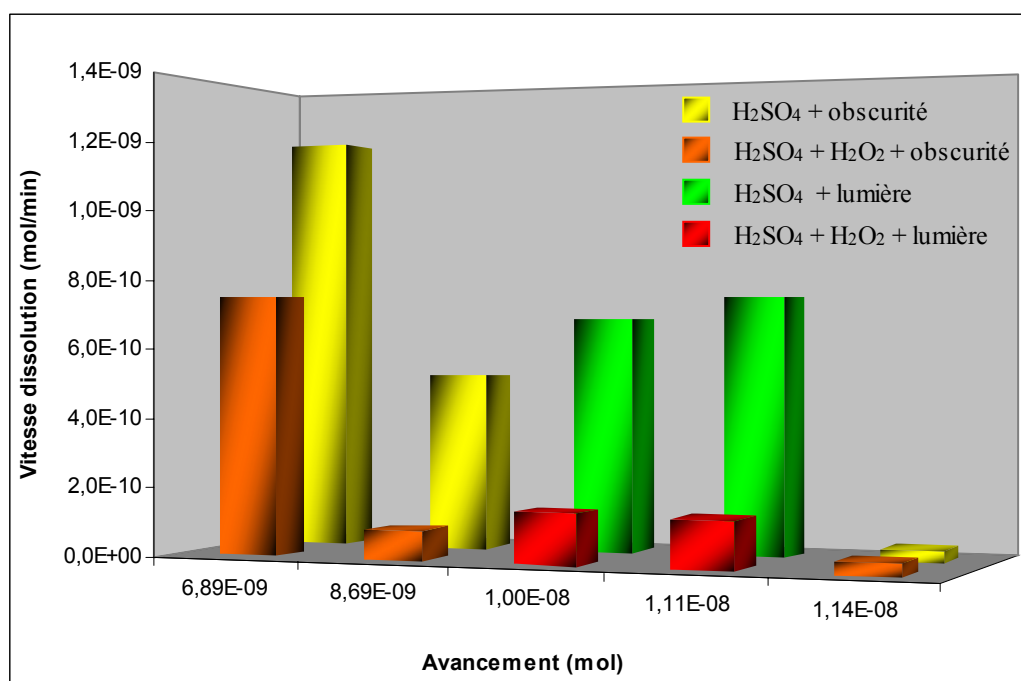


Figure IV-4 : Vitesses de dissolution du fer dans le sol du Niger en fonction de différents avancements de réaction.

Les résultats montrent que, pour la dissolution du fer du Niger, l'effet inhibiteur lié à la présence du peroxyde d'hydrogène est un effet permanent qui n'est, ni fonction de l'avancement de la réaction, ni fonction de la présence ou non de l'irradiation.

En conclusion de leurs travaux, Willey et al. [2004] affirment que le peroxyde d'hydrogène présent dans l'eau de pluie peut limiter la libération de fer issu de phases particulières dans l'eau de mer et donc altérer l'impact du dépôt de fer atmosphérique à la surface des océans. Au cours de ces travaux ils ont utilisé une phase aqueuse semblable à celle employée dans ce travail (pH=4,5, H₂SO₄) et ils ont noté une oxydation significative du fer (II) en présence de H₂O₂. Pour la même expérience sans H₂O₂ ils n'ont pas observé d'oxydation du fer.

Lorsque le fer se trouve sous forme colloïdale dans l'eau de mer acidifiée à pH 6.5, la présence de H₂O₂ entraîne une oxydation du fer (II) photochimiquement produit en une forme oxyhydroxyde ferrique insoluble (Waite et Morel, 1984). Cette réaction permet d'expliquer la nette décroissance de la vitesse de dissolution du FeOOH amorphe observée lors de la photolyse d'un tel milieu.

Cette réoxydation du fer (II) en présence d'oxydant (réaction de fenton) a été également très souvent mise en évidence en phase aqueuse (Barb et al, 1951a et b ; Rigg et al., 1954 ; Hardwick, 1957 ; Wells et al., 1967 et 1968; Po et al., 1968 ; Theis et Singer, 1973 ; Walling, 1975 ; Kester et al., 1975 ; Rush et Bielski, 1985 ; Sulzberger et al., 1989 ; Erel et al., 1993 ; Zhu et al., 1993 ; Sedlak et al., 1997 ; Gallard, 1998 ; Willey et al., 2000 ; Willey et al., 2004).

En présence d'irradiation, en phase aqueuse, ont lieu des réactions entre les métaux et les radicaux (Réactions 9 à 35 du tableau IV-1) qui peuvent aboutir ou bien à la réduction ou bien à l'oxydation du métal. En faisant l'hypothèse que ces réactions peuvent également se produire à l'interface particules/phase aqueuse et dans le but de déterminer vers quelle forme chimique le fer s'orientait, nous avons fait tourner un modèle cinétique (Losno, 1999) intégrant toutes les réactions du tableau IV-1 en milieu homogène aqueux avec nos conditions expérimentales (Les données entrées dans le modèle sont détaillées en annexe VII). La figure IV-5 qui illustre ces résultats, montre que dans l'obscurité il n'y a pas d'évolution de la spéciation du fer avec un rapport "r" fer (II) sur fer total qui reste constant (r=0.5). En revanche, en présence d'irradiation, le modèle présente une augmentation de la concentration en fer (II) avec un rapport fer (II) sur fer total qui passe de 0.5 (sa valeur d'origine) à plus de 0.9.

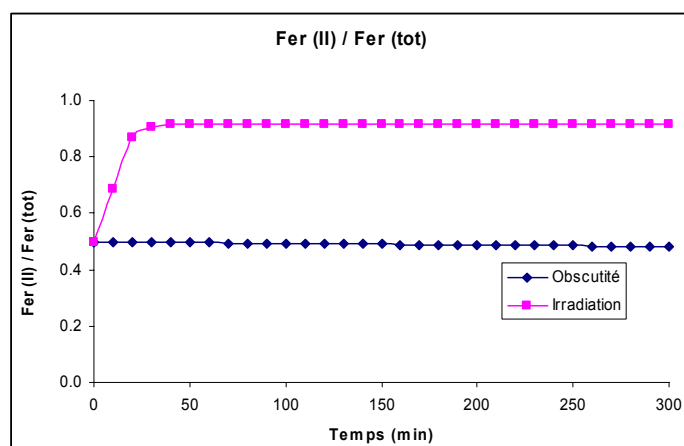


Figure IV-5 : Evolution du rapport des concentrations en fer (II) sur fer total dans l'obscurité et en présence de lumière simulée par un modèle cinétique (Losno, 1999).

En admettant que les réactions à l'interface solide/solution et en solution homogène sont les mêmes, cette augmentation de la concentration en fer (II) fournie par le modèle en présence de H_2O_2 et de lumière, va à l'encontre d'une part, des hypothèses que nous avons jusqu'à présent avancées, notamment pour ce qui est de la dissolution photoréductrice du fer et contredit d'autre part, les résultats bibliographiques présentés ci-dessus.

Pour tenter d'expliquer cette divergence entre résultats expérimentaux ou bibliographiques et résultats du modèle quelques hypothèses peuvent être avancées:

- 1- Il est tout d'abord très envisageable que les réactions qui se déroulent en phase aqueuse ne soient pas transposables comme nous l'avons fait aux réactions ayant lieu à l'interface particule/solution.
- 2- Il se pourrait ensuite qu'en présence de H_2O_2 , une complexation en surface bloque les sites réactifs et inhibent donc le départ en solution de certains éléments. Aucune mention de la sorte n'est cependant apparue dans les travaux bibliographiques dont je dispose pour appuyer cette thèse.
- 3- Des travaux montrent que le fer (II) est plus réactif vis-à-vis de H_2O_2 lorsqu'il se trouve sous forme complexée $FeSO_4$ que lorsqu'il se trouve sous forme de Fe^{2+} (De Laat et al., 2004). Le modèle ne tenant pas compte de la forme complexée du fer, les concentrations en fer (III) qui en sont issues sont donc minorées.

Dans le cadre de la dissolution du fer, la présence de peroxyde d'hydrogène en solution peut entraîner l'apparition de réactions de réoxydation du fer réduit en surface de la particule qui auraient pour principale conséquence d'inhiber la dissolution du fer. Il y aurait donc une compétition entre les réactions de réduction photochimique du fer (III) en fer (II) plus soluble

qui facilitent le passage du fer en solution et la réoxydation en surface de ce fer (II) en fer (III) qui ralentit considérablement la dissolution de ce dernier.

IV.2. Cas du manganèse

Dans le cas du manganèse, contrairement au fer, les résultats des expériences montrent que l'ajout de peroxyde d'hydrogène semble favoriser sa dissolution. Sur la figure IV-6, en présence d'irradiation, l'ajout de peroxyde d'hydrogène coïncide avec une augmentation de la vitesse de dissolution de Mn.

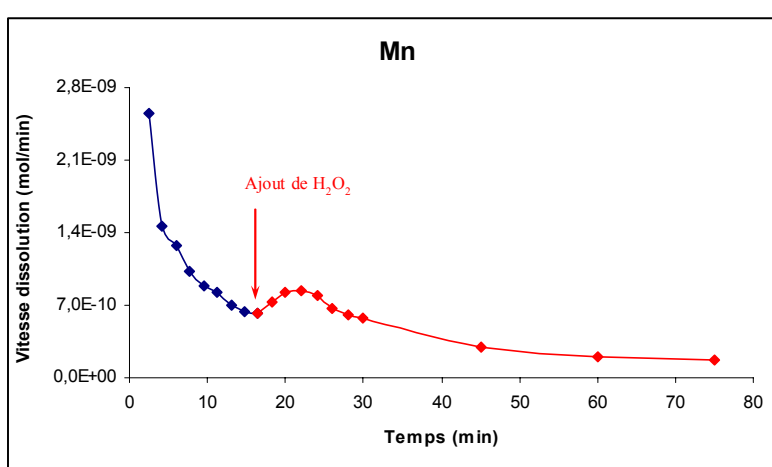


Figure IV-6 : Vitesse de dissolution du manganèse du sol du Niger sous irradiation sans (partie bleue) puis en présence de peroxyde d'hydrogène (partie rouge)

La figure IV-7, à l'instar de la figure IV-3 pour le fer, compare les vitesses de dissolution du manganèse en présence de H₂O₂ avec alternance d'irradiation et d'obscurité, avec d'une part, les vitesses obtenues dans les conditions de référence et, d'autre part, avec les vitesses obtenues sans H₂O₂ en présence d'irradiation. Cet effet positif de H₂O₂ sur la dissolution du manganèse apparaît donc quelles que soient les conditions d'irradiation. Deux enseignements ressortent de cette figure.

- 1- Quelle que soit la composition de la phase aqueuse, la dissolution du manganèse reste sensible à l'irradiation.
- 2- La présence de H₂O₂ semble favoriser la dissolution de Mn indépendamment des conditions d'irradiation.

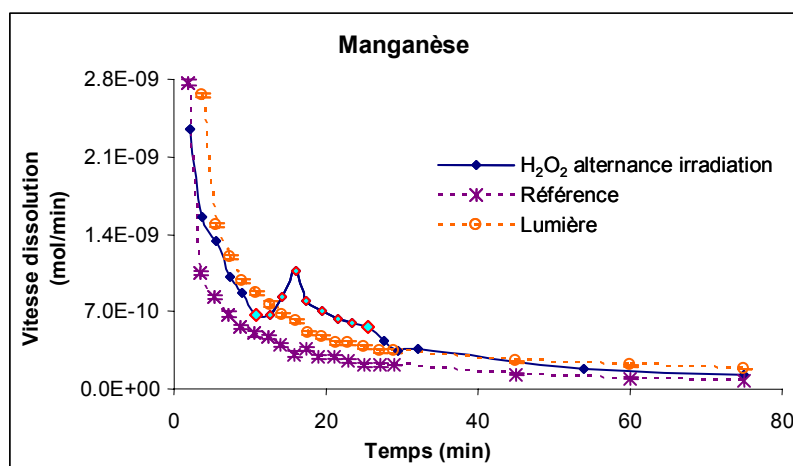


Figure IV-7: Comparaison des vitesses de dissolution du manganèse du Niger dans le cas de référence, en présence de lumière sans ajout de peroxyde et en présence de peroxyde sans irradiation (points bleus foncés) et avec irradiation (points bleus ciel encerclés en rouge).

Dans le but de déterminer dans quelle mesure la vitesse de dissolution est effectivement favorisée par la présence du peroxyde d'hydrogène, j'ai de nouveau comparé, les vitesses de dissolution pour plusieurs états d'altération du manganèse. Les résultats sont illustrés sur la figure IV-8 sous forme d'un histogramme en bâtons dont chacune des rangées latérales représente une expérience :

- La série rouge et orange représente ainsi l'expérience pour laquelle, en présence de H₂O₂ et de H₂SO₄, se sont succédées l'obscurité (orange) l'irradiation (rouge) et de nouveau l'obscurité (orange).
- La série jaune et verte représente l'expérience pour laquelle, sous irradiation continue, une solution composée de H₂SO₄ et de H₂O₂ (bâtons verts) a succédé après 15 minutes à une solution standard composée de H₂SO₄ (bâtons jaunes).
- La série bleue correspond à une dissolution sous irradiation continue, avec une phase aqueuse composée de H₂O₂ et de H₂SO₄.
- Enfin la série mauve correspond à la dissolution dans les conditions de référence telles qu'elles ont été décrites précédemment.

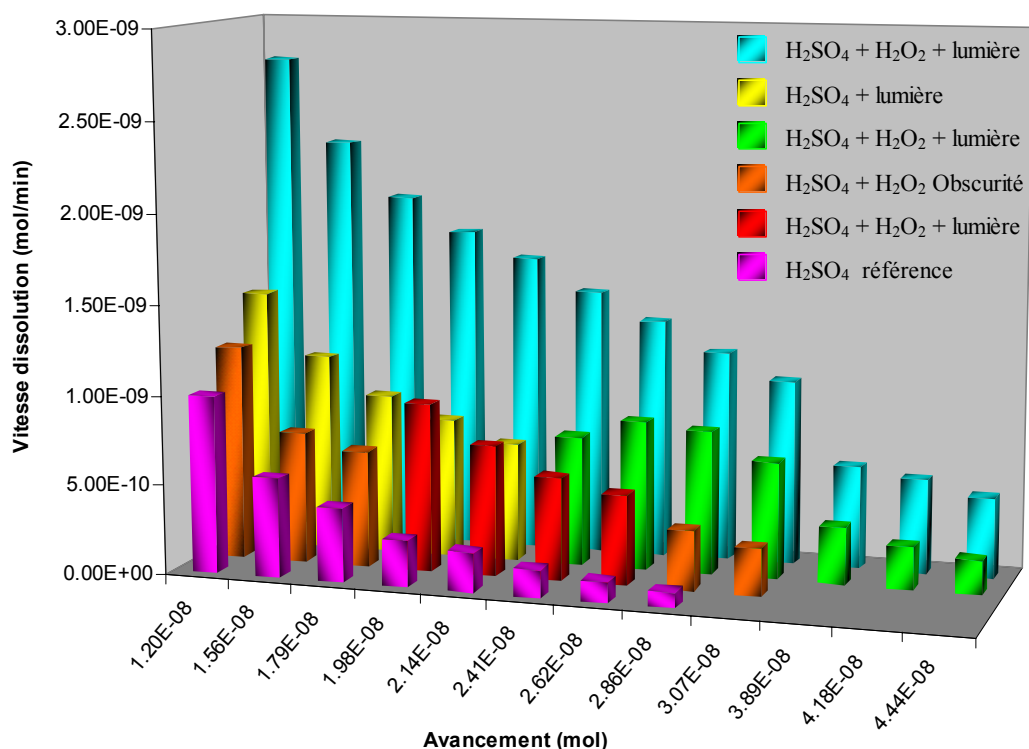
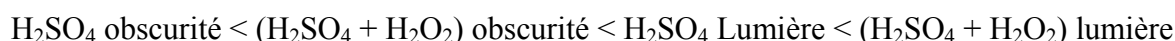


Figure IV-8 : Comparaison des vitesses de dissolution du manganèse du Niger en fonction de l'avancement de sa dissolution et pour différentes conditions opératoires.

Cette figure montre que pour un avancement identique la présence de peroxyde d'hydrogène favorise dans chacun des cas la dissolution du manganèse. A l'aide de ces expériences il est possible de définir pour un même avancement, un classement des différentes vitesses de dissolution en fonction des conditions expérimentales. Par exemple, pour un avancement égal à $1,2 \cdot 10^{-9}$ mol, les vitesses de dissolution dans un ordre croissant sont donc :



Contrairement au cas du fer, dans le cadre de la dissolution du manganèse, beaucoup moins de travaux concernant le rôle que peut jouer le peroxyde d'hydrogène sont disponibles. Parmi ces travaux, Weinstein-Lloyd et Schwartz, [1991] affirment que dans l'eau nuageuse et contrairement au fer, le manganèse (II) n'est pas réactif vis-à-vis de H_2O_2 et n'est donc pas réoxydé par ce dernier.

Une étude menée par Sunda et Huntsman [1994] sur la dissolution photoréductive d'oxydes de manganèse synthétiques dans l'eau de mer montre cependant que sous l'effet de l'irradiation solaire et en présence de H_2O_2 , la vitesse de dissolution des oxydes de manganèse s'accroît. La photodissolution de ces oxydes résultant alors principalement de leur réduction par H_2O_2 .

Spokes et Liss [1995] lors de leur étude de la spéciation des métaux dans l'eau de mer disent que contrairement au fer, le manganèse ne se réoxyde pas en présence d'oxygène et de peroxyde d'hydrogène. Pour Jacobsen et al., [1997], à de faibles pH (0-2), le manganèse (III) est réduit par le peroxyde d'hydrogène en manganèse (II). Les travaux recensés semblent indiquer que le peroxyde d'hydrogène joue un rôle de réducteur pour le manganèse, manganèse qui est, comme le fer, plus soluble sous sa forme réduite.

La dissolution du manganèse, contrairement à celle du fer, répond très favorablement à la présence de H₂O₂ et cet effet est d'autant plus important lorsque l'irradiation est présente. Il semble que ces deux paramètres agissent sur la dissolution en réduisant le manganèse sous une forme plus soluble. Cependant devant le peu de données issues de la littérature concernant les réactions de surface et sans la réalisation d'expériences complémentaires il est difficile de conclure sur le processus responsable de cet accroissement de la dissolution du manganèse. La principale curiosité de ce résultat vient des réponses antagonistes qu'ont le fer et le manganèse vis-à-vis de ce composé.

IV.3. Impact de la photochimie et Flux de radicaux

Pour pouvoir quantifier l'effet de la photochimie sur la dissolution en présence de radicaux, nous avons cherché, par l'intermédiaire du modèle, quelles étaient les réactions qui gouvernaient les flux d'espèces radicalaires. Rappelons une nouvelle fois que ce modèle n'est valable que pour des réactions se déroulant en phase aqueuse homogène et que les résultats ne sont donc, à priori, pas exactement transposables aux réactions hétérogènes ayant lieu à l'interface lors de la dissolution. Néanmoins ces données nous permettent d'entrevoir certaines réactions prépondérantes pour la production et l'élimination des radicaux. Les tableau IV-2 et IV-3 donnent respectivement les conditions d'entrée fournies au modèle et les vitesses de chacune de ces réactions. Dans le tableau IV-2, les concentrations en métaux correspondent aux concentrations déterminées lors du premier prélèvement expérimental.

Espèce	Concentration (M)	Espèce	Concentration (M)
H ₂ O ₂	5.0E-05	Fe ²⁺	2.0E-08
HO ₂	1.0E-15	Fe ³⁺	2.0E-08
O ₂ ⁻	1.0E-15	MnII	1.50E-07
OH	1.0E-13	MnIII	0
H ⁺	1.99E-05	CuII	3.00E-09
OH ⁻	5.01E-10	CuI	0

Tableau IV-2: Concentrations des différentes espèces fournies en entrée du modèle cinétique.

N°	Réactions du modèle		Constantes cinétiques (k en L.mol ⁻¹ .s ⁻¹ , J en s ⁻¹)	Vitesses de réaction après 5 minutes (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
<i>Réactions HOx</i>				
1	hv + H ₂ O ₂	→ 2 OH	J=1.3E-04*	5.58E-09
2	HO ₂ + OH	→ O ₂ + H ₂ O	k=5.9E+09	8.03E-11
3	O ₂ ⁻ + OH	→ O ₂ + OH ⁻	k=8.4E+09	1.21E-10
4	H ₂ O ₂ + OH	→ HO ₂ + H ₂ O	k=2.2E+07	1.62E-08
5	HO ₂ + HO ₂	→ H ₂ O ₂ + O ₂	k=6.5E+05	4.22E-13
6	HO ₂ + O ₂ ⁻ + H ₂ O	→ H ₂ O ₂ + O ₂ + OH ⁻	k=8.4E+07	5.70E-11
7	H ₂ O ₂ + HO ₂	→ OH + H ₂ O + O ₂	k=5.0E-01	1.73E-14
8	H ₂ O ₂ + O ₂ ⁻	→ OH + OH ⁻ + O ₂	k=1.3E-01	4.71E-15
<i>Chimie des métaux de transition</i>				
9	OH + Mn ²⁺	→ Mn ³⁺ + OH ⁻	k=2.8E+07	6.55E-11
10	HO ₂ + Mn ²⁺ + H ₂ O	→ Mn ³⁺ + H ₂ O ₂ + OH ⁻	k=4.6E+06	5.15E-10
11	O ₂ ⁻ + Mn ²⁺ + 2 H ₂ O	→ Mn ³⁺ + H ₂ O ₂ + 2 OH ⁻	k=9.2E+07	1.08E-08
12	HO ₂ + Mn ³⁺	→ Mn ²⁺ + O ₂ + H ⁺	k=1.3E+04	1.17E-13
13	O ₂ ⁻ + Mn ³⁺	→ Mn ²⁺ + O ₂	k=1.3E+08	1.22E-09
14	H ₂ O ₂ + Mn ³⁺	→ Mn ²⁺ + HO ₂ + H ⁺	k=2.1E+04	1.02E-08
15	HO ₂ + Fe ³⁺	→ Fe ²⁺ + H ⁺ + O ₂	k=1.3E+04	7.66E-17
16	HO ₂ + Fe(OH) ²⁺	→ Fe ²⁺ + H ⁺ + O ₂	k=2.0E+04	5.53E-14
17	O ₂ ⁻ + Fe ³⁺	→ Fe ²⁺ + O ₂	k=1.3E+08	9.50E-13
18	O ₂ ⁻ + Fe(OH) ²⁺	→ Fe ²⁺ + O ₂ + OH ⁻	k=1.5E+08	4.35E-10
19	hv + Fe ³⁺ (+H ₂ O)	→ Fe ²⁺ + OH + H ⁺	J=6.4E-07	4.82E-18
20	hv + Fe(OH) ²⁺	→ Fe ²⁺ + OH + OH ⁻	J=3.9E-04	1.34E-12
21	HO ₂ + Fe ²⁺	→ Fe(OH) ²⁺ + H ₂ O ₂	k=8.7E+05	2.57E-11
22	O ₂ ⁻ + Fe ²⁺	→ Fe(OH) ²⁺ + H ₂ O ₂	k=7.9E+06	2.43E-10
23	OH + Fe ²⁺	→ Fe(OH) ²⁺	k=2.5E+08	1.57E-10
24	Fe ²⁺ + Mn ³⁺	→ Fe(OH) ²⁺ + Mn ²⁺ + H ⁺	k=1.3 E+04	5.59E-12
25	H ₂ O ₂ + Fe(OH) ⁺	→ Fe(OH) ²⁺ + OH + H ₂ O	k=9.2E+05	2.29E-11
26	Fe ³⁺ + Cu ⁺	→ Fe ²⁺ + Cu ²⁺	k=1.0E+07	3.40E-14
27	Fe(OH) ²⁺ + Cu ⁺	→ Fe ²⁺ + Cu ²⁺ + OH ⁻	k=1.0E+07	1.56E-11
28	OH + Cu ⁺	→ Cu ²⁺ + OH ⁻	k=2.5E+08	1.94E-12
29	HO ₂ + Cu ⁺ (+H ₂ O)	→ Cu ²⁺ + H ₂ O ₂ + OH ⁻	k=1.3E+09	4.59E-10
30	O ₂ ⁻ + Cu ²⁺	→ O ₂ + Cu ⁺	k=4.2E+09	8.90E-09
31	O ₂ ⁻ + Cu ⁺	→ Cu ²⁺ + H ₂ O ₂	k=8.4E+09	3.21E-09
32	H ₂ O ₂ + Cu ⁺	→ Cu ²⁺ + OH + OH ⁻	k=2.8E+05	5.39E-09
33	Mn ³⁺ + Cu ⁺	→ Cu ²⁺ + Mn ²⁺	k=1.3E+04	6.92E-14
34	HO ₂ + Cu ²⁺	→ Cu ⁺ + O ₂ + H ⁺	k=8.4E+07	1.72E-10

Tableau IV-3: Vitesses de réactions après 5 minutes fournies par le modèle. Les constantes cinétiques sont issues de Walcek et al., 1997, sauf * issue de ce travail.

Au travers de ce dernier tableau les données du modèle permettent de constater que dans nos conditions opératoires, essentiellement 7 réactions (en prenant la vitesse la plus rapide comme référence et en choisissant un facteur 10 comme critère de prépondérance) régulent les flux de radicaux en solution. Il s'agit des réactions 1, 4, 11, 14, 30, 31 et 32. Ces réactions montrent que, même si la production photochimique de radicaux est importante (Réaction 1), il n'en reste pas moins que les flux sont également contrôlés par les réactions faisant intervenir les espèces métalliques (Réaction 11, 14 et 30). L'augmentation de la vitesse de dissolution de Fe et Mn observée expérimentalement lors de l'irradiation peut donc être liée à la production

photochimique de radicaux mais peut également être la conséquence de l'augmentation de la concentration des métaux en solution observée au chapitre III.

Dans ces conditions, il est très difficile de décorrélérer l'impact de la photochimie de celui des métaux sur la production de radicaux et par extension il devient très difficile d'attribuer et de quantifier avec certitude un quelconque effet photochimique sur la dissolution.

Pour s'affranchir de cet inconvénient, il serait intéressant, lors de futures investigations, de tamponner la solution en radicaux en introduisant une solution de peroxyde d'hydrogène beaucoup plus concentrée accompagnée de réducteurs en solution susceptibles de réguler la concentration en radicaux de manière indépendante des métaux. De cette manière, la vitesse des réactions faisant réagir les espèces métalliques deviendra minoritaire et le principal flux radicalaire proviendra de la photodissociation de H_2O_2 (Réaction 1) et de sa réaction avec OH (Réaction 4).

IV.4. Conclusion

La principale curiosité de ce chapitre vient de l'effet antagoniste de la présence du peroxyde d'hydrogène sur la dissolution du fer et du manganèse. Bien que les expériences n'aient pas été dupliquées et n'aient été menées que pour un seul type de sol, il semble cependant que cet antagonisme soit lié à la spéciation chimique de ces métaux. Le fer subirait une oxydation qui serait en compétition avec son détachement à l'interface particule/phase aqueuse, alors que le manganèse serait pour sa part, réduit en une forme plus soluble facilitant son départ en solution. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Desboeufs (1997) qui lors d'une dissolution de loess du Cap-Vert avait constaté que la vitesse de dissolution du manganèse était favorisée en présence de H_2O_2 alors que celle du fer était inhibée pour une concentration en H_2O_2 supérieure à $10\mu M$.

En ce qui concerne la photochimie en présence de H_2O_2 , les expériences montrent que la dissolution des deux métaux est une nouvelle fois amplifiée. Cependant, comme l'ont montré les résultats du modèle, il est impossible d'affirmer que cet effet est uniquement la conséquence de la photodissociation de H_2O_2 .

Conclusion Générale et Perspectives

Pour certaines régions océaniques profondes très éloignées des côtes, les précipitations constituent une part importante de leur source d'éléments nutritifs. A ce titre, la composition chimique des eaux nuageuses ainsi que la compréhension des processus qui la déterminent revêtent un caractère particulièrement important. Par ailleurs, les nuages, de part leur position dans l'atmosphère, sont soumis à un flux conséquent de photons susceptibles d'influer sur les processus qui déterminent la composition chimique de la goutte d'eau nuageuse.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail était de mettre en évidence et de caractériser le rôle que joue la photochimie lors de la dissolution de particules minérales qui se trouvent incorporées dans les gouttes d'eau nuageuse.

Pour mener à bien ce travail, il a fallu dans un premier temps concevoir et valider un réacteur capable de simuler au mieux les conditions rencontrées dans la goutte d'eau nuageuse. En outre, cette cellule devant permettre une étude photochimique de la dissolution, il était nécessaire qu'elle puisse accueillir une source de lumière. Les faibles concentrations rencontrées dans la phase aqueuse atmosphérique qui sont de l'ordre du nanomolaire ont par ailleurs nécessité de travailler dans des conditions ultra propres. Cette étude de la dissolution a donc été réalisée en salle blanche de chimie, sous une hotte à flux laminaire, avec un matériel ayant suivi un protocole de nettoyage extrêmement strict. Les expériences ont été réalisées sur différents types de particules d'origine minérale désertiques représentatives de la composition des aérosols atmosphériques, particules pour lesquelles j'ai sélectionné la fraction granulométrique aérosolisable inférieure à 20 μ m.

Les expériences ont été réalisées selon deux axes principaux :

- Un premier axe visant à cerner *l'impact direct* de l'irradiation sur les processus de dissolution en surface de la particule. Dans ce cas cela revient à négliger l'impact de la photochimie sur la phase aqueuse.

- Un second axe qui consiste cette fois à envisager *un impact indirect* de la photochimie sur la dissolution. Dans ce cas la photochimie agit sur la phase aqueuse en produisant des espèces très réactives (des radicaux par exemple), espèces qui vont ensuite influencer la dissolution de la particule.

Concernant l'effet direct de l'irradiation, les expériences ont montré qu'il se manifestait par une augmentation de la vitesse de dissolution et de la solubilité cinétique mais que seuls deux

métaux de transition, le manganèse et/ou le fer, étaient affectés par ce phénomène. Par ailleurs, cet effet n'est visible que sur deux des quatre types de particules crustales étudiés, à savoir les loess du Cap-Vert et les particules du Niger. Dans le cas des loess du Cap-Vert, l'augmentation de la vitesse de dissolution du manganèse due à l'irradiation atteint un facteur légèrement supérieur à 6. Concernant les particules du Niger l'augmentation constatée de la vitesse de dissolution du manganèse et du fer atteint respectivement pour chacun de ces deux métaux de transition, un facteur 1,5 et 3. L'origine et donc la composition minéralogique de l'aérosol jouent donc un rôle prépondérant dans l'intensité de cette augmentation.

En ce qui concerne le mode d'action de la photochimie, cette étude a permis tout d'abord de montrer que la réponse de la dissolution à l'irradiation était instantanée. Par ailleurs, le temps nécessaire pour que la vitesse de dissolution lorsque l'irradiation survient en cours d'expérience atteigne sa valeur maximale qui correspond à la vitesse de dissolution obtenue lors de l'irradiation continue, n'excède jamais 15 minutes (pour le manganèse du Cap-Vert). En outre, les études de solubilité cinétique ont permis de montrer que cet effet de l'irradiation sur la dissolution est d'autant plus important que la solubilité cinétique du métal dans l'obscurité est faible. Ainsi la solubilité cinétique du fer dans l'obscurité est quatre fois plus faible dans le sol du Niger que dans les loess du Cap-Vert ou dans le sol de Chine et l'effet de l'irradiation constaté sur la dissolution de Fe dans le sol du Niger est trois fois plus fort que dans les deux autres types de particules. Il en va de même pour le manganèse qui est 4,5 à 5,5 fois moins soluble dans l'obscurité dans les loess du Cap-Vert, loess pour lesquels l'effet de l'irradiation sur la dissolution de Mn est 4 à 6 fois supérieur aux deux autres types de particules.

A partir de ces résultats obtenus sur les solubilités cinétiques, je suis arrivé à la conclusion que les métaux observés dans la phase dissoute se trouvaient dans l'aérosol sous deux formes distinctes:

- Une première forme *très soluble dans l'obscurité* qui ne nécessite pas la présence de lumière pour se dissoudre. Les métaux pouvant dans ce cas se trouver ou bien sous une forme oxydée amorphe ou bien sous une forme réduite.

- Une seconde forme qui n'est rendue *soluble qu'en présence de lumière*. Cette forme correspondrait alors aux oxydes métalliques.

L'étude de la solubilité cinétique a également permis de montrer que la dissolution de la fraction soluble dans l'obscurité ne modifiait pas la dissolution de la fraction rendue soluble par l'irradiation.

Sachant par ailleurs que la solubilité est plus importante lorsque le métal de transition se trouve sous un degré d'oxydation plus faible, ces résultats permettent d'envisager que sous l'effet de la lumière se produit un processus de dissolution réductive photochimiquement induit. Il est donc possible d'envisager dans ces conditions, que l'effet direct de l'irradiation favorisant la dissolution soit un processus de réduction du métal.

En ce qui concerne l'étude des processus de dissolution, l'interprétation cinétique des résultats par un modèle simple, qui a consisté à attribuer à la dissolution de chaque phase une cinétique d'ordre 1, a permis de montrer que la dissolution du manganèse provenant du sol du Niger pouvait être décomposée en deux cinétiques distinctes. Chacune d'entre elles possédant une constante de vitesse qui lui est propre, que ce soit dans l'obscurité, avec des constantes qui valent respectivement pour les deux cinétiques $8,4 \cdot 10^{-2}$ et $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ou que ce soit en présence d'irradiation avec des constantes qui valent cette fois $8,4 \cdot 10^{-2}$ et $0,9 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

La principale conclusion de cette interprétation cinétique quant à l'effet de l'irradiation est que l'augmentation des vitesses observée en présence de lumière n'est pas due à une augmentation des constantes de vitesses. En partant de l'hypothèse que la dissolution de chacune des phases suit sa propre cinétique et possède donc sa propre constante de vitesse, ce résultat signifie que l'irradiation n'entraîne pas le passage en solution de nouvelles phases.

En revanche on assiste sous l'effet de la lumière à une augmentation de la quantité de matière potentiellement soluble probablement formée par la réduction du fer et du manganèse en surface de la particule, cette quantité étant environ doublée dans le cas du manganèse contenu dans le sol du Niger. Ainsi cette quantité potentiellement soluble qui représente respectivement 4% et 4,7% pour chacune des deux cinétiques dans l'obscurité atteint en présence d'irradiation des valeurs respectivement de 7,3% et 11,2% pour l'une et l'autre de ces deux cinétiques

L'ensemble de ces résultats enrichissant les données bibliographiques préexistantes sur le sujet, semble donc confirmer que l'action directe de la photochimie sur la dissolution des métaux dans les particules désertiques consiste en une réduction du métal en surface, augmentant ainsi sa quantité soluble.

Concernant le second axe de ce travail et l'impact des radicaux produits photochimiquement il est difficile de conclure sur les possibles effets de l'irradiation. Cependant certains résultats méritent néanmoins d'être soulignés. Le premier d'entre eux concerne l'antagonisme des réponses des vitesses de dissolution du fer et du manganèse à la présence de H_2O_2 . La dissolution du fer est inhibée alors que dans le même temps celle du manganèse est accentuée. Une fois encore, l'explication probable de ce phénomène se situe à la surface de la particule avec dans le cas du fer une compétition entre le départ du métal réduit et sa réoxydation par

H₂O₂. Dans le cas du manganèse au contraire, le peroxyde d'hydrogène agit comme un réducteur et transforme donc ce métal sous une forme plus soluble accentuant ainsi sa dissolution. Pour tirer des conclusions formelles au sujet de l'impact de la photochimie, l'utilisation d'un modèle numérique de chimie en phase aqueuse a montré que dans nos conditions, la présence de métaux venait concurrencer la formation photochimique de radicaux et ne permettait pas d'attribuer clairement un effet à l'irradiation. En effet, en présence d'irradiation deux phénomènes se produisent simultanément : La photolyse de H₂O₂ et l'augmentation de la concentration en métaux en solution résultant de la réduction photochimique détaillée auparavant. Les réactions des métaux avec H₂O₂ ou avec des radicaux n'étant pas négligeables, il est donc très difficile de conclure quant à l'impact de la production radicalaire photochimique sur la dissolution.

Concernant maintenant les perspectives à ce travail, elles sont de deux sortes :

- Des *perspectives immédiates* à engager très rapidement pour confirmer certaines hypothèses soulevées par ce travail.
- Des *perspectives applicatives* qui concernent plus particulièrement les débouchés de ce travail

Pour ce qui est des *perspectives immédiates*, nous avons vu que les résultats tirés de cette étude nécessitent pour certains d'entre eux de plus amples investigations. A ce titre dans le but de mieux caractériser l'impact de la photochimie sur la forme redox des métaux au cours des processus de dissolution, il est important de se livrer à un suivi de leur spéciation chimique, méthode aujourd'hui opérationnelle au sein de l'équipe. Ces expériences permettront notamment de confirmer ou non que c'est lorsqu'ils sont sous leur forme réduite que les métaux de transition, et plus spécifiquement le fer, sont les plus solubles. Pour conclure rapidement sur le rôle de la spéciation chimique des métaux sur leur dissolution, il sera également nécessaire de réaliser des expériences de dissolution sur des phases minéralogiques pures, comportant par exemple exclusivement du fer (II) ou du fer (III) de manière à mettre en évidence ou bien une oxydation ou bien une réduction du métal.

Une fois que le processus photochimique sera clairement établi dans des conditions "simples" il sera ensuite intéressant de complexifier le système pour se rapprocher un peu plus des conditions rencontrées dans la phase aqueuse atmosphérique. Il faut ainsi envisager de travailler avec des espèces organiques et/ou photosensibilisantes présentes en phase aqueuse atmosphérique, comme l'oxalate par exemple, qui se retrouve très souvent utilisée dans les travaux recensés dans la littérature.

De plus, comme nous l'avons suggéré au cours du chapitre IV, pour établir le rôle de la production radicalaire photochimique sur la dissolution, il serait intéressant de réaliser de nouvelles expériences en utilisant une concentration en peroxyde d'hydrogène beaucoup plus concentrée de manière à rendre négligeable le flux de radicaux contrôlé par les métaux. Une fois la production radicalaire gouvernée par la photolyse de H_2O_2 , dans le but de quantifier l'impact de ces espèces radicalaires, il serait intéressant de pouvoir contrôler ce flux en ajoutant des espèces "consommatrices" de radicaux telles que le méthanol par exemple.

En ce qui concerne maintenant *les applications* de ce travail, elles peuvent s'organiser selon deux grandes orientations :

Une première orientation concerne l'impact des retombées atmosphériques sur la biodisponibilité des éléments nutritifs et notamment des métaux de transition à la surface des océans. Dans cette optique, ce travail peut être utile à l'avancement du programme international SOLAS qui a pour objet l'étude des interactions qui se déroulent entre la partie inférieure de l'atmosphère et la surface des océans. Dans ce cadre, les résultats obtenus permettent d'envisager une paramétrisation de la biodisponibilité des métaux apportés par les flux atmosphériques aux océans.

Pour poursuivre dans cette optique océanique, il serait également possible d'entreprendre une simulation des réactions de dissolution photochimique qui se déroulent à la surface des océans en introduisant dans le réacteur une phase aqueuse marine. De cette manière il deviendrait envisageable de comparer l'apport en nutriments provenant du dépôt humide et celui provenant du dépôt sec de particules en surface des océans.

La seconde orientation revêt un caractère purement atmosphérique.

La compréhension de la chimie aqueuse atmosphérique fait aujourd'hui l'objet de nombreux travaux, dont certains essayent, via des modèles numériques de simuler les différentes réactions qui s'y déroulent. Ce travail, et notamment les conclusions quant à l'effet de l'irradiation sur les quantités potentiellement solubles et non sur les constantes cinétiques, permet d'envisager maintenant pour ces modèles une paramétrisation de l'effet de la lumière sur la dissolution.

Toujours concernant la chimie aqueuse atmosphérique, ce travail permettra notamment de mieux documenter le rôle de la dissolution de ces métaux de transition sur la chimie aqueuse atmosphérique. Dans cette optique et pour compléter cette étude il sera nécessaire de rajouter en plus du fer et du manganèse, le cuivre qui n'a pas été étudié dans ce travail et qui fait partie des principaux intervenants dans les réactions de chimie aqueuse.

Références bibliographiques

- Abrahamson, H.B., Rezvani, A.B., and Brushmiller, J.G., Photochemical and spectroscopic studies of complexes, of iron(III) with citric acid and other carboxylic acids, *Inorganica Chimica Acta*, 226 (1-2), 117-127, 1994.
- Almer, B., Dickson, W., Ekström, C., and Hörnström, E., *Sulfur pollution and the aquatic environment*, Wiley & Sons, New York, 1978.
- Al-Momani, I.F., Daradkeh, A.S., Haj-Hussein, A.T., Yousef, Y.A., Jaradat, Q.M., and Momani, K.A., Trace elements in daily collected aerosols in Al-Hashimya, central Jordan, *Atmospheric Research*, 73 (1-2), 87-100, 2005.
- Anderson, J.R., Buseck, P.R., Patterson, T.L., and Arimoto, R., Characterization of the Bermuda tropospheric aerosol by combined individual-particle and bulk-aerosol analysis, *Atmospheric Environment*, 30 (2), 319-338, 1996.
- Andreae, M.O., Charlson, R.J., Bruynseels, F., Storms, H., Van Grieken, R., and Maenhaut, W., Internal mixture of Sea Salt, Silicates, and Excess Sulfate in marine aerosols, *Science*, 32, 1620-1623, 1986.
- Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., and Hargrave, K.R., Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I - The ferrous ion reaction., *Trans. Faraday Soc.*, 47, 462-450, 1951a.
- Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., and Hargrave, K.R., Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II - The ferric ion reaction., *Trans. Faraday Soc.*, 47, 591-616, 1951b.
- Barber, R.T., and Chavez, F.P., Regulation of primary productivity rate in the equatorial Pacific, *Limnol. Oceanogr.*, 36, 1803-1815, 1991.
- Beamish, R.J., Acidification of lakes in Canada by acid precipitation and the resulting effect on fishes, *Water, Air, & Soil Pollution*, 6 (2-4), 501-514, 1976.
- Beamish, R.J., Lockart, W.L., Van Loon, J.C., and Harvey, H.H., Long-term acidification of a lake and resulting effects on fishes, *Ambio.*, 4 NO.2, 98-102, 1975.
- Biielders, C.L., Rajot, J.L., and Amadou, M., Transport of soil and nutrients by wind in bush fallow land and traditionally-managed cultivated fields in the Sahel, *Geoderma*, 109, 19-39, 2002.
- Biielders, C.L., Rajot, J.L., and Michels, K., L'érosion éolienne dans le Sahel nigérien : Influence des pratiques culturales actuelles et méthode de lutte., *Sécheresse*, 15 (1), 19-32, 2004.
- Biscaye, P.E., Grousset, F.E., Revel, M., Van der Gaast, S., Zielinski, G.A., Vaars, A., and Kukla, G., Asian provenance of glacial dust (stage 2) in the Greenland Ice Sheet Project 2 Ice Core, Summit, Greenland, *J. Geophys. Res.*, 102, 26765-26781, 1997.
- Bonnet, S., and Guieu, C., Dissolution of atmospheric iron in seawater, *Geophys. Res. Letters*, 31 (L03303), doi:10.1029/2003GL018423, 2004.
- Borer, P.M., Sulzberger, B., Reichard, P., and Kraemer, S.M., Effect of siderophores on the light-induced dissolution of colloidal iron(III) (hydr)oxides, *Mar. Chem.*, 93, 179-193, 2005.
- Boutron, C.F., A clean laboratory for ultralow concentration heavy metal analysis, *Fresenius J Anal Chem*, 337, 482-491, 1990.
- Brandt, C., and Van Eldik, R., Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur(IV) oxides. Atmospheric-relevant processes and mechanisms, *Chem. Rev.*, 95, 119-190, 1995.

- Brydges, T., Hall, P.J., and Orié, L., La santé et le dépérissement des forêts, Réseau d'évaluation et de surveillance écologiques Canadien, Muskoka, 2000.
- Byrne R.H., a.K.D.R., A potentiometric study of ferric ion complexes in synthetic media and seawater, *Marine Chemistry*, 4, 275-287, 1976.
- Byrne R.H., a.K.D.R., Solubility of hydrous ferric oxide and iron speciation in seawater, *Marine Chemistry*, 4, 255-274, 1976.
- Calvert, J., A., L., Kok, Walega, Lind, and Cantrell, Chemical mechanism of acid generation in the troposphere, *Nature(London)*, 317, 27-35, 1985.
- Calvert, J.G., SO₂,NO, NO₂ Oxydation Mechanisms: Atmospheric Considerations, *Butterworth*, 1984.
- Caquineau, S., Les sources des aérosols sahariens transportés au dessus de l'Atlantique tropical Nord : localisation et caractéristiques minéralogiques, Thèse thesis, Université Paris 12 Val-de-Marne, Créteil, 1997.
- Chameides, W.L., The photochemistry of a remote marine stratiform cloud, *Journal of Geophysical Research*, 89, 4739-4755, 1984.
- Chang, S.C., and Jackson, M.L., Fractionation of soil P, *Soil Sci*, 84, 133-144, 1957.
- Chester, R., Elderfield, H., Griffin, J.J., and Johnson, L.R.a.P., R. C., Eolian dust along the eastern margins of the Atlantic ocean., *Marine Geology*, 24, 201-217, 1972.
- Chester, R., Murphy, K.J.T., Lin, F.J., Berry, A.S., Bradshaw, G.A., and Corcoran, P.A., 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, 1993.
- Chester, R., Nimmo, M., Fones, G.R., Keyse, S., and Zhang, Z., Trace metal chemistry of particulate aerosols from UK mainland coastal rim of the NE Irish sea, *Atmos. Environ.*, 34, 949-958, 2000.
- Chester, R., Nimmo, M., and Preston, M.R., The trace metal chemistry of atmospheric dry deposition samples collected at Cap Ferrat: a coastal site in the Western Mediterranean, *Marine Chemistry*, 68 (1-2), 15-30, 1999.
- Chou, L., and Wollast, R., Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 48, 2205-2217, 1984.
- Coale, K.H., The effects of iron, manganese, copper and zinc on primary production and biomass in plankton of the subarctic Pacific, *Limnol. Oceanogr.*, 36, 1851-1864, 1991.
- Cohen, S., Chang, S.G., Markowitz, S.S., and Novakov, T., Role of fly ash in catalytic oxidation of S(IV) slurries, *Environ. Sci. Technol.*, 15, 1498-1502, 1981.
- Colin, J.L., Jaffrezo, J.L., and Gros, J.M., Solubility of major species in precipitation: Factors of variation, *Atmos. Environ.*, 24A, 537-544, 1990.
- Cornell, R.M., and Schindler, P.W., Photochemical dissolution of goethite in acid/oxalate solution, *Clays clay minerals*, 35, 347-352, 1987.
- Coudé-Gaussen, G., Les poussières sahariennes et leur contribution aux sédimentations désertiques et péri-désertiques, Thèse Etat Sci. thesis, Univ. P.-et-M.-Curie, Paris, 1989.
- Coudé-Gaussen, G., *Les poussières sahariennes*, 485 pp., Eurotext, Paris, 1991.

- Coudé-Gaussen, G., and Blanc, P., Présence de grains éolisés de palygorskite dans les poussières actuelles et les sédiments récents d'origine désertique, *Bull. Soc. Geol. France*, 8, 571-579, 1985.
- Coudé-Gaussen, G., Rognon, P., and M., L.C., Incorporation progressive de poussières Sahariennes aux limons des îles orientales du Cap Vert, *C.R. Acad. Sci. Paris*, t.319, 1343-1349, 1994.
- Cunningham, K.M., Goldberg, M.C., and Weiner, E.R., The aqueous photolysis of ethylene glycol adsorbed on goethite, *Photochem. Photobiol.*, 41, 409-416, 1985.
- Cyrus, J., Stolzel, M., Heinrich, J., Kreyling, W.G., Menzel, N., Wittmaack, K., Tuch, T., and Wichmann, H.-E., Elemental composition and sources of fine and ultrafine ambient particles in Erfurt, Germany, *The Science of The Total Environment*, 305 (1-3), 143-156, 2003.
- De Baar, H.J.W., de Jong, Jeroen T. M., Nolting, Rob F., Timmermans, Klaas R., v.L., Maria A., Bathmann, U., Rutgers van der Loeff, and Michiel, a.S., Juri., Low dissolved Fe and the absence of diatom blooms in remote Pacific waters of the Southern Ocean., *Marine Chemistry*, 66, 1-34, 1999.
- Deguillaume, L., Lerich, M., Desboeufs, K.V., Mailhot, G., George, C., and Chaumerliac, N., Transition metals in atmospheric liquid phases: Sources, reactivity, and sensitive parameters, *Chem. Rev.*, 105, 3388-3431, 2005.
- Desboeufs, K., Contribution à l'étude des processus d'altération de l'aérosol dans les nuages, Rapport de DEA, Université Paris 12, 1997.
- Desboeufs, K., Processus de dissolution des aérosols atmosphériques au sein des gouttes d'eau nuageuses, Rapport de thèse, Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, Université Paris 7, 2001.
- Desboeufs, K., and Losno, R., How metals leaching influence aqueous atmospheric chemistry?, in *CMD-APP EUROTRAC II workshop*, pp. APP 2, Karlsruhe, 1998.
- Desboeufs, K., Losno, R., Vimeux, F., and Cholbi, S., pH dependent dissolution of wind transported Saharan dust, *J. Geophys. Res.*, 104, 21287-21299, 1999.
- Desboeufs, K.V., Losno, R., and Colin, J.L., Atmospheric particles dissolution process in the cloud droplets, *J. Aerosol Science*, 32 (Supplement 1), S273-S274, 2001.
- Desboeufs, K.V., Losno, R., and Colin, J.L., Factors influencing aerosol solubility during cloud processes, *Atmos. Environ.*, 35, 3529-3537, 2001.
- Desboeufs, K.V., Losno, R., and Colin, J.L., Figures of merit of pneumatic and ultrasonic sample introduction systems in inductively coupled plasma-multichannel-based emission spectrometry in an ultra-clean environment, *Analytical And Bioanalytical Chemistry*, 375 (4), 567-573, 2003.
- Desboeufs, K.V., Sofikitis, A., Losno, R., Colin, J.L., and Auset, P., Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter, *Chemosphere*, *In Press, Corrected Proof*, 2004.
- Dos Santos Afonso, M., and Di Risio, C.D.U., Model for dissolution of irradiated metal oxides: reactivity and structure, *Radiation Physics and Chemistry*, 58 (3), 261-265, 2000.
- Dos Santos Afonso, M., Morando, P.J., Blesa, M.A., Banwart, S., and Stumm, W., The reductive dissolution of iron oxides by ascorbate: The role of carboxylate anions in accelerating reductive dissolution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 138 (1), 74-82, 1990.

- Duce, R.A., and al., e., The atmospheric input of trace species to the world ocean, *Global Biochem. Cycles*, 5, 193-259, 1991.
- Duce, R.A., and Tindale, N.W., Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean, *Limnol. Oceanogr.*, 36 (8), 1715-1726, 1991.
- Ebert, P., and Baechmann, K., Solubility of lead in precipitation as a function of raindrop size, *Atmos. Environ.*, 32 (4), 767-771, 1998.
- Erel, Y., Pehkonen, S.O., and Hoffmann, M.R., Redox Chemistry of Iron in Fog and Stratus Clouds, *J. Geophys. Res.*, 98, 18,423-18,434, 1993.
- Faust, B.C., and Allen, J.M., Sunlight-initiated partial inhibition of the dissolved iron(III)-catalysed oxidation of S(IV) species by molecular oxygen in aqueous solution, *Atmos. Environ.*, 28, 745-748, 1994.
- Faust, B.C., and Hoffmann, M.R., Photoinduced reductive dissolution of $[\alpha]\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by bisulfite, *Environ. Sci. Technol.*, 20 (9), 943-948, 1986.
- Faust, B.C., and Hoigné, J., Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain., *Atmos. Environ.*, 24 A, 79-89, 1990.
- Fischer, M., and Warneck, P., Photodecomposition and Photooxidation of Hydrogen Sulfite in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem.*, 100 (37), 15111-15117, 1996.
- Flossman, A.I., Interaction of aerosol particles and clouds, *J. Atmos. Sci.*, 55, 879-887, 1998.
- Flynn, C.M.J., Hydrolysis of Inorganic Iron (III) Salts, *Chem. Rev.*, 84, 31-41, 1984.
- Freydier, R., Dupré, B., and Lacaux, J.P., Precipitation chemistry in intertropical Africa, *Atmos. Environ.*, 32, 749-765, 1998.
- Furrer, G., and Stumm, W., The coordination chemistry of the weathering: I. Dissolution kinetics of $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ and BeO, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 1847-1860, 1986.
- Gallard, H., Modélisation cinétique de la décomposition de H_2O_2 et de composés organiques en milieu aqueux dilué par les procédés d'oxydation $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(III)}$, Université De Poitiers, Poitiers, 1998.
- Gao, Y., and Anderson, J.R., Characteristics of Chinese aerosols determined by individual-particle analysis, *J. Geophys. Res.*, 106 (D16), 18,037-18,045, 2001.
- Gao, Y., Kaufman, Y.J., Tanré, D., Kolber, D., and Falkowski, P.G., Seasonal distribution of aeolian iron fluxes to the Global Ocean, *Gophys. Res. Letters*, 28 (1), 29-32, 2001.
- Gatz, D.F., Warner, B.K., and Chu, L.C., Solubility of metal ions in rainwater, in *Deposition both Wet and Dry*, edited by H. B.B., pp. 133-151, Ann Arbor Sciences, Ann Arbor, MI, 1984.
- Gieray, R., Wieser, P., Engelhardt, T., Swietlicki, E., Hansson, H.C., Mentes, B., Orsini, D., Martinsson, B., Svenningsson, B., Noone, K.J., and Heintzenberg, J., Phase partitioning of aerosol constituents in cloud based on single-particle and bulk analysis, *Atmos. Environ.*, 31 (16), 2491-2502, 1997.
- Götz, G., Meszaros, and Vali, Atmospheric particles and nuclei, *Akademia Kiado, Budapest*, 1991.
- Graedel, T.E., Mandich, M.L., and Weschler, C.J., Kinetic model studies of atmospheric droplet chemistry, 2. Homogeneous transition metal chemistry in raindrops, *J. Geophys. Res.*, 91, 5225-5221, 1986.

- Graedel, T.E., and Weschler, C.J., Chemistry within aqueous atmospheric aerosols and raindrops, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 19, 505-539, 1981.
- Graedel, T.E., Weschler, C.J., and Mandlich, M.L., Influence of transition metal complexes on atmospheric droplet acidity, *Nature*, 317, 240-242, 1985.
- Grauer, R., and Stumm, W., Die koordinationschemie oxidischer Grenzflächen und ihre Auswirkung auf die Auflösungskinetik oxidischer Festphasen in wässrigen Lösungen., *Colloid Polymer Sci.*, 260, 959-970, 1982.
- Greenland, D.J., Oades, J.M., and Sherwin, T.W., Electron-microscope observations of iron oxides in some red soils, *Journal of Soil Science*, 19, 123-126, 1968.
- Guerzoni, S., Molinaroli, E., Rossini, P., Rampazzo, G., Quarantotto, G., De Falco, G., and Cristini, S., Role of desert aerosol in metal fluxes in the Mediterranean area, *Chemosphere*, 39 (2), 229-246, 1999.
- Guieu, C., Chester, R., Nimmo, M., Martin, J.-M., Guerzoni, S., Nicolas, E., Mateu, J., and Keyse, S., Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the north-western Mediterranean, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 44 (3-4), 655-674, 1997.
- Guieu, C., and Thomas, A.J., Saharan aerosols: From the soil to the ocean, in *The impact of desert dust across the Mediterranean*, edited by S.Guerzoni.&R. Chester, pp. 207-216, Kluwer academic publishers, Netherlands, 1996.
- Gunz, D.W., and Hoffmann, M.R., Atmospheric chemistry of peroxides: A review, *Atmos. Environ.*, 24 A, 1601-1633, 1990.
- Hallberg, A., Noone, K.J., Ogren, J.A., Svenningsson, I.B., Flossman, A., Wiedensohler, A., Hansson, H.C., Heintzenberg, J., Anderson, T.L., Arends, B.G., and Maser, R., Phase partitioning of aerosol particles in clouds at Kleiner Feldberg, *J. Atmos. Chem.*, 19, 107-127, 1994.
- Hallberg, A., Ogren, J.A., Noone, K.J., Okada, K., Heintzenberg, J., and Svenningsson, I.B., The influence of aerosol particle composition on cloud droplet formation, *J. Atmos. Chem.*, 19, 153-171, 1994.
- Hang, J.L., Mahowald, N.M., Chen, Y., Siefert, R.L., Luo, C., Subramaniam, A., and Fung, I., Estimates of atmospheric-processed soluble iron from observations and a global mineral aerosol model: Biogeochemical implications, *J. Geophys. Res.*, 109, D17205, 2004.
- Hardwick, T.J., The rate constant of the reaction between ferrous ion and the hydrogen peroxide in acid solution, *Can. J. Chem.*, 25, 428-436, 1957.
- Heintzenberg, J., Condensed water aerosols, in *Atmospheric particles*, edited by R.M.H.R.V. Grieken, John Wiley & sons, 1998.
- Hering, J., and Stumm, W., Oxidative and reductive dissolution of minerals, *Mineral-Water Interface Geochemistry, Rev. Mineral. 23 Chap 11*, 427-465, 1990.
- Herut, B., Nimmo, M., Medway, A., Chester, R., and Krom, M.D., Dry atmospheric inputs of trace metals at the Mediterranean coast of Israel (SE Mediterranean): sources and fluxes, *Atmospheric Environment*, 35 (4), 803-813, 2001.
- Herut, B., Starinsky, A., Katz, A., and Rosenfeld, D., Relationship between the acidity and chemical composition of rainwater and climatological conditions along a transition zone between large deserts and Mediterranean climate, Israel, *Atmospheric Environment*, 34 (8), 1281-1292, 2000.

- Hlavay, J., Polyak, K., Molnar, A., and Meszaros, E., Determination of the distribution of elements as a function of particle size in aerosol samples by sequential leaching, *Analyst*, *123*, 859-863, 1998.
- Hoffmann, M.R., and Jacob, D.J., Kinetics and mechanism of the catalytic oxidation of dissolved sulfur dioxide in aqueous solution: an application to night time fog water chemistry, in *Acid Precipitation Series*, edited by C. J.G., pp. 101-172, Butterworth, Boston, 1984.
- Hoffmann, P., Dedik, A.N., Deutsch, F., Sinner, T., Weber, S., Eichler, R., Sterkel, S., Sastri, C.S., and Ortner, H.M., Solubility of single chemical compounds from an atmospheric aerosol in pure water, *Atmos. Environ.*, *31*, 2777-2785, 1997.
- Holdren, J.G.R., and Steyer P.M., pH dependent changes in the rates and stoichiometry of dissolution of alkali feldspar at room temperature, *American Journal of Science*, *285*, 994-1026, 1985.
- Hsu, S.C., Lin, F.J., and Jeng, W.L., Seawater solubility of natural and anthropogenic metals within aerosols collected from Taiwan coastal sites, *Atmospheric Environment*, *In press*, 2005.
- Hsu, S.C., Liu, S.C., Lin, C.Y., Hsu, R.T., Huang, H.T., and Chen, Y.W., Metal compositions and characterizations of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols in Taipei during the springtime, 2002., *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*, *15*, 925-948, 2004.
- Jacobsen, F., Holcman, J., and Sehested, K., Oxidation of manganese(II) by ozone and reduction of manganese(III) by hydrogen peroxide in acidic solution, *Int. J. Chem. Kinet.*, *30* (3), 207-214, 1997.
- Jickells, T.D., Davies, T.D., Tranter, M., Landsberger, S., Jarvis, K., and Abrahams, P., Trace elements in snow samples from the Scottish highlands: Sources and dissolved/particulate distributions, *Atmos. environ.*, *26 A*, 393-401, 1992.
- Johnson, K.S., Coale, K.H., Elrod, V.A., and Tindale, N.W., Iron photochemistry in seawater from the equatorial Pacific, *Marine Chemistry*, *46* (4), 319-334, 1994.
- Johson, N.J., Driscoll, C.T., Eaton, J.S., Lickens, G.E., and Mc Dowell, W.H., "Acid rain", dissolved aluminium and chemical weathering at Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *45*, 1421-1437, 1981.
- Junge, C., The modification of aerosol size distribution in the atmosphere: final technical report, *Contract Da 91-591 EVC 2979 US ARMY San Diego*, 1964.
- Junge, C.E., The importance of mineral dust as an atmospheric constituent, in *Saharan dust*, edited by C. Morales, pp. 49-60, John Wiley & Sons, 1979.
- Kersten, M., Kriews, M., and Fostner, U., Partitioning of trace metals released from polluted marine aerosols in coastal seawater, *Marine Chemistry*, *36*, 165-182, 1991.
- Kester, D.R., R.H., B., and Liang, Y.J., Redox reactions and solution complexes of iron in marine systems, *Marine chemistry in the coastal environment* . *18*, 56-79, 1975.
- Kohlmaier, G.H., Sire, E.O., Fischback, H., and Brohel, H., and Ploechl, M., Modes of interaction of air pollutants with spruce-fir forest : Summary and new mechanisms, in *Chemistry of multiphase atmospheric systems*, *NATO ASI Ecological sciences*, edited by W. Jaeschke, pp. 741-763, Springer Berlin, 1986.
- Kraemer, S.M., Iron oxide dissolution and solubility in the presence of siderophores, *Aquatic Sciences*, *66* (1), 3-18, 2004.
- Kraemer, S.M., Borer, P., and Sulzberger, B.A., Light induced dissolution of iron oxides in the presence of siderophores, in *American Geophysical Union*, 2003.

- Kuma, K., Nakabayashi, S., and Matsunaga, K., Photoreduction of Fe(III) by hydroxycarboxylic acids in seawater, *Water Research*, 29 (6), 1559-1569, 1995.
- Kuma, K., Nakabayashi, S., Suzuki, Y., Kudo, I., and Matsunaga, K., Photo-reduction of Fe(III) by dissolved organic substances and existence of Fe(II) in seawater during spring blooms, *Marine Chemistry*, 37 (1-2), 15-27, 1992.
- Kuma, K., Nakabayashi, S., Suzuki, Y., and Matsunaga, K., Dissolution rate and solubility of colloidal hydrous ferric oxide in seawater, *Marine Chemistry*, 38 (1-2), 133-143, 1992.
- Kuma, K., Nishioka, J., and Matsunaga, K., Control on Fe(III) hydroxide solubility in seawater: The influence of pH and natural organic chelators, *Limnol. Oceanogr.*, 41, 396-407, 1996.
- Kuma, K., Suzuki, Y., and Matsunaga, K., Solubility and dissolution rate of colloidal [gamma]-FeOOH in seawater, *Water Research*, 27 (4), 651-657, 1993.
- Kummert, R., and Stumm, W., Surface complexation of organic acids on hydrous γ -Al₂O₃, *Colloid Interface Sci.*, 75, 373-385, 1980.
- Lafon, S., Rajot, J.L., Alfaro, S.C., and Gaudichet, A., Quantification of iron oxides in desert aerosol, *Atm.env.*, 38, 1211-1218, 2004.
- Laj, P., Ghermandi, G., Cecchi, R., Maggi, V., Riontino, C., and Hong, S., Phase partitioning of Ca, Fe, K and S along the GRIP ice core, *J. Geophys. Res.*, 1997.
- Lazrus, A.L. et al., Automated fluorimetric method for hydrogen peroxide in atmospheric precipitation., *Anal. Chem.*, 57, 917-922, 1985.
- Lelieveld, J., and Crutzen, P.J., The role of clouds in tropospheric photochemistry, *J. Atmos. Chem.*, 12, 229-267, 1990.
- Levin, Z., and Ganor, E., The effect of desert particles on cloud and rain formation in the eastern Mediterranean, in *The impact of Desert dust across the Mediterranean*, edited by S. Guerzoni, and R. Chester, pp. 77-86, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996.
- Lim, B., and Jickells, T.D., Dissolved, particulate and acid-leachable trace metal concentrations in North Atlantic precipitation collected on the global change expedition, *Global Biogeochem. cycles*, 4, 445-458, 1990.
- Lim, B., Jickells, T.D., Colin, J.L., and Losno, R., Solubilities of Al, Pb, Cu, and Zn in rain sampled in the marine environment over the North Atlantic Ocean and Mediterranean Sea, *Global Biogeochemical Cycles*, 8, 349-362, 1994.
- Lindberg, S.E., Factors influencing trace metal, sulfate and hydrogen ion concentration in rain, *Atmos. Environ.*, 16, 1701-1709, 1982.
- Lindberg, S.E., and Harriss, R.C., Water and acid soluble trace metals in atmospheric particles, *J. Geophys. Res.*, 88, 5091-5100, 1983.
- Litter, M.I., Baumgartner E.C., Urrutia G.A., and Blesa M.A., Photodissolution of Iron Oxides. 3. Interplay of Photochemical and Thermal Processes in Maghemite/Carboxylic Acid Systems, *Environ. Sci. Technol.*, 25 n° 11, 1907-1913, 1991.
- Litter, M.I., and Blesa, M.A., Photodissolution of iron oxides. I. Maghemite in EDTA solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 125, 679-687, 1988.
- Liu, X., and Millero, F.J., The solubility of iron hydroxide in sodium chloride solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (19-20), 3487-3497, 1999.
- Liu, X., and Millero, F.J., The solubility of iron in seawater, *Marine Chemistry*, 77 (1), 43-54, 2002.

- Lodge, J.P.J., Global climatic effects of aerosols, *atm.env.*, 25A (11), 1991.
- Losno, R., Trace metals acting as catalysts in a marine clouds: a box model study, *Phys. Chem. Earth (B)*, 24, 281-286, 1999.
- Losno, R., Colin, J.L., Gombert, S., Costes, S., Leblond, S., Rausch, C., et Cossa, D., Les dosages des retombées métalliques d'origine atmosphérique en France par l'utilisation de mousses comme bioaccumulateurs des métaux (campagne 2000), Rapport final du contrat Ademe N° 0062011, 2000.
- Losno, R., Colin, J.L., Lebris, N., Bergametti, G., Jickells, T., and Lim, B., Aluminium solubility in rainwater and molten snow, *J. Atmos. Chem.*, 17, 29-43, 1993.
- Losno, R., and Desboeufs, K., Modelling trace metals acting as catalysts in clouds: multiphase chemistry in non polluted area, in *CMD-APP EUROTRAC II workshop*, pp. APP 8, Karlsruhe, 1998.
- Loÿe-Pilot, M.D., Martin, J.M., and Morelli, J., Influence of Saharan dust on rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean, *Nature*, 321, 427-428, 1986.
- Luck, J.M., and Ben Othman, D., Trace element and Pb isotope variability during rainy events in the NW Mediterranean: constraints on anthropogenic and natural sources, *Chemical Geology*, 182 (2-4), 443-460, 2002.
- Ludwig, C., Casey, W.H., and Rock, P.A., Prediction of ligand-promoted dissolution rates from the reactivities of aqueous complexes, 375 (6526), 44-47, 1995.
- Madronich, S., Photodissociation in the atmosphere. I : Actinic flux and the effect of ground reflexions and clouds, *J. Geophys. Res.*, 92, 9740-9752, 1987.
- Maring, H.B., and Duce, R.A., The impact of atmospheric aerosols on trace metal chemistry in open ocean surface seawater-1- Aluminium, *Earth and Planetary Science Letters*, 84, 381-392, 1987.
- Martin, J.H., and Fitzwater, S.E., Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic, *Nature*, 331, 341-343, 1988.
- Martin, J.H., Fitzwater, S.E., and Gordon, R.M., Iron deficiency limits phytoplankton growth in Antarctic waters, *Global Biogeochemical Cycles*, 4 (1), 5-12, 1990.
- Martin, J.H., and Michael Gordon, R., Northeast Pacific iron distributions in relation to phytoplankton productivity, *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 35 (2), 177-196, 1988.
- Martin, L.R., Kinetics studies of catalyzed sulphur oxidation in atmospheric liquid water, Electr. Power Res. Inst., Palo Alto, CA, 1988.
- Martin, L.R., Hill, M.W., Tai, A.F., and Good, T.W., The iron catalyzed oxidation of sulphur(IV) in aqueous solution: Differing effects of organics at high and low pH, *J. Geophys. Res.*, 96, 3085-3097, 1991.
- Matijevic, E., and Kallay, N., Kinetic of deposition of colloidal metal oxide particle on a steel surface., *Croat. Chem. Acta*, 56, 649-661, 1983.
- Matsunaga, K., Ohyama, T., Kuma, K., Kudo, I., and Suzuki, Y., Photoreduction of manganese dioxide in seawater by organic substances under ultraviolet or sunlight, *Water Research*, 29 (2), 757-759, 1995.

- Matthijssen, J., Builtjes, P.J.H., and Sedlak, D.L., Cloud model experiments of the effect of iron and copper on tropospheric ozone under marine and continental conditions, *Met. Atmos. Phys.*, 57, 43-60, 1995.
- Mégie, G., *L'ozone ou l'équilibre rompu*, CNRS presse, 1989.
- Mehra, O.P., and Jackson, M.L., Iron oxyde removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate, *Clays and clay minerals*, 7, 317-327, 1960.
- Miller, W.L., and Kester, D., Photochemical iron reduction and iron bioavailability in seawater, 52 (2), 325-343, 1994.
- Millet, M., Wortham, H., and Mirabel, P., Solubility of polyvalent cations in fogwater at Urban site in Strasbourg (France), *Atmos. Environ.*, 29, 2625-2631, 1995.
- Moffett, J.W., and Zika, R.G., Reaction kinetics of hydrogen peroxide with copper and iron in seawater, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 804-810, 1987.
- Mohnen, V.A., Calvert, J.G., and Wilson, J., Acid rains in North America: concepts and strategies, in *Chemistry of multiphase atmospheric systems*, edited by N.A. series, pp. 595-614, 1986.
- Monod, A., 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., *Thèse de doctorat, Université Paris VII*, 1997.
- Moore, R.M., Milley, J.E., and Chatt, A., The potential for biological mobilization of trace elements from aeolian dust in the ocean and its importance in the case of Iron, *Oceanologica Acta*, 7, 221-228, 1984.
- Pandis, S.N., and Seinfeld, J.H., Sensitivity analysis of a chemical mechanism for aqueous phase atmospheric chemistry, *J. Geophys. Res.*, 94, 1105-1126, 1989.
- Pandis, S.N., Seinfeld, J.H., and Pilinis, C., Heterogeneous sulfate production in an urban fog, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26 (14), 2509-2522, 1992.
- Paquet, H., and Coudé-Gaussen, G.a.R., P., Etude minéralogique de poussières sahariennes le long d'un itinéraire entre 19° et 35° de latitude Nord, *Revue de Géologie Dynamique et de Géographie Physique*, 25, 257-265, 1984.
- Pehkonen, S.O., Siefert, R., Erel, Y., Webb, S., and Hoffmann, M.R., Photoreduction of iron oxyhydroxides in the presence of important atmospheric organic compounds, *Environmental Science & Technology*, 27 (10), 2056-2062, 1993.
- Plessow, K., Acker, K., Heinrichs, H., and Moller, D., Time study of trace elements and major ions during two cloud events at the Mt. Brocken, *Atmospheric Environment*, 35 (2), 367-378, 2000.
- Po, H.N., and Sutin, N., The stability constant of the monochloro complex of iron(II), *Inorg. Chem.*, 7, 621-624, 1968.
- Prodi, F., and Fea, G., A case transport and deposition of Saharan dust over the Italian peninsula and southern Europe., *J. Geophys. Res.*, 84, 6951-6960, 1979.
- Prospero, J.M., and Nees, A.T., Deposition rate of particulate and dissolved Aluminium derived from Saharan Dust in precipitation at Miami, Florida, *J. Geophys. Res.*, 92, 14,723-14,731, 1987.
- Rajot, J.L., Wind blown sediment mass budget of Sahelian village land units in Niger, *Bull. Soc. Geol. France*, 172, 523-531, 2001.
- Rigg, T., Taylor, W., and Weiss, J., The rate constant of the reaction between hydrogen peroxide and ferrous ions., *J. Chem. Phys.*, 22, 575-581, 1954.

- Rognon, P., Holocene Saharan dust deposition on the Cape Verde Islands: sedimentological and Nd-Sr isotopic evidence, *Sedimentology*, *43*, 359-366, 1996.
- Römer, F.G., Viljeer, J.W., Van Den Beld, L., Slangewal, H.J., Veldicamp, A.A., and Reijnders, H.F.R., The chemical composition of cloud and rainwater. Results of preliminary measurements from an aircraft, *Atmos. Environ.*, *19*, 1847-1858, 1985.
- Rubio, J., and Matijevic, E., Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents. I. [beta]-FeOOH-EDTA, *Journal of Colloid and Interface Science*, *68* (3), 408-421, 1979.
- Rush, J.D., and Bielski, B.H.J., Pulse radiolysis studies of the reactions of HO₂/O₂⁻ with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction, *J. Phys. Chem.*, *89*, 5062-5066, 1985.
- Schnoor, J.L., and Stumm, W., Acidification of aquatic and terrestrial systems., in *Chemical processes in lakes*, edited by W. Stumm, pp. 311-338, Wiley Interscience, New York, 1985.
- Schrauzer, G.N., Strampach, N., Hui, L.N., Palmer, M.R., and Salehi, J., Nitrogen Photoreduction on Desert Sands under Sterile Conditions, *PNAS*, *80* (12), 3873-3876, 1983.
- Schwartz, S.E., Gas- and aqueous-phase chemistry of HO₂ in liquid water cloud, *Journal of Geophysical Research*, *89*, 11589-11598, 1984.
- Sedlak, D.L., and Hoigné, J., The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters, *Atmos. Environ.*, *27A*, 2173-2185, 1993.
- Sedlak, D.L., Hoigné, J., David, M.M., Colville, R.N., Seyffer, E., Acker, K., Wiepercht, W., Lind, J.A., and Fuzzi, S., The cloudwater chemistry of iron and copper at Great Dun Fell, UK., *Atmos. Environ.*, *31*, 2515-2526, 1997.
- Seigneur, C., and Saxena, P., A theoretical investigation of sulfate formation in clouds, *Atmospheric Environment*, *22*, 101-115, 1988.
- Sherman, D.M., Electronic structures of iron(III) and manganese(IV) (hydr)oxide minerals: Thermodynamics of photochemical reductive dissolution in aquatic environments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *69* (13), 3249-3255, 2005.
- Siefert, R.L., Johansen, M.R., Hoffmann, M.R., and Pehkonen, S.O., Measurements of trace metals (Fe, Cu, Mn, Cr) oxidation states in fog and stratus clouds, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, *48* (128-143), 1997.
- Siefert, R.L., Pehkonen, S.O., Erel, Y., and Hoffmann, M.R., Iron photochemistry of aqueous suspensions of ambient aerosol with added organic acids, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *58* (15), 3271-3279, 1994.
- Siefert, R.L., Webb, S.M., and Hoffmann, M.R., Determination of photochemically available iron in ambient aerosols, *J. Geophys. Res.*, *101*, 14,441-14,449, 1996.
- Siffert, C., and Sulzberger, B., Light-induced dissolution of hematite in the presence of oxalate. A case study, *Langmuir*, *7* (8), 1627-1634, 1991.
- Sigg, L., and Stumm, W., The interactions of anions and weak acids with the hydrous goethite (α-FeOOH) surface, *Colloids Surfaces*, *2*, 101-117, 1981.
- Smolen, J.M., McLaughlin, M.A., McNevin, M.J., Haberle, A., and Swantek, S., Reductive dissolution of goethite and subsequent transformation of 4-cyanonitrobenzene: Role of ascorbic acid and pH, *Aquatic Sciences*, *65*, 308-315, 2003.

- Sofikitis, A.M., Source et évolution des formes redox du fer en phase aqueuse atmosphérique, Rapport de thèse, Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, Université Paris 7, 2004.
- Sofikitis, A.M., Colin, J.-L., Desboeufs, K.V., and Losno, R., Iron analysis in atmospheric water samples by atomic absorption spectroscopy (AAS) in water-methanol., *Anal. Bioanal. Chem.*, 378, 460-464, 2004.
- Spokes, L.J., and Jickells, T.D., Factors controlling the solubility of aerosol trace metals in the atmosphere and on mixing into seawater, *Aquatic Geochem.*, 1, 355-374, 1996.
- Spokes, L.J., Jickells, T.D., and Lim, B., Solubilisation of aerosol trace metals by cloud processing: a laboratory study, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 3281-3287, 1994.
- Spokes, L.J., and Liss, P.S., Photochemically induced redox reactions in seawater, I. Cations, *Marine Chemistry*, 49, 201-213, 1995.
- Spokes, L.J., Lucia, M., Campos, A.M., and Jickells, T.D., The role of organic matter in controlling copper speciation in precipitation., *Atmos. Environ.*, 30, 3959-3966, 1996.
- Statham, P.J., and Chester, R., Dissolution of manganese from marine atmospheric particulates into seawater and rainwater, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2433-2437, 1988.
- Stumm, W., *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the particle-water interface*, John Wiley & sons, Zurich, 1987.
- Stumm, W., and Morgan, J.J., *Aquatic chemistry*, Wiley, New-York, 1981.
- Stumm, W., and Morgan, J.J., *Aquatic Chemistry*, 1022 pp., Wiley-Interscience, New-York, 1996.
- Stumm, W., and Sulzberger, B., The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 (8), 3233-3257, 1992.
- Stumm, W., and Wollast, R., Coordination chemistry of weathering: Kinetics of the surface-controlled dissolution of oxide minerals, *Review of Geophys.*, 28, 53-69, 1990.
- Sulzberger, B., Photoredox reactions at hydrous metal oxide surfaces: A surface coordination approach, in *Aquatic Chemical Kinetics*, edited by W. Stumm, Wiley, New York, 1990.
- Sulzberger, B., and Laubscher, H., Reactivity of various types of iron(III) (hydr)oxides towards light-induced dissolution, *Marine Chemistry*, 50 (1-4), 103-115, 1995.
- Sulzberger, B., and Laubscher, H., Photochemical reductive dissolution of lepidocrocite: Effect of pH, in *Aquatic chemistry: Interfacial and Interspecies Processes, Adv. Chem. Ser.*, edited by C.P. Huang, C.R. O'Melia, and J.J. Morgan, pp. 279-290, American Chemical Society, Washington, DC, 1995a.
- Sulzberger, B., and Laubscher, H., Reactivity of various types of iron (III) (hydr)oxides towards light-induced dissolution., *Mar. Chem.*, 50, 103-115, 1995b.
- Sulzberger, B., Suter, D., Siffert, C., Banwart, S., and Stumm, W., Dissolution of Fe(III) (hydr)oxides in natural waters; Laboratory assessment on the kinetics controlled by surface coordination., *Marine Chem.*, 28, 127-144, 1989.
- Sunda, W.G., Barber, R.R., and Huntsman, S.A., Phytoplankton growth in nutrient rich seawater: Importance of copper manganese cellular interactions, *Journal of Marine Research*, 39, 567-586, 1981.

- Sunda, W.G., and Huntsman, S.A., Effects of sunlight on redox cycles of manganese in the South West Sargasso Sea., *Deep-sea Research*, 35, 1297-1317, 1988.
- Sunda, W.G., and Huntsman, S.A., Photoreduction of manganese oxides in seawater, *Marine Chemistry*, 46, 133-152, 1994.
- Sunda, W.G., Huntsman, S.A., and Harvey, G.R., Photoreduction of manganese oxides in seawater and its geochemical and biological implications, *Nature*, 301, 234-236, 1983.
- Svenningsson, B., Hansson, H.C., Wiedensohler, A., Noone, K., Ogren, J., Hallberg, A., and Colvile, R., Hygroscopic growth of aerosol particles and its influence on nucleation scavenging in cloud: Experimental results from Kleiner Feldberg., *J. Atmos. Chem.*, 19, 129-152, 1994.
- Tamura, H., Goto, K., and Nagayama, M., Effect of anions on the oxygenation of ferrous ion in neutral solutions, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 38, 113-117, 1976.
- Tanaka, S., Darzi, M., and Winchester, J.W., Elemental analysis of soluble and insoluble fractions of rain and surface waters by particle-induced X-ray emission, *Environ. Sci. Technol.*, 15, 354-357, 1981.
- Taylor, S.R., Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 28, 1237-1285, 1964.
- Tegen, I., Lacis, A.A., and Fung, I., The influence on climate forcing of mineral aerosols from disturbed soils, *Nature*, 380, 419-422, 1996.
- Theis, T.L., and Singer, P.C., The stabilisation of ferrous iron by organics compounds in natural waters., in *Trace metals and metal-organic Interactions in Natural Waters.*, edited by P.C. Singer, Ann Arbor Science, MI, 1973.
- Waite, T.D., and Morel, F.M.M., Photoreductive dissolution of colloidal iron oxide: Effect of citrate, *Journal of Colloid and Interface Science*, 102 (1), 121-137, 1984.
- Waite, T.D., Wrigley, I.C., and Szymczak, R., Photoassisted dissolution of a colloidal manganese oxide in the presence of fulvic acid, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 778-785, 1988.
- Walcek, C.J., Yuan, H.H., and Stockwell, W.R., The influence of aqueous-phase chemical reactions on ozone formation in polluted and nonpolluted clouds, *Atmos. Environ.*, 31, 1221-1237, 1997.
- Walling, C., Fenton's reagent revisited, *Acc. Chem. Res.*, 8, 125-131, 1975.
- Warneck, P., *Chemistry of the natural atmosphere*, Academic Press, 1988.
- Warneck, P., Review of the activities and achievements of the EUROTRAC subproject HALIPP; Heterogeneous and liquid-phase processes, in *Transport and chemical transformation of pollutants in the troposphere*, edited by H. EUROTRAC, pp. 7-76, Springer New York, 1996.
- Wehrli, B., Sulzenberg, B., and Stumm, W., Redox processes catalyzed by hydrous oxide surfaces, *Chem. Geol.*, 78, 167-179, 1989.
- Weidner, V.R., and Hsia, J.J., Reflection properties of pressed polytetrafluoroethylene powder, *Journal of the Optical Society of America*, 71, 856, 1981.
- Weinstein-Lloyd, J., and Schwartz, J., Low-Intensity radiolysis study of free-radical reactions in cloudwater: H₂O₂ production and destruction, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 791-800, 1991.
- Wells, C.F., and Salam, M.A., Complex formation between iron (II) and inorganic anions. Part I. Effect of simple and complex halide ions on the Fe(II)+H₂O₂ reaction, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 620-629, 1967.

- Wells, C.F., and Salam, M.A., Complex formation between iron (II) and inorganic anions. Part II. Effect of oxyanions on the reaction of iron(II) with hydrogen peroxide, *J. Chem. Soc.*, 24, 308-323, 1968.
- Wells, M.L., and Mayer, L.M., The photoconversion of colloidal iron hydroxides in seawater, *Deep Sea Research.*, 38, 1379-1395, 1991a.
- Wells, M.L., and Mayer, L.M., Variations in the chemical lability of iron in estuarine, coastal and shelf waters and its implications for phytoplankton, *Mar. Chem.*, 32, 195-210, 1991b.
- Wells, M.L., Mayer, L.M., Donard, O.F.X., and De Souza Sierra, M.M., and Ackelson, S.G., The photolysis of colloidal iron in the oceans, *Nature*, 353, 248-250, 1991.
- Wells, M.L., Mayer, L.M., and Guillard, R.R.L., A chemical method for estimating the availability of iron to phytoplankton in seawater, *Marine Chemistry.*, 33, 23-40, 1991.
- Wells, M.L., Price, N.M., and Bruland, K.W., Iron chemistry in seawater and its relationship to phytoplankton: a workshop report, *Marine Chemistry*, 48 (2), 157-182, 1995.
- Weschler, C.J., Mandich, M.L., and Graedel, T.E., Speciation, photosensitivity, and reactions of transition metal ions in atmospheric droplets, *J. Geophys. Res.*, 91, 5189-5204, 1986.
- Wilkinson, J., Reynolds, B., Neal, C., Hill, S., Neal, M., and Harrow, M., Major, minor and trace element composition of cloudwater and rainwater at Plynlimon, *Hydrology and Earth System Sciences*, 1 (3), 557-569, 1997.
- Willey, J.D., Kieber, R.J., and Brooks Avery Jr., G., Effects of Rainwater Iron and Hydrogen Peroxide on Iron Speciation and Phytoplankton Growth in Seawater near Bermuda, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 47 (3), 209-222, 2004.
- Willey, J.D., Kieber, R.J., Williams, K.H., Crozier, J.S., Skrabal, S.A., and Brooks Avery, J., G., Temporal Variability of Iron Speciation in Coastal Rainwater, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 37 (2), 185-205, 2000.
- Williams, P.T., Radojevic, M., and Clarke, A.G., Dissolution of trace metals from particles of industrial origin and its influence on the composition of rainwater, *Atmos. Environ.*, 22, 1433-1442, 1988.
- Wise, M.E., Brooks, S.D., Garland, R.M., Cziczo, D.J., Martin, S.T., and Tolbert, M.A., Solubility and freezing effect of Fe²⁺ and Mg²⁺ in H₂SO₄ solutions representative of upper tropospheric and lower stratospheric sulfate particles., *J. Geophys. Res.*, 108, Art. No. 4434, 2003.
- Zepp, R.G., Faust, B.C., and Hoigné, J., Hydroxyl Radical Formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: The photo-fenton reaction, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 313-319, 1992.
- Zhang, Y.X., Zhang, G., Zhu, G., Zhang, D., An, Z., Chen, T., and Huang, X., Elemental tracers for Chinese source dust, *Science in China*, 39, 512-521, 1996.
- Zhu, X., Prospero, J.M., and Millero, F.J., 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, 1997.
- Zhu, X., Prospero, J.M., Millero, F.J., Savoie, D.L., and Brass, G.W., The solubility of ferric iron in marine mineral aerosol solutions at ambient relative humidities., *Mar. Chem.*, 38, 91-107, 1992.
- Zhu, X., Prospero, J.M., Savoie, D.L., Millero, F.J., Zika, R.G., and Saltzman, E.S., Photoreduction of Iron (III) in marine mineral aerosol solutions., *J. Geophys. Res.*, 98, 9039-9046, 1993.

Zhuang, G., Yi, Z., Duce, R.A., and Brown, P.R., Chemistry of iron in Marine aerosols, *Global Biochem. Cycles*, 6, 161-173, 1992.

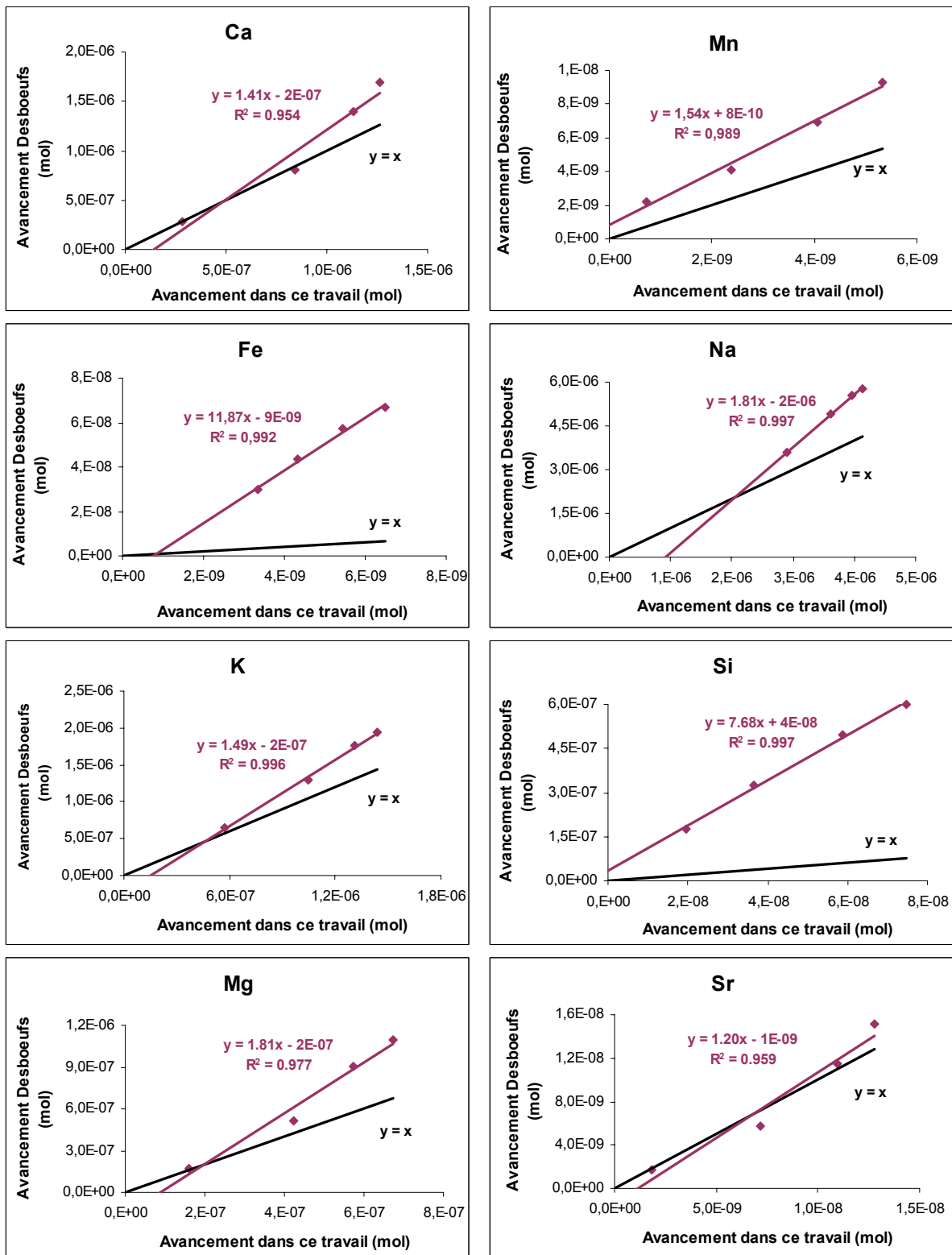
Zhuang, G., Yi, Z., Duce, R.A., and Brown, P.R., Link between iron and sulphur cycles suggested by detection of Fe(II) in remote marine aerosols., *Nature*, 355, 537-539, 1992.

Zinder, B., Furrer, G., and Stumm, W., The coordination chemistry of weathering: II. Dissolution of Fe(III) oxides, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50 (9), 1861-1869, 1986.

Annexe I.

Intercomparaison des avancements dans ce système et dans le précédent.

Les avancements ont été pris aux temps 10, 30, 60 et 90 minutes.



Annexe II.

Reproductibilité expérimentale

Le tableau suivant représente l'écart relatif en pourcentage entre les valeurs de concentration des différents éléments se trouvant au dessus des limites de détection sur trois expériences menées dans les mêmes conditions.

Temps (min)	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
2	20,4	3,6	9,8	6,4	3,1	0,6	2,4	3,3	3,2
3	28,0	5,0	18,4	4,9	6,4	6,9	3,2	15,7	3,7
5	27,8	6,7	12,4	3,9	6,8	11,1	4,1	4,8	3,2
7	21,8	5,5	15,4	3,9	5,1	17,2	2,3	3,9	5,8
9	31,4	7,1	13,9	7,4	5,5	16,1	2,8	4,7	7,1
10	32,5	6,7	10,4	4,6	6,1	12,8	3,5	7,1	9,2
12	50,3	6,0	15,3	5,1	4,2	10,4	3,6	5,8	7,6
14	56,2	4,7	16,6	7,1	4,0	10,4	3,0	6,7	7,2
16	39,9	5,4	10,9	6,4	4,9	6,4	4,6	7,5	8,9
17	44,9	5,9	10,4	6,6	7,3	21,9	1,9	6,1	8,6
19	20,3	4,9	11,3	6,2	5,1	21,0	3,2	8,2	8,2
21	20,4	4,7	8,5	7,1	5,2	21,9	3,5	6,8	7,3
23	25,7	4,2	13,1	5,0	5,5	19,1	3,9	6,4	7,9
25	46,1	3,7	11,3	5,0	5,5	17,7	5,5	7,9	6,8
27	11,4	4,3	11,2	5,4	4,3	14,4	9,2	6,7	5,5
29	49,0	2,4	12,0	5,4	3,4	10,7	8,5	2,2	4,6
45	26,7	5,6	13,2	10,0	3,4	2,7	8,1	2,3	2,9
60	55,0	7,0	5,5	10,6	4,3	11,7	7,6	11,0	4,5
75	45,0	4,1	13,1	11,4	5,3	11,2	10,6	13,6	3,2
90	45,03	4,5	18,6	8,5	8,5	12,3	12,1	9,1	6,5

Annexe III.

Dosage des solutions de peroxyde d'hydrogène.

DOSAGE DE LA SOLUTION MERE EN EAU OXYGENEE

L'importance du H_2O_2 utilisé dans nos 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.

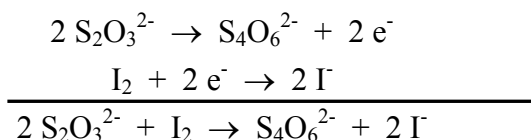
Une solution de H_2O_2 à 0.1 M dont on désire déterminer la concentration exacte. Pour réaliser cette solution on dispose déjà d'une solution à 30%, de masse molaire $M=34.01$ g/mol et pour laquelle 1L correspond à 1.11 kg. Sa concentration théorique est donc de 9.79 mol/L. Il faut donc prélever 10.21 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 .

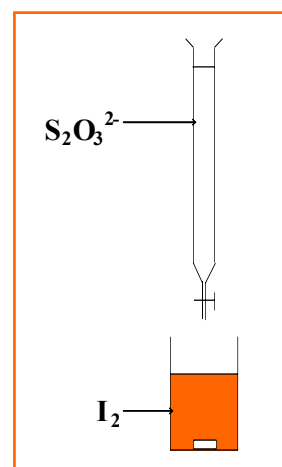
Les équations de ce dosage sont les suivantes :



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.

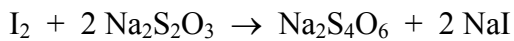
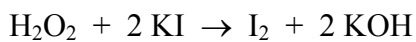
DOSAGE DE LA SOLUTION DE H₂O₂ PAR LE THIOSULFATE.

Pour réaliser ce dosage on prépare une solution contenant le mélange suivant :

- ☞ H₂O₂ à doser.
- ☞ Environ 10 gouttes de KI à 1 M.
- ☞ H₂SO₄ 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.

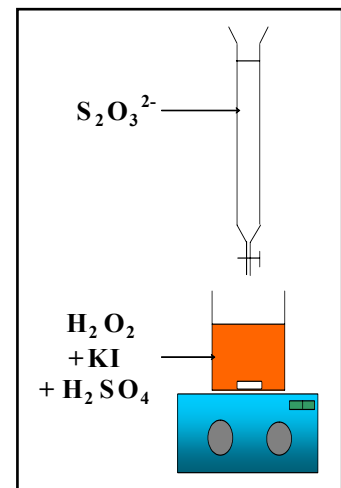
Les équations de ce dosage sont les suivantes :



La concentration de H₂O₂ est donc donnée par :

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = C_{\text{thiosulfate}} * V_{\text{thiosulfate}} / 2 V_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

Pour un V_{H₂O₂} de 11.68 mL le volume équivalent moyen de thiosulfate versé est de 19.1 mL ce qui donne pour la solution de H₂O₂, une concentration de $8.4 * 10^{-2}$ M.



PREPARATION DES SOLUTIONS POUR LE DOSAGE DE H₂O₂.

COMPOSITION

Solution	Composition	Concentration	Débit (mL/min)
Réactif de conditionnement ajusté à pH=5,5- 6	KHPhthalate EDTANa ₄ CH ₂ O NaOH 1M	0.02 M 8.4*10 ⁻⁴ M 5*10 ⁻³ M V _{NaOH} = 9 mL	0,16
Réactif de fluorescence ajusté à pH=5,5- 6	KHPhthalate acide p-hydroxyphenylacetic purpurogalin de peroxydase NaOH 1M	0.085 M 3*10 ⁻³ M 8 u / mL de réactif V _{NaOH} = 38 mL	0,16
Soude	NaOH 1M	1 M	0,16

Tableau A-1: 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

Réactifs	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 A-2: Masse des réactifs nécessaires à la préparation des solutions.

PROPRIETE DES REACTIFS

Le réactif de conditionnement sans catalase:

L'Hydrogénophtalate de potassium (KHphtalate ,C₈H₅KO₄) 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 H₂O₂ et donc le dégrader.

Le Formaldéhyde (CH₂O), est introduit dans l'analyseur pour éliminer les interférences avec SO₂. Il piège HSO₃⁻ pour former l'acide hydroxyméthylsulfonique (HOCH₂-SO₃H). En effet, la réaction entre H₂O₂ et le SO₂ (en faite avec le HSO₃⁻) est très rapide. Cette interférence négative entraînera une diminution du signal et donc une sous-estimation de la quantité de H₂O₂ (Brian et al, 1984)

Le 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.

LE SYSTEME D'ANALYSE DE H₂O₂.

Dans ce système, décrit sur les figures A-1 et A-2, 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 (Figures A-1, A-2 et Photo A-1). 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.

Cheminement des réactifs dans le TECHNICON

*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 à la forme d'un tube en T. Celui-ci à 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.

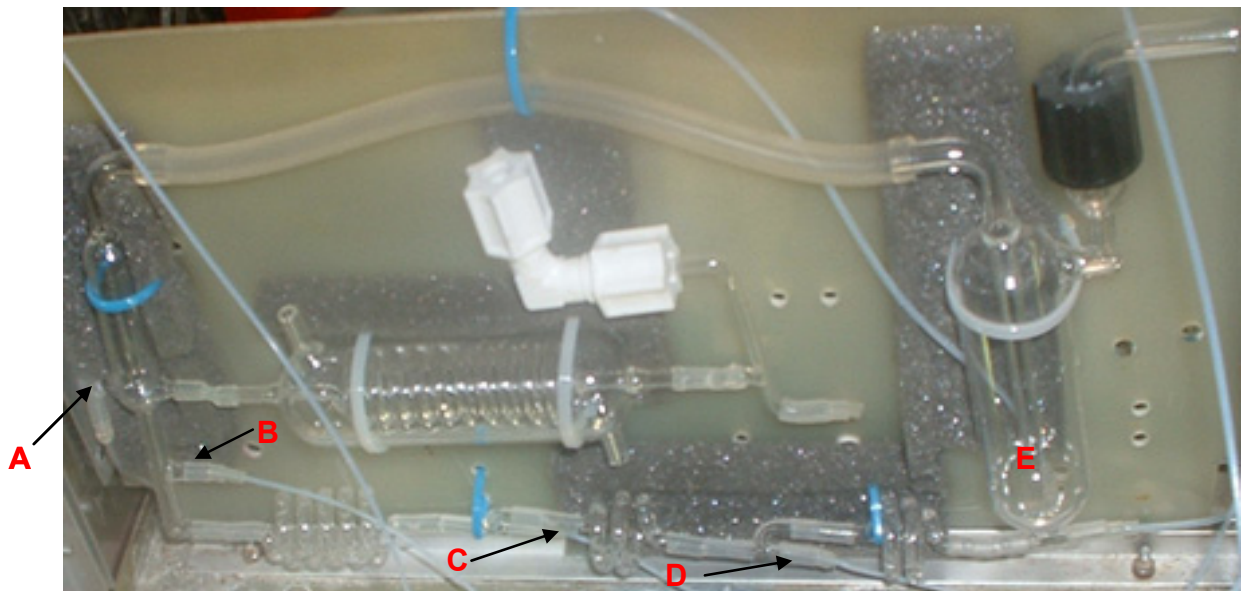


Photo A-1: Dispositif de circulation des réactifs dans le système d'analyse de H₂O₂.

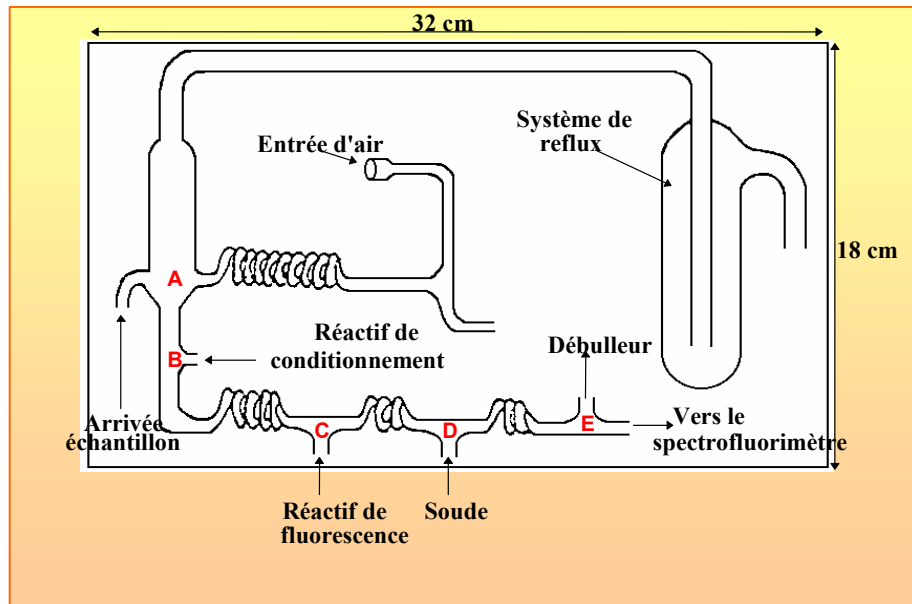


Figure A-1: Schéma illustrant la circulation des réactifs dans le système d'analyse de H_2O_2 .

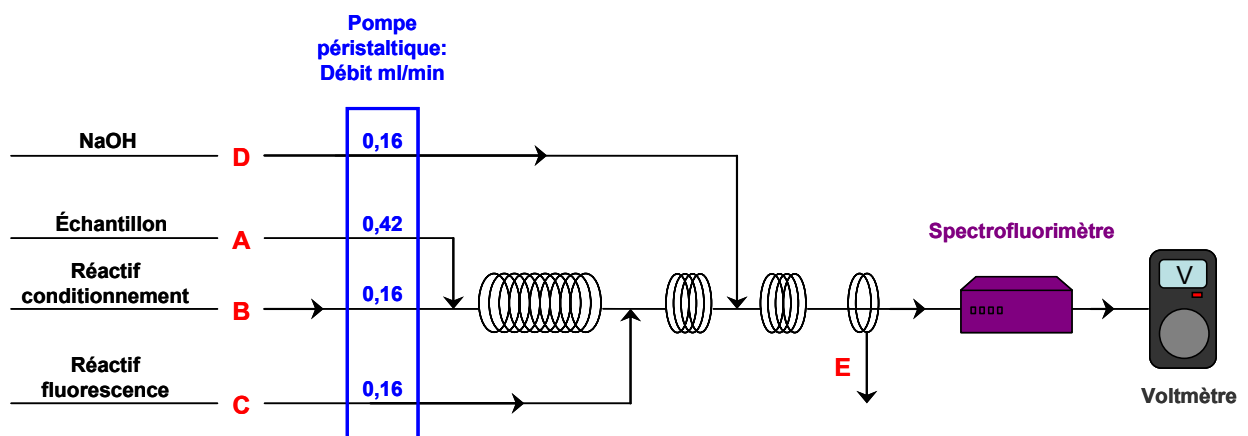


Figure A- 2: Schéma simplifié de l'analyseur automatique d' H_2O_2

METHODE D'ANALYSE DE H_2O_2

Principe

La méthode utilisée est celle de Lazrus (1986) qui s'appuie sur le comportement des peroxydes en présence d'une enzyme : la peroxydase. Cette enzyme catalyse la réaction suivante entre H_2O_2 et le réactif de fluorescence, l'acide p-hydrophénylacétique (POPHA):

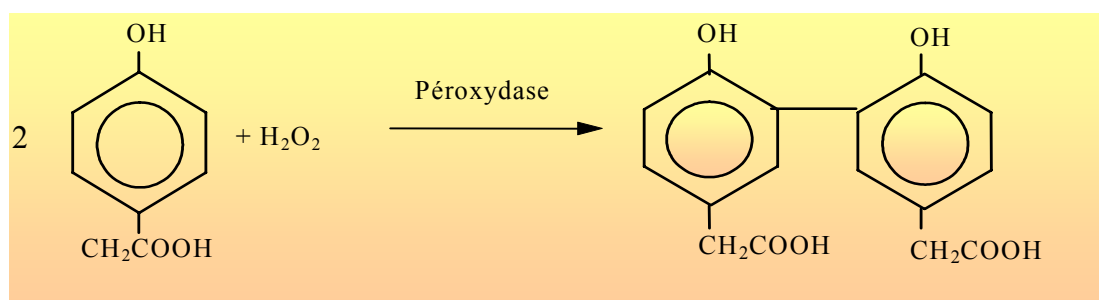


Figure A-3: Réaction de formation du dimère fluorescent.

Le dimère (acide 6,6'-dihydroxy-3,3'-biphényl di-acétique) ainsi formé est fluorescent. Ses longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont respectivement de 320 nm et de 400 nm et le signal qui est obtenu lors de l'analyse au fluorimètre est proportionnel à la concentration en peroxyde.

Étalonnage de l'analyseur automatique

Optimisation du fluorimètre

Les analyses fluorimétriques ont été réalisées à l'aide d'un spectrofluorimètre de type SHIMADZU RF 535. Les valeurs de longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont les premiers paramètres optimisés lors de la calibration de l'appareil afin d'obtenir une réponse maximale. Les valeurs des deux longueurs d'onde d'excitation et d'émission ainsi déterminées sont les suivantes :

$$\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{em}} = 499 \text{ nm}$$

Gamme d'étalonnage

Pour déterminer la constante de photolyse J_1 de H_2O_2 à l'intérieur du réacteur, une solution de H_2O_2 10^{-5} mol/L est utilisée. Les résultats obtenus en sortie de réacteur montrent que toutes les valeurs sont comprises entre 10^{-7} et 10^{-5} mol/L. La gamme d'étalonnage sera donc recentrée sur cette échelle qui correspond également aux concentrations rencontrées dans la phase aqueuse atmosphérique (Gunz, 1990). Une solution mère, de concentration 10^{-1} mol/L, a été préparée à partir d'une solution commerciale de H_2O_2 à 30 %. Le titre de cette solution a été vérifié par une méthode iodométrique (voir ci-dessus). La réalisation des gammes étalons a nécessité la préparation de deux solutions intermédiaires à 10^{-3} mol/L et 10^{-5} mol/L par

dilutions successives à l'eau Milli-Q. Celles-ci ont ensuite été stockées dans des flacons en verre ultra propres et stérilisés. Une droite d'étalonnage est représentée sur la Figure A-4.

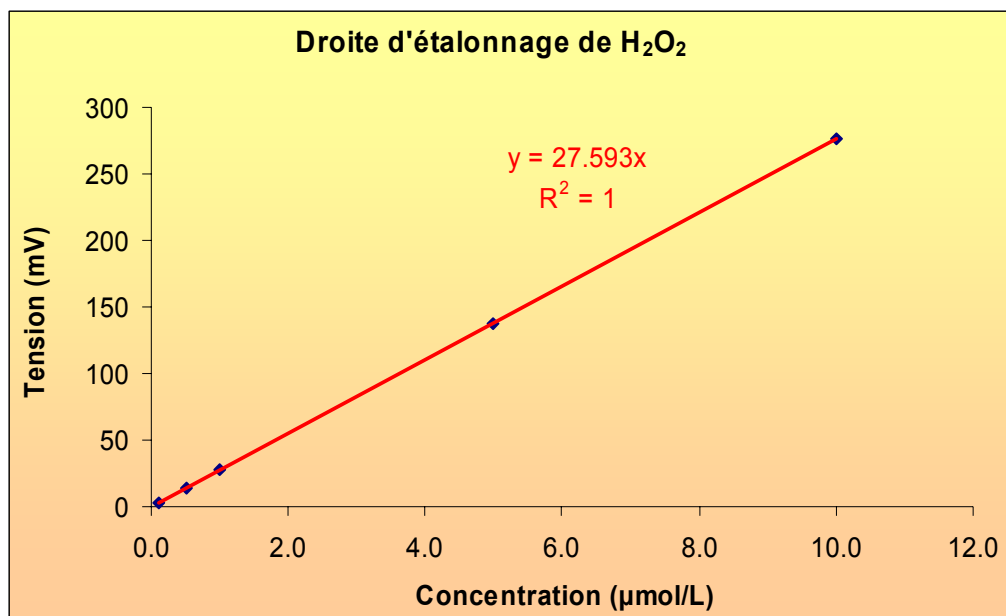


Figure A-4: Droite d'étalonnage, obtenue à partir de l'analyseur automatique de H₂O₂ sur une gamme de concentrations allant de $2 \cdot 10^{-7}$ à 10^{-5} mol/L

Annexe IV.

Résumé des Expériences pHmétriques

<i>pH_{initial} théorique</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	<i>Sol Tunisie</i>
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20
<i>Irradiation</i>	Non		

temps (min)	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3	Expérience 4	Expérience 5
0	4.53	4.53	4.51	4.5	4.51
2	5.73	5.93	5.80	6.2	5.51
4	6.57	6.95	6.72	6.81	6.62
6	6.77	7.2	7.04	6.88	7.56
8	6.84	7.19	7.09	6.86	7.91
10	6.76	7.14	7.02	6.77	8.05
12	6.71	7	6.92	6.63	7.96
14	6.63	6.9	6.83	6.54	7.62
16	6.56	6.83	6.76	6.43	7.39
18	6.48	6.76	6.69	6.44	7.27
20	6.42	6.74	6.64	6.38	7.17
22	6.37	6.69	6.59	6.34	7.08
24	6.33	6.67	6.54	6.26	7.02
26	6.26	6.63	6.51	6.27	6.98
28	6.38	6.59	6.48	6.17	6.94
30	6.29	6.56	6.45	6.16	6.90
35	6.24	6.51	6.35	6.15	6.83
40	6.17	6.44	6.28	6.13	6.69
45	6.17	6.41	6.30	6.12	6.6
50	6.14	6.37	6.22	6.08	6.57
60	6.13	6.28	6.11	6	6.5
75	6.04	6.09	5.99	5.93	6.28
90	5.94	5.85	5.94	5.88	6.28

<i>pH_{initial} théorique</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Sol Tunisie
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20
<i>Irradiation</i>	Oui		

temps (min)	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3
0	4.41	4.49	4.69
2	6.42	5.93	5.44
4	7.07	7.44	6.24
6	7.74	8.05	7.07
8	8.14	8.20	7.23
10	7.97	8.22	7.11
12	7.54	8.04	7.09
14	7.45	7.86	6.94
16	7.20	7.53	6.93
18	7.07	7.26	6.81
20	6.93	7.19	6.76
22	6.84	7.12	6.84
24	6.82	7.05	6.70
26	6.70	6.97	6.70
28	6.63	6.90	6.74
30	6.79	6.85	6.74
35	6.77	6.80	6.73
40	6.81	6.72	6.73
45	6.58	6.62	6.72
50	6.48	6.51	6.69
60	6.46	6.39	6.62
75	6.25	6.25	6.33
90	6.15	6.09	6.05

<i>pH_{initial} théorique</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Sol Niger
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20

temps (min)	Obscurité		Lumière	
	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 1	Expérience 2
0	4.52	4.54	4.47	4.64
2	4.64	4.76	4.51	4.70
4	4.64	4.79	4.55	4.64
6	4.61	4.75	4.58	4.69
8	4.65	4.73	4.55	4.73
10	4.57	4.69	4.52	4.66
12	4.54	4.67	4.50	4.62
14	4.54	4.65	4.50	4.61
16	4.54	4.61	4.50	4.66
18	4.54	4.63	4.47	4.78
20	4.54	4.63	4.51	4.60
22	4.54	4.61	4.48	4.60
24	4.56	4.60	4.47	4.63
26	4.56	4.61	4.49	4.69
28	4.57	4.57	4.49	4.68
30	4.54	4.56	4.51	4.77
35	4.55	4.56	4.49	4.77
45	4.53	4.56	4.50	4.78
60	4.55	4.56	4.49	4.72
75	4.54	4.55	4.48	4.47
90	4.54	4.57	4.49	4.47

<i>pH_{initial} théorique</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Sol Chine
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20

temps (min)	Obscurité	Lumière
	Expérience 1	Expérience 1
0	4.39	4.43
2	5.25	5.14
4	5.88	5.92
6	5.97	6.06
8	5.96	6.08
10	5.95	6.07
12	5.88	6.03
14	5.83	6.00
16	5.78	5.95
18	5.73	5.90
20	5.69	5.86
25	5.62	5.77
30	5.58	5.69
35	5.43	5.62
40	5.37	5.50
45	5.29	5.34
60	5.07	5.04
90	4.80	4.76

$pH_{initial}$ théorique	4,7	Phase solide	Sol Cap-Vert
Espèces ajoutées	H ₂ SO ₄	Masse de particules (mg)	20

temps (min)	Obscurité		Lumière	
	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 1	Expérience 2
0	4.51	4.54	4.49	4.55
2	4.81	5.35	5.22	5.06
4	5.27	5.64	5.53	5.57
6	5.40	5.58	5.49	5.73
8	5.34	5.49	5.42	5.68
10	5.19	5.41	5.34	5.56
12	5.12	5.33	5.25	5.45
14	5.05	5.25	5.19	5.37
16	4.97	5.17	5.15	5.28
18	4.86	5.11	5.00	5.22
20	4.83	5.03	4.96	5.17
23	4.83	4.94	4.86	5.09
25	4.78	4.90	4.79	5.02
29	4.75	4.81	4.72	4.90
35	4.66	4.75	4.66	4.82
40	4.65	4.68	4.61	4.78
46	4.60	4.63	4.58	4.78
60	4.56	4.63	4.52	4.63
75	4.55	4.60	4.53	4.61
90	4.54	4.55	4.50	4.57

Annexe V.

Résumé des Expériences de dissolution: Concentrations

Les valeurs données pour chaque expérience sont des concentrations en ppb ($\mu\text{g/L}$)

Expérience n°1: blanc d'analyse

Eau milliQ Acidifiée

échantillon	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
1	0.01	0.47	-0.87	0.18	0.29	0.44	0.32	-0.08	-0.26	0.36
2	-0.72	0.00	-1.41	-0.26	-0.24	0.01	-0.10	-0.24	-0.94	-0.07
3	-0.38	-0.03	-1.52	-0.26	-0.13	0.06	-0.10	-0.60	-1.12	-0.07
4	-0.39	0.04	-1.35	-0.29	-0.17	-0.07	-0.11	-0.38	-1.60	-0.07
5	-0.40	0.08	-1.18	-0.19	-0.29	0.06	-0.03	-0.46	-1.36	0.01
6	-0.22	0.25	-1.19	-0.01	0.00	0.23	0.13	-0.24	-1.46	0.17
7	0.08	0.59	-0.79	0.32	0.39	0.59	0.48	0.12	-0.79	0.53
8	-0.38	0.39	-0.77	0.09	0.08	0.39	0.26	-0.01	-1.33	0.31
9	0.35	0.45	-0.99	0.19	0.30	0.47	0.35	0.11	-1.58	0.38
10	-0.30	0.23	-1.09	-0.04	0.09	0.27	0.13	-0.32	-1.42	0.17
11	-0.87	-0.09	-1.52	-0.38	-0.27	-0.12	-0.23	-0.72	-2.29	-0.19
12	-0.36	0.02	-1.60	-0.23	-0.27	0.01	-0.10	-0.76	-2.19	-0.05

Expérience n°2: blanc d'expérience

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	aucune
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	0
<i>Débit moyen (mL)</i>	19.6	<i>Irradiation</i>	non

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
1,75	0.64	-0.03	4.17	0.10	1.17	1.02	0.01	4.20	3.13	0.01
3.5	0.87	0.03	4.25	0.06	0.57	0.77	0.01	3.10	2.68	0.01
5.25	0.11	-0.05	3.26	0.04	0.65	0.51	0.01	2.32	3.08	0.01
7	0.36	0.01	0.60	0.01	0.32	0.27	0.01	1.01	3.01	-0.01
10	-0.04	-0.01	-0.18	0.01	-0.31	0.20	0.00	0.26	2.39	-0.01
13	-0.38	-0.02	-0.29	0.03	-0.02	0.12	0.01	0.39	1.94	-0.01
15	-0.35	-0.01	-0.34	0.04	-0.28	0.13	0.00	0.19	2.22	-0.01
20	-0.49	-0.04	-0.46	0.05	0.33	0.08	0.00	-0.07	2.09	-0.01
30	-0.02	-0.05	1.02	0.05	0.18	0.19	0.00	0.05	2.24	0.00
45	-0.19	-0.01	-0.60	0.03	0.02	0.04	0.00	-0.14	2.09	-0.01
60	0.25	-0.07	-0.62	0.02	0.04	0.02	0.01	0.01	1.72	-0.01
75	-0.34	-0.02	-0.62	0.02	0.10	0.04	0.01	0.08	1.82	-0.01
90	-0.57	-0.03	1.57	0.05	-0.34	0.07	0.00	-0.17	1.57	0.00

Expérience n°3

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Loess Cap-Vert
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	18,5	<i>Irradiation</i>	non

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
1.75	18.61	0.17	44.57	10.19	115.01	16.38	0.62	534.70	26.89	0.48
3.25	15.95	0.11	30.93	8.91	110.70	13.25	0.53	462.58	25.26	0.43
5	12.31	0.10	32.58	6.93	108.81	13.56	0.42	395.90	21.18	0.46
6.75	8.93	0.03	38.33	4.84	102.74	15.21	0.34	340.49	15.96	0.54
8.5	8.25	0.11	41.50	4.40	108.17	16.29	0.30	288.05	15.57	0.60
10.25	6.84	0.09	47.02	3.80	100.66	18.50	0.28	248.52	14.00	0.69
12	6.60	0.11	50.40	3.63	101.03	19.74	0.28	216.85	13.66	0.74
13.75	5.19	0.02	55.12	3.05	96.37	21.64	0.27	186.06	12.18	0.84
15.5	5.12	0.05	58.09	3.06	94.40	22.83	0.28	160.02	12.44	0.89
16.6	4.60	0.07	59.88	2.91	84.99	23.85	0.28	135.41	11.98	0.94
19	4.68	0.06	61.43	2.67	90.69	24.56	0.28	125.10	11.16	0.97
21	3.93	0.06	62.82	2.37	83.80	25.05	0.28	103.17	10.72	1.01
23	4.37	0.04	63.67	2.47	77.87	25.43	0.29	86.83	10.58	1.05
25	3.82	0.04	63.44	1.92	66.29	25.42	0.29	72.08	9.22	1.07
27	3.84	0.03	65.22	2.12	62.09	26.08	0.30	63.45	9.65	1.11
29	3.56	0.04	62.17	1.85	59.46	24.82	0.29	56.85	8.97	1.07
45	2.00	0.04	44.95	0.94	27.94	16.91	0.28	21.63	4.95	0.93
60	1.70	0.03	31.01	0.87	17.58	11.51	0.25	13.20	3.67	0.74
75	1.55	0.01	21.63	0.53	10.51	8.08	0.22	8.16	1.80	0.58
90	1.24	0.01	16.15	0.37	9.02	6.29	0.20	6.16	0.60	0.47

Expérience n°4

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Loess Cap-Vert
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	18,5	<i>Irradiation</i>	non

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
1.5	11.47	0.26	43.76	12.44	109.06	16.79	0.92	469.32	27.15	0.51
3.25	9.80	0.16	31.19	9.91	99.95	13.09	0.74	387.50	23.88	0.47
5	6.89	0.13	34.42	8.36	99.58	13.83	0.60	335.90	23.67	0.53
6.75	5.88	0.14	39.24	6.00	95.43	15.47	0.48	292.87	20.43	0.60
8.5	4.46	0.10	42.63	5.12	94.40	16.50	0.42	251.33	19.21	0.66
10.25	3.85	0.08	47.23	4.05	96.68	17.94	0.37	222.99	17.46	0.74
12	2.64	0.12	49.24	4.38	95.88	18.93	0.35	189.00	18.75	0.78
13.75	2.61	0.05	50.96	3.96	93.16	19.79	0.33	162.08	17.54	0.83
15.5	2.42	0.09	55.85	2.70	88.08	21.36	0.31	142.24	14.91	0.90
17.25	3.91	0.12	55.96	3.04	87.32	21.98	0.31	125.67	16.00	0.93
19	1.84	0.06	59.18	2.26	80.41	23.35	0.30	112.28	14.41	0.98
21	1.82	0.08	59.32	2.34	79.09	23.41	0.30	96.38	14.75	1.00
23	1.41	0.09	60.02	2.02	72.91	24.12	0.30	84.57	13.95	1.03
25	0.79	0.10	60.35	1.81	69.06	23.92	0.30	72.55	13.34	1.05
27	1.90	0.08	59.19	1.71	64.98	23.61	0.31	63.96	12.93	1.05
29	0.81	0.10	58.63	1.89	57.88	23.55	0.32	57.01	13.49	1.07
45	1.68	0.07	43.27	1.33	34.30	17.44	0.29	26.06	11.07	0.93
60	1.24	0.08	30.42	1.98	21.31	12.50	0.27	16.10	11.16	0.75
75	0.84	0.05	22.06	1.28	14.39	9.16	0.24	11.11	8.90	0.59
90	0.34	0.07	14.98	1.24	9.81	6.47	0.21	6.74	8.24	0.46

Expérience n°5

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Loess Cap-Vert
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	18,8	<i>Irradiation</i>	Oui

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
1.5	10.88	0.19	44.73	11.50	97.70	16.65	0.99	482.39	27.65	0.50
3.25	7.49	0.15	32.18	8.63	97.76	13.25	0.93	416.08	24.54	0.47
5	5.40	0.09	35.31	6.34	102.40	13.66	0.93	340.01	21.63	0.53
6.75	5.00	0.12	41.76	4.94	98.61	16.03	1.01	298.81	20.28	0.64
8.5	3.02	0.04	44.49	4.04	98.73	16.90	1.13	246.00	19.23	0.69
10.25	2.94	0.03	50.65	3.39	94.49	19.46	1.27	215.83	18.28	0.78
12	1.06	0.05	52.07	2.85	93.10	20.13	1.40	182.47	17.20	0.84
13.75	1.23	0.08	55.63	2.57	91.12	21.89	1.55	160.13	17.25	0.89
15.5	0.80	0.13	56.77	2.34	89.22	22.17	1.73	135.74	17.28	0.95
17.25	0.06	0.08	64.10	2.28	88.39	26.10	1.88	129.80	16.90	1.06
19	2.22	0.10	61.15	2.01	87.08	24.32	1.99	104.99	16.09	1.03
21	1.35	0.05	64.57	1.98	79.67	26.24	2.13	94.40	16.31	1.11
23	1.16	0.07	65.72	1.88	71.72	27.09	2.23	81.37	15.71	1.14
25	0.91	0.06	65.99	1.75	68.74	27.43	2.33	70.55	15.06	1.18
27	0.96	0.00	61.76	1.67	59.65	25.74	2.40	58.36	14.74	1.14
29	0.69	0.05	60.79	1.50	53.39	25.68	2.44	51.22	14.13	1.14
45	0.96	0.04	40.20	1.29	27.48	16.96	2.27	23.35	11.46	0.90
60	0.28	0.03	26.23	0.95	17.06	11.27	1.84	13.34	8.95	0.67
75	-0.59	0.06	19.85	1.09	13.20	9.00	1.67	9.82	8.75	0.57
90	-0.43	0.09	15.60	1.16	11.17	7.20	1.34	7.40	7.38	0.49

Expérience n°6

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Loess Cap-Vert
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	19,1	<i>Irradiation</i>	Oui

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
1.5	13.32	0.24	45.44	13.13	107.93	17.38	1.06	483.62	28.44	0.54
3.25	8.89	0.17	34.41	9.66	102.44	14.72	0.98	410.00	24.34	0.51
5	8.17	0.26	37.73	7.92	104.09	15.06	1.01	343.93	23.87	0.56
6.75	5.93	0.15	43.96	6.39	104.74	17.22	1.08	308.38	21.29	0.67
8.5	5.57	0.12	49.55	5.75	110.08	18.62	1.20	261.17	21.15	0.76
10.25	4.25	0.16	55.18	4.52	101.82	20.79	1.35	234.80	19.60	0.87
12	2.34	0.06	56.90	3.38	103.93	21.26	1.48	193.32	17.25	0.92
13.75	2.16	0.06	58.23	3.03	106.66	21.16	1.61	159.37	16.93	0.96
15.5	2.75	0.08	63.92	2.55	100.46	24.07	1.75	149.35	15.66	1.08
17.25	1.28	0.11	64.90	2.67	95.50	24.93	1.91	127.58	16.55	1.11
19	2.28	0.08	67.24	2.41	92.76	26.20	2.04	112.72	15.80	1.17
21	2.56	0.10	67.50	2.52	89.66	26.41	2.15	97.65	16.35	1.19
23	1.27	0.07	67.15	1.79	80.00	26.47	2.24	81.81	14.32	1.22
25	1.45	0.06	66.27	2.25	75.36	26.19	2.35	70.11	14.83	1.22
27	2.11	0.08	63.16	1.80	65.34	25.06	2.39	59.37	13.90	1.20
29	1.39	0.10	61.26	1.90	62.06	24.04	2.43	53.05	13.67	1.18
45	0.80	0.05	43.26	1.46	33.45	17.35	2.33	25.06	11.13	0.95
60	0.79	0.04	29.18	1.77	17.44	12.18	2.01	15.00	9.51	0.74
75	1.13	0.08	20.59	1.48	13.57	8.98	1.64	10.85	7.71	0.60
90	0.58	0.08	16.52	1.38	10.30	7.56	1.44	8.27	7.39	0.51

Expérience n°7

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Loess Cap-Vert
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	18,1	<i>Irradiation</i>	Sans puis avec

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
1.5	13.47	0.14	47.92	13.00	100.67	17.61	0.93	497.95	26.30	0.50
3.25	14.17	0.13	34.00	13.07	101.43	14.78	0.78	413.00	31.92	0.47
5	10.40	0.12	38.35	8.69	98.84	15.64	0.60	367.24	24.13	0.53
6.75	8.79	0.09	42.19	6.98	97.53	16.53	0.48	305.77	22.01	0.59
8.5	5.40	0.08	46.00	5.41	95.34	17.35	0.40	259.67	19.78	0.66
10.25	3.87	0.09	49.70	4.18	91.06	18.50	0.35	222.65	16.62	0.71
12	3.59	0.04	54.79	3.70	93.00	20.15	0.32	198.65	16.36	0.81
13.75	3.53	0.02	55.87	3.04	90.27	20.56	0.29	169.81	15.00	0.84
15.5	2.98	0.05	58.81	2.96	86.68	21.64	0.28	150.19	14.78	0.90
17.25	2.77	0.05	60.76	2.90	79.57	22.31	0.54	124.36	14.63	0.96
19	2.68	0.05	63.20	2.11	81.59	23.03	1.09	110.89	13.43	1.01
21	3.20	0.01	64.68	2.38	74.77	24.17	1.44	102.39	14.32	1.05
23	2.08	0.04	63.70	2.16	72.79	23.95	1.73	88.45	13.69	1.06
25	1.83	0.04	64.31	1.77	68.20	24.41	1.96	78.62	12.77	1.10
27	2.18	0.03	65.85	1.65	68.93	23.92	2.14	70.77	12.85	1.10
29	2.43	0.04	62.22	2.13	58.67	24.20	2.29	61.83	13.50	1.09
45	1.97	0.05	46.71	1.71	33.63	18.40	2.57	28.28	10.83	0.95
60	2.14	0.04	31.60	1.87	19.96	12.22	2.17	15.01	9.07	0.73
75	1.11	0.03	21.26	1.15	12.11	8.30	1.69	8.71	6.48	0.56
90	2.29	0.02	14.97	1.73	9.40	6.46	1.38	6.31	6.60	0.44

Expérience n°8

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Loess Cap-Vert
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20
<i>Débit moyen (mL)</i>	16,4	<i>Irradiation</i>	2h sur sol sec puis sans

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
3.33	19.81	0.17	30.65	13.95	121.63	18.77	0.85	735.26	54.52	0.33
5	7.52	0.12	6.06	7.27	107.16	5.46	0.44	546.48	39.50	0.13
6.75	5.23	0.09	7.79	4.34	111.14	5.67	0.29	456.24	33.00	0.16
8.5	4.09	0.07	13.83	3.10	127.40	9.68	0.27	366.53	29.98	0.27
10.25	2.97	-0.02	24.65	4.01	123.13	16.59	0.38	335.65	31.29	0.47
12	4.36	0.10	27.97	2.88	89.64	15.97	0.40	202.36	21.75	0.62
13.75	4.32	0.05	33.96	2.35	84.54	19.32	0.39	172.93	21.47	0.77
15.5	0.84	0.08	33.53	1.77	76.63	18.84	0.40	128.98	18.45	0.79
17.25	1.94	0.05	34.40	1.47	69.83	19.06	0.39	103.62	17.39	0.84
19	1.29	0.09	37.28	1.07	64.72	20.80	0.40	91.42	15.98	0.91
21	0.95	0.02	34.97	0.89	55.07	19.32	0.39	68.53	15.52	0.89
23	4.58	0.09	31.71	2.38	47.53	17.32	0.38	49.96	18.61	0.83
25	2.32	0.02	29.46	0.84	41.03	15.86	0.38	40.30	14.04	0.81
27	4.03	0.03	29.63	0.79	37.76	16.13	0.37	38.16	13.24	0.82
29	-0.44	0.04	25.74	0.74	30.85	13.80	0.38	31.08	12.59	0.74
45	1.41	0.06	15.18	0.35	14.55	8.73	0.30	13.92	8.61	0.52
60	2.02	0.02	9.72	0.52	8.29	5.96	0.23	8.77	8.23	0.36
75	3.60	-0.02	7.03	0.33	7.68	4.53	0.22	6.74	7.30	0.31
90	-0.78	0.00	4.80	0.27	6.94	3.36	0.18	4.72	6.44	0.22

Expérience n°9

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Tunisie
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20
<i>Débit moyen (mL)</i>	18.5	<i>Irradiation</i>	Non

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
2,16	7,78	0,32	597,37	3,33	76,15	38,18	0,38	39,02	14,15	2,20
3,92	8,17	0,33	771,99	3,35	70,64	31,95	0,34	8,91	10,42	2,44
5,5	8,82	0,28	835,90	2,83	57,13	29,29	0,31	5,43	8,72	2,52
7,25	6,84	0,32	869,76	2,19	40,25	25,57	0,27	4,06	6,57	2,39
9	6,21	0,24	785,68	1,72	30,39	21,05	0,25	2,66	5,48	2,15
10,75	6,21	0,24	767,95	1,84	24,01	19,04	0,24	1,76	5,13	2,05
12,5	2,97	0,23	728,07	1,78	19,91	16,98	0,23	1,32	4,92	1,91
14,25	4,24	0,27	733,83	1,46	14,91	16,45	0,22	1,22	4,90	1,86
16	5,10	0,20	659,40	1,74	13,51	14,76	0,23	0,62	4,79	1,71
17,75	3,67	0,23	700,97	1,13	10,40	15,46	0,23	0,62	3,86	1,74
20	3,59	0,16	639,78	1,14	10,12	15,16	0,25	0,36	4,34	1,61
22	3,01	0,22	647,63	0,94	8,29	15,90	0,27	0,58	3,55	1,61
24	4,23	0,21	601,95	0,93	7,26	15,90	0,29	0,37	3,45	1,51
26	2,75	0,22	619,65	0,70	6,55	17,32	0,31	0,40	2,94	1,55
28	2,61	0,25	603,84	0,82	5,84	17,92	0,33	0,53	3,05	1,50
30,08	2,80	0,21	602,64	0,93	5,97	18,93	0,35	0,15	2,77	1,52
45	0,74	0,28	578,91	0,44	4,68	25,29	0,45	0,84	1,11	1,45
60	1,99	0,24	508,55	0,47	3,04	29,19	0,52	0,29	1,15	1,28
75	1,08	0,17	460,78	0,60	1,67	32,46	0,54	0,47	1,38	1,18
90	1,67	0,25	407,22	0,65	2,04	34,79	0,55	0,34	0,86	1,05

Expérience n°10

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Tunisie
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20
<i>Débit moyen (mL)</i>	18.6	<i>Irradiation</i>	Non

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
1,83	5,12	0,35	641,20	2,41	79,98	38,90	0,56	43,25	10,00	2,27
3,58	6,63	0,24	860,31	3,76	78,87	34,12	0,52	10,21	17,64	2,62
5,33	5,33	0,31	1063,52	1,98	64,09	32,44	0,53	6,61	4,10	2,99
7,08	3,78	0,25	1003,71	1,72	49,78	26,91	0,48	3,74	3,34	2,72
8,83	4,07	0,29	1001,52	1,66	37,14	23,97	0,43	2,96	2,99	2,59
10,58	2,81	0,23	957,38	1,31	28,43	20,95	0,40	2,28	2,03	2,41
12,33	2,97	0,20	923,02	1,15	21,74	18,75	0,37	1,69	1,73	2,27
14,083	2,19	0,22	885,91	1,09	18,92	17,33	0,35	1,53	1,79	2,17
15,83	1,89	0,22	814,87	1,01	15,88	15,79	0,35	1,06	1,45	1,99
17,58	2,03	0,21	760,16	1,00	13,97	15,00	0,35	0,75	1,59	1,87
19,33	3,69	0,20	745,81	1,19	11,88	15,04	0,36	0,47	1,85	1,83
22	2,20	0,18	738,99	0,80	10,13	16,03	0,37	1,14	1,63	1,79
24	2,64	0,19	727,19	0,76	8,74	16,82	0,40	0,97	1,54	1,78
26	3,02	0,18	721,80	0,92	8,37	17,60	0,41	0,89	1,81	1,75
28	2,04	0,17	663,36	1,02	7,30	17,17	0,41	0,52	6,54	1,55
30	2,10	0,22	688,49	0,66	6,94	18,88	0,46	0,80	1,26	1,66
45	3,05	0,22	606,08	1,09	4,30	23,94	0,57	0,63	1,48	1,45
60	1,46	0,27	561,44	0,47	3,03	28,40	0,66	0,27	0,40	1,29
75	0,82	0,23	499,11	0,40	2,94	32,70	0,64	0,31	0,38	1,21
90	1,30	0,25	451,27	0,47	1,96	36,54	0,65	0,47	0,11	1,10

Expérience n°11

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Tunisie
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20
<i>Débit moyen (mL)</i>	18.1	<i>Irradiation</i>	Oui

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
2,58	7,88	0,38	931,56	2,68	100,28	46,30	0,50	34,92	8,20	3,11
4	7,33	0,37	1143,31	2,32	73,79	41,99	0,42	12,51	3,55	3,63
6,5	5,88	0,31	1299,64	1,78	55,21	32,78	0,32	5,61	1,54	3,46
8,5	5,55	0,27	1264,70	1,66	38,34	27,70	0,26	3,81	0,65	3,27
10,25	3,98	0,28	1199,75	1,43	27,95	24,32	0,24	2,85	-0,47	3,10
12	4,18	0,25	1167,70	1,05	22,84	21,69	0,22	2,14	-0,92	2,91
14	3,36	0,23	1077,38	1,29	16,47	19,40	0,22	1,75	-1,02	2,67
15,5	3,49	0,21	1053,06	1,03	13,48	18,72	0,24	1,22	-0,31	2,58
17,5	3,72	0,28	1027,97	1,09	11,38	19,20	0,28	1,14	0,53	2,51
19	2,57	0,27	987,72	0,83	9,08	19,37	0,30	1,21	-0,12	2,40
21	3,31	0,23	949,10	0,85	8,91	20,88	0,36	1,01	0,00	2,33
23	3,26	0,20	898,59	0,98	6,75	22,17	0,41	0,96	0,27	2,25
25	2,78	0,26	880,27	0,81	6,16	23,65	0,46	1,10	-0,41	2,19
27	2,74	0,24	836,72	0,88	5,44	24,53	0,51	1,10	-1,21	2,09
29	2,36	0,22	815,63	0,83	4,14	25,67	0,55	1,07	-0,89	2,05
45	1,86	0,27	695,14	0,72	3,52	30,93	0,70	1,01	-2,18	1,71
60	1,32	0,30	611,21	0,87	1,83	34,00	0,75	1,12	-1,84	1,54
75	1,18	0,29	535,40	0,69	1,30	36,52	0,80	0,64	-1,87	1,33
90	0,91	0,32	460,13	0,88	1,23	41,65	0,86	0,71	-1,56	1,15

Expérience n°12

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Tunisie
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	17.7	<i>Irradiation</i>	Oui

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
3,583	8,12	0,42	951,20	3,78	102,70	52,24	0,65	52,95	14,73	3,14
5,33	8,41	0,38	1213,89	3,57	88,02	45,60	0,54	17,76	8,97	3,64
7,083	7,03	0,35	1236,67	2,98	69,42	36,82	0,43	6,73	6,32	3,45
8,83	5,36	0,35	1167,84	2,46	53,73	30,02	0,37	4,17	4,86	3,12
10,5	4,78	0,32	1151,56	2,00	39,49	26,54	0,33	3,40	3,76	2,96
12,25	4,21	0,30	1053,87	2,01	31,19	22,75	0,30	2,86	3,92	2,66
14	4,15	0,27	1011,69	1,98	24,61	20,48	0,27	2,19	3,52	2,50
15,75	2,57	0,27	937,49	1,40	20,86	18,32	0,26	1,98	2,17	2,32
17,5	3,03	0,23	933,89	1,35	16,03	17,61	0,27	1,74	2,20	2,24
19,25	3,46	0,21	907,71	1,19	13,58	17,06	0,28	1,80	1,54	2,18
22	3,22	0,20	806,27	1,15	10,60	16,71	0,34	1,36	2,00	2,03
24	2,60	0,22	813,17	1,28	9,35	17,05	0,40	1,12	2,07	1,95
26	2,71	0,25	780,80	1,21	8,16	17,86	0,45	1,13	2,29	1,90
28	2,76	0,24	780,90	1,06	6,55	19,32	0,50	1,13	2,18	1,89
30	3,11	0,24	744,47	1,17	7,08	19,72	0,53	0,88	2,12	1,77
45	2,17	0,24	621,37	0,96	3,47	25,00	0,63	0,95	0,98	1,51
60,166	2,00	0,26	550,16	1,00	2,57	27,78	0,63	0,72	0,51	1,34
75	1,13	0,24	488,27	1,01	1,89	30,71	0,65	0,99	0,28	1,18
90	2,16	0,24	413,42	1,42	1,39	32,10	0,66	0,35	0,85	1,01

Expérience n°13

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Chine
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	19.1	<i>Irradiation</i>	Non

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
2	3,98	0,48	478,28	2,25	61,91	59,11	0,45	52,33	9,89	2,35
3,66	4,81	0,33	538,28	2,02	40,62	49,68	0,49	14,09	6,60	2,36
5,33	4,09	0,43	596,00	2,52	33,52	46,42	0,54	9,20	7,21	2,36
6,9	3,12	0,34	610,18	1,91	26,56	41,88	0,54	7,42	5,28	2,28
8,5	3,12	0,42	566,24	2,03	21,31	34,96	0,56	5,50	5,81	2,05
10,25	3,13	0,37	566,81	2,05	18,85	32,11	0,59	4,41	5,12	1,96
12	3,18	0,32	514,13	2,17	13,70	27,58	0,62	2,45	6,23	1,74
13,75	2,62	0,36	511,25	1,77	11,47	26,05	0,66	2,48	4,97	1,69
15,5	2,11	0,32	480,11	1,78	8,63	24,22	0,72	1,65	5,27	1,55
17,25	2,35	0,29	491,05	1,34	8,16	24,22	0,74	2,07	3,36	1,54
19	2,69	0,36	492,11	1,19	8,36	24,10	0,81	2,12	3,81	1,51
21	2,46	0,42	440,53	1,58	7,00	22,10	0,86	1,15	5,08	1,36
23	1,86	0,26	411,12	1,49	7,65	21,48	0,89	1,66	4,97	1,23
25	1,01	0,33	435,98	1,28	5,73	22,96	0,91	1,29	4,20	1,27
27	2,62	0,38	399,06	1,45	5,19	21,11	0,95	0,12	3,77	1,18
29	1,85	0,40	354,82	1,34	5,01	19,46	0,98	0,39	4,11	1,08
45	0,40	0,34	316,48	0,88	3,29	19,01	0,97	0,92	3,52	0,86
60	-0,19	0,26	260,24	0,79	2,88	17,45	0,88	1,57	3,19	0,68
75	-0,39	0,26	213,91	0,79	0,09	15,72	0,76	0,44	2,69	0,55
90	-0,05	0,21	172,77	0,60	0,58	13,94	0,66	0,03	2,62	0,43

Expérience n°14

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Chine
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	18.2	<i>Irradiation</i>	Non

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
1,75	4,30	0,33	397,73	1,46	67,18	51,36	0,41	49,83	8,09	2,22
3,33	4,81	0,28	463,57	1,28	45,90	44,78	0,46	15,21	5,36	2,30
5	4,14	0,29	496,47	1,12	32,74	39,86	0,45	9,41	4,32	2,24
6,75	3,55	0,29	477,77	0,93	24,01	33,12	0,47	6,48	3,34	2,03
8,5	2,55	0,29	485,54	1,10	19,62	30,32	0,51	5,28	3,77	1,96
10,25	2,43	0,32	480,20	0,89	14,12	27,32	0,53	3,85	2,89	1,83
12	2,87	0,25	464,63	0,61	12,93	24,80	0,56	3,65	2,90	1,72
13,75	1,60	0,27	428,46	0,72	10,27	22,09	0,62	2,59	3,66	1,57
15,5	1,89	0,30	450,37	0,56	7,72	22,28	0,67	1,81	2,74	1,57
17,25	1,98	0,27	413,48	0,68	7,25	20,43	0,70	1,88	3,14	1,44
19	1,68	0,26	418,47	0,41	6,65	20,38	0,73	1,77	3,37	1,42
21	2,42	0,28	399,31	0,80	5,45	19,83	0,77	1,78	3,46	1,34
23	2,67	0,29	381,89	1,06	5,66	19,06	0,78	1,66	3,36	1,25
25	1,70	0,22	363,34	0,60	4,68	18,16	0,80	1,53	3,22	1,17
27	1,51	0,29	347,25	0,58	3,66	17,48	0,80	1,34	2,69	1,11
29	1,37	0,28	327,23	0,35	2,50	16,61	0,80	1,27	2,05	1,03
45	0,89	0,22	258,75	0,31	0,69	14,47	0,77	1,06	1,80	0,73
60	-0,20	0,16	213,51	0,31	1,06	12,99	0,71	0,75	1,85	0,60
75	0,64	0,19	198,14	1,03	0,79	13,05	0,70	1,00	2,69	0,54
90	-0,33	0,14	180,52	1,09	2,53	12,47	0,68	0,62	2,89	0,48

Expérience n°15

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Chine
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	18.5	<i>Irradiation</i>	Oui

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
2	4,33	0,39	410,77	2,01	68,42	52,61	0,43	55,41	9,25	2,25
3,5	4,15	0,32	468,63	1,58	52,00	44,14	0,47	14,32	6,15	2,31
5,25	3,61	0,29	527,97	1,45	36,39	40,39	0,46	8,10	4,63	2,34
7	3,63	0,28	535,85	1,30	28,12	35,27	0,47	5,06	3,90	2,23
8,75	3,58	0,27	537,20	1,23	20,28	31,16	0,47	4,12	3,58	2,11
10,5	2,63	0,29	504,11	1,29	17,42	27,00	0,49	3,03	4,08	1,91
12,25	2,75	0,32	496,70	1,31	16,13	25,25	0,56	2,58	3,62	1,83
14	2,52	0,32	509,53	1,11	12,62	24,31	0,60	2,71	3,24	1,81
15,75	2,11	0,31	461,00	1,15	10,47	21,62	0,67	1,87	3,28	1,62
17,5	2,18	0,32	463,89	1,08	7,83	21,32	0,73	1,59	3,40	1,59
19,25	2,22	0,30	457,91	1,07	5,60	20,62	0,81	1,99	3,65	1,54
21	2,21	0,31	427,18	1,32	7,05	19,70	0,84	1,55	3,80	1,44
23	3,43	0,23	420,06	1,61	5,56	19,44	0,90	1,44	4,13	1,38
25	2,42	0,33	408,17	1,56	6,19	19,16	0,92	1,21	4,29	1,33
27	2,37	0,28	385,01	1,00	5,45	18,25	0,94	1,30	3,12	1,24
29	2,37	0,31	379,64	1,03	2,81	18,12	0,97	1,02	3,22	1,20
45	1,76	0,33	289,88	0,79	2,62	15,42	0,96	0,49	2,55	0,87
60	-0,36	0,23	246,68	0,70	3,21	14,18	0,92	0,84	2,46	0,71
75	-0,23	0,23	209,55	0,70	2,34	13,18	0,88	-0,07	2,52	0,58
90	0,13	0,26	177,95	0,73	0,19	12,52	0,80	0,54	2,05	0,48

Expérience n°16

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Niger
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	18.4	<i>Irradiation</i>	Non

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
1.83	1.04	0.30	69.89	0.42	30.08	27.75	5.31	47.27	3.06	0.38
3.5	1.00	0.21	37.80	0.29	17.34	17.57	5.37	7.19	2.70	0.23
5.25	0.68	0.22	28.48	0.43	12.38	13.37	4.40	3.69	2.84	0.19
7	0.27	1.04	23.45	0.50	7.43	10.65	3.56	2.11	2.71	0.15
8.75	0.85	0.12	18.90	0.61	4.75	8.67	2.89	1.82	3.12	0.12
10.5	1.29	0.16	15.56	0.35	3.93	6.90	2.35	0.62	2.41	0.11
12.25	0.47	0.13	13.27	0.36	2.93	5.76	1.98	0.55	2.26	0.09
14	0.33	0.11	11.20	0.44	2.61	5.02	1.73	0.21	2.35	0.08
15.75	0.94	0.13	9.32	0.38	2.63	4.01	1.50	-0.11	2.25	0.06
17.25	1.26	0.07	8.20	0.41	1.75	3.63	1.29	0.34	2.27	0.05
19	0.81	0.09	7.22	0.37	1.28	3.14	1.20	-0.67	2.28	0.05
21	0.81	0.10	6.70	0.37	0.75	2.79	1.04	0.25	1.98	0.04
23	0.39	0.05	5.50	0.36	0.98	2.41	0.94	-0.09	2.24	0.04
25	1.21	0.09	5.16	0.33	1.73	2.04	0.84	-0.09	1.82	0.03
27	0.28	0.12	5.03	0.53	0.97	1.97	0.76	-0.21	2.41	0.02
29	1.50	0.05	4.87	0.45	1.40	1.91	0.71	-0.11	1.72	0.02
45	0.61	0.01	2.84	0.17	1.87	1.03	0.42	0.17	1.09	0.01
60	0.82	0.08	1.90	0.17	1.12	0.79	0.31	0.46	0.97	0.01
75	0.08	0.07	1.54	0.16	1.29	0.62	0.24	0.08	0.58	0.01
90	1.22	0.07	1.40	0.54	0.49	0.76	0.22	-0.05	1.39	0.01

Expérience n°17

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Niger
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	17.5	<i>Irradiation</i>	Non

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
2.11	8.66	0.27	131.89	4.07	61.12	23.44	5.55	26.29	14.91	0.42
3.75	5.78	0.19	64.98	2.58	30.50	16.35	5.30	10.91	10.15	0.28
5.5	7.23	0.09	45.54	2.67	18.63	14.14	4.67	6.53	11.36	0.24
7.25	4.83	0.10	36.00	2.18	12.44	11.78	3.93	5.44	9.36	0.20
9	7.31	0.15	25.85	1.45	9.25	15.71	3.18	2.95	7.11	0.14
10.75	2.82	0.11	20.98	1.21	6.55	7.31	2.69	2.82	7.27	0.12
12.5	1.66	0.05	17.57	0.64	4.57	5.76	2.23	1.86	4.64	0.11
14.25	2.75	0.04	15.68	0.66	3.51	7.12	1.90	1.72	3.70	0.09
16	1.04	0.06	13.40	0.53	3.25	4.53	1.67	1.53	3.31	0.09
17.75	0.58	0.11	11.12	0.36	2.57	3.68	1.47	1.28	2.45	0.07
20	0.08	0.12	8.78	0.34	2.15	2.92	1.26	1.10	7.26	0.06
22	-0.82	0.00	7.40	0.21	1.20	2.56	1.06	0.83	3.73	0.05
24	0.32	-0.01	7.17	0.23	1.64	2.30	0.94	0.79	2.40	0.05
26	0.14	-0.05	5.85	0.15	1.46	1.90	0.86	1.10	1.70	0.04
28	-0.08	-0.05	4.98	0.17	0.66	1.53	0.78	0.42	1.38	0.04
30	0.31	0.01	5.79	0.18	1.60	1.77	0.74	1.17	18.77	0.04
45	1.23	0.03	3.00	0.06	0.80	0.96	0.46	1.14	8.88	0.03
75.5	1.33	0.00	2.20	0.02	0.62	3.03	0.31	0.25	1.38	0.02
90	-0.41	0.03	1.59	0.00	-0.35	0.45	0.24	0.02	0.73	0.01

Expérience n°18

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Niger
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	17.2	<i>Irradiation</i>	Non

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
2.25	1.44	0.20	36.26	1.61	27.90	19.74	4.23	36.83	8.42	0.30
4	1.67	0.21	20.23	1.38	17.05	13.58	4.44	5.88	7.72	0.19
5.75	-0.20	0.17	16.71	1.25	11.58	11.63	3.91	2.97	7.00	0.16
7.51	-1.01	0.13	12.55	0.77	10.38	8.65	3.27	1.45	5.15	0.12
9.5	0.66	0.15	10.36	0.77	6.04	7.49	2.71	0.15	4.41	0.10
11.1	-2.63	0.14	8.99	0.52	3.25	6.23	2.37	0.21	3.61	0.09
12.8	0.85	0.13	7.65	0.53	2.16	5.46	2.05	-0.40	3.46	0.09
14.5	-0.66	0.10	7.69	0.79	3.08	5.00	1.79	0.52	4.29	0.09
16.25	-2.72	0.12	6.25	0.46	2.51	4.24	1.57	-0.55	3.06	0.07
18	-0.19	0.09	5.52	0.44	2.07	3.55	1.38	-0.60	2.58	0.05
19.7	-1.57	0.14	4.88	0.43	2.65	2.98	1.24	-0.11	2.82	0.06
22	0.14	0.09	4.32	0.33	1.40	2.99	1.09	-0.69	2.22	0.05
24	-1.77	0.15	3.52	0.36	2.44	2.39	0.97	-0.33	2.56	0.04
26	-1.52	0.16	3.50	0.28	1.52	2.36	0.91	-0.64	1.88	0.05
28	0.70	0.09	3.21	0.37	0.63	2.26	0.81	-0.38	2.14	0.04
30	-1.25	0.17	2.81	0.34	0.31	1.79	0.76	-1.50	2.43	0.03
45	-0.79	0.14	1.78	0.20	0.68	1.08	0.51	-0.85	1.71	0.03
61	-1.40	0.08	1.16	0.17	-0.33	0.68	0.36	0.06	1.17	0.02
75	-0.90	0.05	1.07	0.13	1.15	0.62	0.27	-1.44	1.00	0.02
90	-1.43	0.11	0.62	0.09	0.83	0.55	0.25	-0.10	0.81	0.01

Expérience n°19

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Niger
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	17.1	<i>Irradiation</i>	Oui

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
3.75	0.50	0.42	80.90	2.72	28.17	27.28	8.88	21.49	4.72	0.45
5.5	2.48	0.36	52.86	2.45	20.27	20.54	7.94	8.41	3.66	0.34
7.25	0.16	0.32	44.16	2.03	13.32	16.97	6.64	6.24	3.27	0.29
9	0.73	0.50	35.28	1.87	9.03	13.55	5.51	4.16	2.78	0.23
10.75	1.03	0.25	26.31	1.64	6.66	10.12	4.55	2.48	2.65	0.17
12.5	1.07	0.21	21.73	1.65	5.15	8.31	3.83	1.84	2.61	0.15
14.25	1.01	0.18	17.87	1.59	4.08	6.91	3.27	1.24	2.48	0.12
16	-0.52	0.16	15.08	1.07	3.26	5.67	2.82	0.91	1.61	0.11
17.75	0.21	0.09	13.29	1.08	2.84	4.82	2.47	0.68	1.92	0.08
19.5	-0.36	0.10	10.86	0.92	1.59	3.92	2.12	0.18	1.40	0.07
21.25	0.59	0.13	9.54	1.28	1.69	3.49	1.87	0.43	2.28	0.08
23	0.39	0.14	8.31	0.81	2.18	2.78	1.65	0.15	1.00	0.05
25	0.06	0.11	7.50	0.93	0.94	2.55	1.50	0.23	1.27	0.05
27	0.46	0.12	6.59	0.81	1.33	2.38	1.36	0.23	1.26	0.05
29	0.65	0.14	5.95	0.94	1.50	2.18	1.23	0.20	1.35	0.04
45	-0.13	0.05	3.66	0.62	1.02	1.08	0.83	0.06	0.62	0.03
60	-0.45	0.14	2.98	0.71	0.80	0.90	0.69	0.15	0.69	0.02
75	0.72	0.07	2.53	0.74	-0.39	0.67	0.62	0.31	0.67	0.01
90	-0.14	0.08	1.70	0.85	1.16	0.52	0.51	-0.11	0.56	0.01

Expérience n°20

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Niger
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	16.7	<i>Irradiation</i>	Oui

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
1.91	7.14	0.24	58.57	4.33	29.99	22.39	6.64	6.13	12.40	0.34
3.75	9.66	0.26	42.48	3.37	20.18	25.22	6.58	3.88	8.22	0.28
5.5	4.72	0.22	36.09	3.16	13.66	14.77	5.97	3.23	7.28	0.23
7.25	4.39	0.21	29.57	2.80	10.10	11.85	5.04	2.23	6.25	0.20
9	3.84	0.12	25.27	2.69	8.19	9.85	4.36	2.04	6.47	0.18
10.75	2.44	0.16	19.97	2.11	5.96	7.93	3.77	1.27	4.55	0.13
12.5	2.83	0.12	16.32	1.79	5.69	8.70	3.23	0.44	5.83	0.10
14.25	1.27	0.13	14.04	1.66	3.94	5.17	2.90	0.93	4.23	0.10
16	2.01	0.16	12.73	1.59	3.15	6.69	2.55	1.18	3.44	0.09
17.45	3.62	0.08	12.43	1.49	3.22	7.74	2.31	1.53	3.67	0.08
19.5	3.12	0.11	10.31	1.45	3.14	3.60	2.09	0.94	3.67	0.07
21.25	1.52	0.13	9.22	1.39	2.62	3.30	1.96	0.55	5.01	0.07
23	0.21	0.07	7.77	1.19	2.21	2.64	1.76	0.40	3.20	0.06
25	1.49	0.06	7.33	1.11	2.01	2.55	1.61	0.40	1.36	0.06
27	0.41	0.10	6.95	1.08	0.72	2.14	1.45	0.27	2.07	0.05
29	0.33	0.05	4.70	0.91	1.66	1.98	1.30	0.33	1.42	0.03
45	0.69	0.06	3.27	0.86	1.44	1.12	0.85	0.46	2.16	0.02
60	-0.10	0.07	2.03	0.95	0.93	0.70	0.67	0.73	1.62	0.02
75.5	0.26	0.06	2.04	0.77	0.06	0.67	0.57	0.16	1.21	0.01
85	5.67	0.06	1.58	0.64	0.68	10.85	0.45	0.00	0.91	0.01

Expérience n°21

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Niger
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	18.2	<i>Irradiation</i>	Oui

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
1.83	-0.67	0.11	23.59	0.62	13.68	11.64	2.14	38.87	6.36	0.17
3.51	-1.77	0.07	12.11	0.58	9.01	7.50	2.52	8.39	4.90	0.10
5.33	-1.87	0.06	9.11	0.61	6.64	5.83	2.41	2.85	3.86	0.08
7.08	-2.51	0.02	7.51	0.65	4.75	4.90	2.14	0.16	3.24	0.08
8.83	0.63	0.05	5.98	0.72	3.65	3.96	1.82	0.16	3.11	0.06
10.51	-0.41	0.07	4.43	0.51	3.47	2.90	1.55	-0.07	1.92	0.06
12.33	-1.08	0.05	4.14	0.54	3.07	2.66	1.38	1.40	1.93	0.03
14.08	-0.96	0.06	3.59	0.46	2.87	2.32	1.20	-0.42	1.33	0.04
15.83	0.81	0.05	3.65	0.51	1.54	2.26	1.12	-0.51	1.90	0.05
17.51	-1.37	0.10	3.03	0.47	2.10	1.81	1.02	-0.65	2.37	0.04
19.33	-1.28	0.02	2.52	0.49	3.43	1.54	0.93	-0.62	1.32	0.03
22	0.24	0.06	2.50	0.72	1.73	1.57	0.86	-0.53	2.20	0.02
24	-0.55	0.03	2.08	0.41	2.24	1.33	0.80	-1.14	1.27	0.02
26	0.71	0.08	2.00	0.42	1.03	1.44	0.76	0.15	1.52	0.01
28	-2.59	0.07	1.92	0.38	1.02	1.32	0.68	0.16	-0.20	0.02
30	1.47	0.04	1.84	0.46	1.39	1.16	0.68	0.00	1.40	0.02
45	-0.75	0.06	0.94	0.37	0.67	0.73	0.48	0.15	1.11	0.01
60	-2.29	0.05	1.01	0.32	0.75	0.43	0.42	-0.35	0.79	0.00
75	1.09	0.04	0.58	0.43	0.63	0.43	0.33	-0.76	1.05	-0.01
90	-1.80	0.08	0.61	0.28	1.36	0.38	0.29	-0.29	-0.79	0.01

Expérience n°22

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Niger
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	17.2	<i>Irradiation</i>	Sans puis avec

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
4	3.25	0.30	60.61	2.03	34.16	20.46	5.07	26.21	8.15	0.31
6	3.65	0.19	31.29	1.57	17.70	14.19	4.69	3.54	6.49	0.20
8	2.44	0.17	25.20	1.21	12.04	11.04	3.85	2.22	5.35	0.16
10	2.63	3.25	19.43	1.17	7.98	8.86	3.10	1.46	4.69	0.13
12	2.95	0.14	16.44	0.84	4.55	7.34	2.49	0.64	4.02	0.11
14	1.28	0.13	14.16	0.70	3.89	5.90	2.07	0.43	3.16	0.09
16	3.03	0.11	10.50	0.76	4.20	4.46	1.71	0.25	3.62	0.07
18	1.58	0.04	9.18	0.47	2.48	4.03	1.44	0.33	2.42	0.06
20	0.72	0.10	9.86	1.06	2.68	4.19	1.67	0.31	2.19	0.07
22	1.74	0.09	9.75	1.27	1.99	3.99	1.79	-0.10	2.15	0.07
24	1.60	0.10	8.16	1.16	2.25	3.04	1.73	-0.04	1.91	0.06
26	0.38	0.17	8.01	1.05	1.74	2.89	1.64	0.10	1.62	0.05
28	0.71	0.07	6.87	1.24	2.81	2.56	1.54	0.11	2.00	0.04
30	-0.38	0.07	5.97	0.85	1.54	2.22	1.40	0.12	1.09	0.05
33	0.47	0.13	5.65	0.84	2.06	2.07	1.31	0.08	0.87	0.04
36	0.22	0.10	6.04	0.96	1.03	1.77	1.24	-0.13	1.02	0.04
39	0.80	0.06	4.11	0.76	-0.06	1.56	1.15	0.34	0.59	0.03
45	0.61	0.16	3.86	0.86	0.60	1.38	1.00	0.07	0.78	0.02
60.16	1.10	0.05	2.37	0.78	0.57	0.90	0.79	0.28	0.95	0.01
90	0.25	0.12	1.71	0.62	0.74	0.45	0.58	0.18	0.22	0.00

Expérience n°23

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Niger
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	17.5	<i>Irradiation</i>	2h sur sol sec puis sans

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
2	2.37	0.30	71.53	1.66	38.67	26.20	6.47	46.12	4.89	0.41
3.75	2.37	0.23	42.21	1.05	22.29	17.92	6.94	4.89	3.90	0.29
5.5	1.63	0.21	32.78	1.41	15.68	13.63	5.73	1.36	3.69	0.24
7.25	1.64	2.37	25.80	0.70	11.33	10.88	4.67	0.93	2.90	0.18
9	1.35	0.13	21.87	0.63	7.71	8.73	3.90	0.68	5.18	0.16
10.75	1.56	0.11	17.21	0.52	5.80	8.13	3.11	0.14	3.86	0.13
12.5	0.92	0.10	14.85	0.45	4.02	5.67	2.58	0.33	2.83	0.10
14.25	0.93	0.09	12.42	0.42	3.52	4.83	2.23	0.14	2.48	0.09
16	0.37	0.05	10.36	0.36	2.94	4.03	1.92	0.29	1.70	0.08
17.75	0.30	0.09	9.33	0.33	2.71	3.52	1.63	-0.01	1.34	0.07
19.5	0.66	0.06	7.89	0.31	2.34	2.83	1.42	0.15	2.47	0.06
22	0.78	0.09	6.61	0.37	1.62	2.49	1.17	0.12	1.73	0.05
24	0.20	0.10	5.79	0.28	1.80	2.11	1.03	0.07	1.31	0.04
26	0.38	0.05	5.10	0.22	1.39	1.81	0.92	0.00	1.58	0.03
28	0.51	0.07	4.58	0.27	1.49	1.64	0.83	0.13	1.16	0.03
30	0.37	0.05	4.60	0.46	1.18	1.50	0.74	0.12	1.22	0.03
45	0.61	0.05	2.47	0.12	0.43	0.92	0.45	0.24	0.40	0.01
60	0.43	0.03	1.52	0.09	0.20	0.63	0.32	0.14	0.33	0.01
75	0.01	0.02	1.20	0.08	0.36	0.42	0.24	0.14	-0.38	0.01
90	0.92	0.07	1.92	0.09	0.12	1.82	0.22	0.46	0.46	0.01

Expérience n°24

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Niger
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄ seul puis avec H ₂ O ₂	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	16.7	<i>Irradiation</i>	Oui

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
2.43	11.87	0.17	43.05	5.49	26.55	24.71	6.02	39.08	20.14	0.35
4.25	10.47	0.17	25.07	5.01	17.03	16.56	6.06	5.85	14.96	0.23
6	10.06	0.19	20.24	4.88	14.63	13.31	5.51	2.06	13.40	0.20
7.75	8.29	0.18	17.74	4.23	9.94	11.61	4.93	0.74	10.97	0.18
9.5	7.12	0.12	14.47	3.63	6.57	9.37	4.27	0.12	9.29	0.16
11.25	6.58	0.10	12.66	3.26	4.34	7.74	3.70	0.99	7.51	0.12
13	5.07	0.13	10.59	3.09	5.06	6.60	3.28	0.66	6.70	0.11
14.75	6.34	0.08	8.87	2.99	4.26	5.55	2.85	0.06	6.70	0.09
16.5	5.45	0.05	7.95	2.83	3.56	4.68	2.52	-1.14	6.11	0.09
18.25	4.78	0.08	7.08	2.73	3.49	4.08	2.31	-0.52	5.39	0.08
20	6.10	0.03	6.29	2.37	1.86	3.80	2.33	-0.42	4.19	0.08
22	5.22	0.10	5.68	1.67	1.08	3.35	2.48	-0.12	2.53	0.08
24	2.67	0.06	5.25	1.50	1.17	2.92	2.57	0.13	1.95	0.05
26	3.35	0.11	5.05	1.43	2.91	2.96	2.56	-0.81	1.72	0.06
28	0.89	0.03	4.64	1.28	1.94	2.67	2.37	0.51	1.03	0.06
30	4.73	0.10	4.02	1.23	2.55	2.39	2.17	0.25	0.30	0.05
45	1.54	0.07	2.02	0.92	0.94	1.04	1.07	-0.04	-1.27	0.03
60	0.25	0.02	1.32	0.73	2.04	0.83	0.68	-0.51	-2.87	0.02
75	1.59	0.03	1.25	0.73	1.98	0.54	0.54	-0.36	-2.45	0.02

Expérience n°25

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Niger
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	18.7	<i>Irradiation</i>	Sans puis <i>avec</i>

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
2	10.49	0.16	39.60	3.57	28.71	22.33	4.81	43.33	15.62	0.32
3.75	8.62	0.12	21.07	3.16	21.10	14.44	5.39	6.06	13.43	0.20
5.5	6.39	0.20	16.64	2.88	11.66	11.28	5.02	2.01	11.68	0.16
7.25	4.23	0.05	12.99	2.33	10.14	9.02	4.55	0.87	9.38	0.13
9	3.51	0.06	10.46	1.57	6.93	7.14	3.85	1.08	5.84	0.10
10.75	4.02	0.07	10.41	1.05	4.60	6.29	3.27	1.59	3.19	0.09
12.5	1.63	0.02	7.70	0.63	1.46	4.89	2.69	0.15	1.99	0.07
14.25	1.49	0.04	6.65	0.58	3.17	4.16	2.37	0.15	1.75	0.08
16	-1.06	0.06	5.61	0.75	0.76	3.22	2.40	-0.49	1.09	0.07
17.45	1.00	0.02	6.42	0.71	4.40	3.87	2.67	0.49	0.66	0.07
19.5	0.49	0.08	6.01	0.60	1.82	3.42	2.51	-0.26	0.18	0.07
21.5	1.41	0.06	5.67	0.52	1.00	3.20	2.29	0.80	0.19	0.07
23.5	0.88	0.04	5.12	0.48	1.49	2.73	2.08	0.64	-0.47	0.05
25.5	0.00	0.07	4.54	0.44	0.16	2.40	1.91	-0.19	-0.68	0.05
27.5	0.96	0.11	4.01	0.45	1.83	2.20	1.77	-0.23	-0.18	0.05
29.5	1.26	0.07	3.28	0.36	2.36	1.86	1.53	-0.24	-0.71	0.03
32	-2.18	-0.01	2.97	0.22	-1.87	1.71	1.20	-0.04	-0.74	0.03
54	-2.54	0.05	1.25	0.06	0.32	0.52	0.54	0.19	-1.49	0.02
75	1.63	0.00	0.98	0.01	1.43	0.54	0.38	-0.03	-1.93	0.01

Expérience n°26

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Niger
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	17.6	<i>Irradiation</i>	Oui

temps (min)	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
2.5	0.05	0.33	82.81	1.46	36.84	28.47	7.32	71.70	15.62	0.45
4	0.44	0.28	52.11	1.55	24.03	20.21	8.66	26.80	13.43	0.33
6	0.19	0.25	43.50	0.94	16.43	16.71	8.36	14.75	11.68	0.28
8	0.95	0.23	33.45	1.01	11.27	13.36	7.33	7.73	9.38	0.22
10	0.14	0.19	27.94	0.74	7.87	11.16	6.33	4.60	5.84	0.18
12	0.89	0.20	21.44	1.19	5.50	8.40	5.52	1.70	3.19	0.15
14	0.60	0.13	19.50	0.88	4.61	7.62	4.77	1.25	1.99	0.14
16	0.76	0.15	17.99	0.76	3.48	7.16	4.20	0.24	1.75	0.13
18	2.87	0.14	12.62	0.74	2.75	10.45	3.58	-1.15	1.09	0.09
20	0.29	0.13	11.48	0.63	2.14	4.54	3.19	-1.74	0.66	0.08
22	0.47	0.10	10.41	0.80	1.73	4.13	2.85	-1.69	0.18	0.08
24	-0.06	0.14	11.02	0.63	2.75	3.33	2.53	0.32	0.19	0.07
26	-0.09	0.10	7.83	0.54	1.26	3.13	2.29	-2.03	-0.47	0.06
28	4.88	0.10	7.96	0.58	1.72	9.67	2.05	-1.31	-0.68	0.06
30	-0.04	0.11	6.21	0.59	0.75	2.46	1.95	-2.23	-0.18	0.06
45	0.98	0.06	2.75	0.83	-0.27	1.17	1.15	-2.14	-0.71	0.02
60	0.09	0.07	2.03	0.46	-0.51	0.96	0.95	-1.75	-0.74	0.02

Annexe VI.

Expériences de dissolution: Vitesse, avancement, solubilité

Expérience n°3:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Loess Cap-Vert
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	18,5	<i>Irradiation</i>	non

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1.75	18.61	2.04E-08	5.10E-08	0.08	44.57	3.29E-08	8.23E-08	0.39	10.19	5.40E-09	1.35E-08	0.04
3.25	15.95	5.21E-09	7.03E-08	0.12	30.93	1.60E-08	1.19E-07	0.56	8.91	1.45E-09	1.86E-08	0.05
5	12.31	3.14E-09	7.76E-08	0.13	32.58	2.11E-08	1.51E-07	0.71	6.93	7.09E-10	2.05E-08	0.06
6.75	8.93	5.05E-09	8.47E-08	0.14	38.33	2.10E-08	1.88E-07	0.89	4.84	1.27E-09	2.23E-08	0.06
8.5	8.25	3.43E-09	9.22E-08	0.15	41.50	2.49E-08	2.28E-07	1.08	4.40	1.00E-09	2.42E-08	0.07
10.25	6.84	4.31E-09	9.89E-08	0.16	47.02	2.52E-08	2.72E-07	1.28	3.80	1.12E-09	2.61E-08	0.08
12	6.60	2.31E-09	1.05E-07	0.17	50.40	2.82E-08	3.19E-07	1.51	3.63	7.61E-10	2.78E-08	0.08
13.75	5.19	3.44E-09	1.10E-07	0.18	55.12	2.85E-08	3.69E-07	1.74	3.05	1.02E-09	2.93E-08	0.09
15.5	5.12	2.21E-09	1.15E-07	0.19	58.09	2.98E-08	4.20E-07	1.98	3.06	8.35E-10	3.09E-08	0.09
16.6	4.60	3.24E-09	1.18E-07	0.19	59.88	2.88E-08	4.52E-07	2.13	2.91	8.26E-10	3.19E-08	0.09
19	4.68	2.18E-09	1.24E-07	0.20	61.43	2.96E-08	5.22E-07	2.46	2.67	6.88E-10	3.37E-08	0.10
21	3.93	3.29E-09	1.30E-07	0.21	62.82	2.97E-08	5.81E-07	2.74	2.37	8.46E-10	3.52E-08	0.10
23	4.37	2.24E-09	1.35E-07	0.22	63.67	2.91E-08	6.40E-07	3.02	2.47	4.53E-10	3.65E-08	0.11
25	3.82	2.65E-09	1.40E-07	0.23	63.44	3.09E-08	7.00E-07	3.30	1.92	7.69E-10	3.77E-08	0.11
27	3.84	2.25E-09	1.45E-07	0.24	65.22	2.72E-08	7.58E-07	3.58	2.12	5.21E-10	3.90E-08	0.11
29	3.56	2.17E-09	1.49E-07	0.25	62.17	2.67E-08	8.12E-07	3.83	1.85	5.36E-10	4.01E-08	0.12
45	2.00	1.31E-09	1.77E-07	0.29	44.95	1.90E-08	1.18E-06	5.56	0.94	3.05E-10	4.68E-08	0.14
60	1.70	1.13E-09	1.96E-07	0.32	31.01	1.31E-08	1.42E-06	6.69	0.87	2.57E-10	5.10E-08	0.15
75	1.55	1.01E-09	2.12E-07	0.35	21.63	9.29E-09	1.59E-06	7.49	0.53	1.61E-10	5.42E-08	0.16
90	1.24	8.89E-10	2.26E-07	0.37	16.15	7.77E-09	1.71E-06	8.09	0.37	1.27E-10	5.63E-08	0.16

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1.75	115.01	8.71E-08	2.18E-07	2.17	16.38	2.00E-08	4.99E-08	0.15	0.62	3.36E-10	8.40E-10	0.15
3.25	110.70	5.02E-08	3.21E-07	3.20	13.25	1.06E-08	7.28E-08	0.22	0.53	9.13E-11	1.16E-09	0.21
5	108.81	4.48E-08	4.04E-07	4.04	13.56	1.32E-08	9.36E-08	0.29	0.42	7.89E-11	1.31E-09	0.24
6.75	102.74	5.44E-08	4.91E-07	4.90	15.21	1.34E-08	1.17E-07	0.36	0.34	8.49E-11	1.45E-09	0.26
8.5	108.17	4.30E-08	5.76E-07	5.75	16.29	1.62E-08	1.43E-07	0.44	0.30	8.82E-11	1.60E-09	0.29
10.25	100.66	4.80E-08	6.55E-07	6.55	18.50	1.62E-08	1.71E-07	0.53	0.28	9.41E-11	1.76E-09	0.32
12	101.03	4.27E-08	7.35E-07	7.34	19.74	1.83E-08	2.01E-07	0.62	0.28	8.52E-11	1.92E-09	0.35
13.75	96.37	4.34E-08	8.10E-07	8.09	21.64	1.85E-08	2.34E-07	0.72	0.27	9.92E-11	2.08E-09	0.38
15.5	94.40	2.84E-08	8.73E-07	8.72	22.83	2.02E-08	2.68E-07	0.82	0.28	9.12E-11	2.25E-09	0.41
16.6	84.99	4.46E-08	9.13E-07	9.12	23.85	1.90E-08	2.89E-07	0.89	0.28	9.73E-11	2.35E-09	0.43
19	90.69	3.63E-08	1.01E-06	10.09	24.56	1.94E-08	3.35E-07	1.03	0.28	9.20E-11	2.58E-09	0.47
21	83.80	3.40E-08	1.08E-06	10.80	25.05	1.96E-08	3.74E-07	1.15	0.28	9.88E-11	2.77E-09	0.50
23	77.87	2.58E-08	1.14E-06	11.39	25.43	1.93E-08	4.13E-07	1.27	0.29	9.90E-11	2.97E-09	0.54
25	66.29	2.73E-08	1.19E-06	11.93	25.42	2.03E-08	4.53E-07	1.39	0.29	1.07E-10	3.17E-09	0.58
27	62.09	2.68E-08	1.25E-06	12.47	26.08	1.79E-08	4.91E-07	1.51	0.30	9.44E-11	3.37E-09	0.61
29	59.46	2.44E-08	1.30E-06	12.98	24.82	1.74E-08	5.26E-07	1.62	0.29	9.72E-11	3.57E-09	0.65
45	27.94	1.19E-08	1.59E-06	15.88	16.91	1.18E-08	7.59E-07	2.34	0.28	9.09E-11	5.07E-09	0.92
60	17.58	7.41E-09	1.73E-06	17.32	11.51	8.05E-09	9.08E-07	2.80	0.25	8.09E-11	6.36E-09	1.16
75	10.51	4.78E-09	1.83E-06	18.24	8.08	5.78E-09	1.01E-06	3.12	0.22	7.17E-11	7.50E-09	1.37
90	9.02	4.45E-09	1.89E-06	18.93	6.29	5.00E-09	1.09E-06	3.37	0.20	7.00E-11	8.57E-09	1.56

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1.75	534.70	6.88E-07	1.72E-06	7.31	26.89	2.83E-08	7.09E-08	0.04	0.48	1.63E-10	4.07E-10	0.24
3.25	462.58	2.49E-07	2.42E-06	10.30	25.26	1.05E-08	1.00E-07	0.06	0.43	1.07E-10	6.09E-10	0.36
5	395.90	2.16E-07	2.83E-06	12.03	21.18	6.07E-09	1.14E-07	0.07	0.46	1.36E-10	8.22E-10	0.48
6.75	340.49	1.77E-07	3.18E-06	13.49	15.96	9.92E-09	1.28E-07	0.07	0.54	1.42E-10	1.06E-09	0.63
8.5	288.05	1.59E-07	3.47E-06	14.74	15.57	7.88E-09	1.44E-07	0.08	0.60	1.70E-10	1.34E-09	0.79
10.25	248.52	1.41E-07	3.73E-06	15.85	14.00	8.69E-09	1.58E-07	0.09	0.69	1.70E-10	1.63E-09	0.96
12	216.85	1.18E-07	3.96E-06	16.82	13.66	6.75E-09	1.72E-07	0.10	0.74	2.02E-10	1.96E-09	1.15
13.75	186.06	1.02E-07	4.15E-06	17.63	12.18	8.40E-09	1.85E-07	0.11	0.84	2.01E-10	2.31E-09	1.36
15.5	160.02	5.65E-08	4.29E-06	18.22	12.44	7.09E-09	1.99E-07	0.12	0.89	2.25E-10	2.69E-09	1.58
16.6	135.41	9.50E-08	4.37E-06	18.57	11.98	6.98E-09	2.07E-07	0.12	0.94	2.10E-10	2.93E-09	1.72
19	125.10	6.52E-08	4.56E-06	19.39	11.16	6.76E-09	2.23E-07	0.13	0.97	2.19E-10	3.44E-09	2.03
21	103.17	5.66E-08	4.69E-06	19.91	10.72	6.87E-09	2.37E-07	0.14	1.01	2.29E-10	3.89E-09	2.29
23	86.83	4.60E-08	4.79E-06	20.34	10.58	5.16E-09	2.49E-07	0.14	1.05	2.28E-10	4.35E-09	2.56
25	72.08	4.40E-08	4.88E-06	20.72	9.22	6.64E-09	2.61E-07	0.15	1.07	2.43E-10	4.82E-09	2.84
27	63.45	4.04E-08	4.96E-06	21.08	9.65	5.44E-09	2.73E-07	0.16	1.11	2.19E-10	5.28E-09	3.11
29	56.85	3.86E-08	5.04E-06	21.42	8.97	5.24E-09	2.83E-07	0.16	1.07	2.19E-10	5.72E-09	3.37
45	21.63	1.56E-08	5.47E-06	23.26	4.95	3.03E-09	3.49E-07	0.20	0.93	1.85E-10	8.95E-09	5.27
60	13.20	9.52E-09	5.66E-06	24.06	3.67	2.09E-09	3.88E-07	0.23	0.74	1.47E-10	1.14E-08	6.73
75	8.16	6.13E-09	5.78E-06	24.56	1.80	9.75E-10	4.11E-07	0.24	0.58	1.16E-10	1.34E-08	7.90
90	6.16	5.17E-09	5.87E-06	24.92	0.60	4.12E-10	4.21E-07	0.24	0.47	1.04E-10	1.51E-08	8.87

Expérience n°4:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Loess Cap-Vert
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	18,5	<i>Irradiation</i>	non

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1.5	11.47	1.40E-08	3.15E-08	0.05	43.76	3.59E-08	8.08E-08	0.38	12.44	7.33E-09	1.65E-08	0.05
3.25	9.80	2.15E-09	4.56E-08	0.08	31.19	1.78E-08	1.28E-07	0.60	9.91	2.11E-09	2.47E-08	0.07
5	6.89	3.13E-09	5.02E-08	0.08	34.42	2.09E-08	1.62E-07	0.76	8.36	9.76E-10	2.74E-08	0.08
6.75	5.88	1.80E-09	5.45E-08	0.09	39.24	2.17E-08	1.99E-07	0.94	6.00	1.31E-09	2.94E-08	0.09
8.5	4.46	2.09E-09	5.79E-08	0.10	42.63	2.45E-08	2.39E-07	1.13	5.12	8.86E-10	3.14E-08	0.09
10.25	3.85	7.35E-10	6.04E-08	0.10	47.23	2.39E-08	2.82E-07	1.33	4.05	1.59E-09	3.35E-08	0.10
12	2.64	1.76E-09	6.26E-08	0.10	49.24	2.45E-08	3.24E-07	1.53	4.38	1.13E-09	3.59E-08	0.10
13.75	2.61	1.49E-09	6.54E-08	0.11	50.96	2.86E-08	3.70E-07	1.75	3.96	3.54E-10	3.72E-08	0.11
15.5	2.42	4.00E-09	7.02E-08	0.12	55.85	2.59E-08	4.18E-07	1.97	2.70	1.16E-09	3.85E-08	0.11
17.25	3.91	-5.78E-10	7.32E-08	0.12	55.96	2.92E-08	4.66E-07	2.20	3.04	4.14E-10	3.99E-08	0.12
19	1.84	1.23E-09	7.38E-08	0.12	59.18	2.74E-08	5.16E-07	2.43	2.26	8.02E-10	4.10E-08	0.12
21	1.82	6.87E-10	7.57E-08	0.12	59.32	2.80E-08	5.71E-07	2.69	2.34	5.58E-10	4.23E-08	0.12
23	1.41	1.11E-10	7.65E-08	0.13	60.02	2.80E-08	6.27E-07	2.96	2.02	5.28E-10	4.34E-08	0.13
25	0.79	2.06E-09	7.87E-08	0.13	60.35	2.67E-08	6.82E-07	3.22	1.81	5.36E-10	4.45E-08	0.13
27	1.90	-1.94E-10	8.05E-08	0.13	59.19	2.68E-08	7.35E-07	3.47	1.71	6.83E-10	4.57E-08	0.13
29	0.81	7.03E-10	8.10E-08	0.13	58.63	2.52E-08	7.87E-07	3.71	1.89	5.79E-10	4.70E-08	0.14
45	1.68	1.07E-09	9.52E-08	0.16	43.27	1.84E-08	1.14E-06	5.36	1.33	4.98E-10	5.56E-08	0.16
60	1.24	7.75E-10	1.09E-07	0.18	30.42	1.30E-08	1.37E-06	6.47	1.98	5.93E-10	6.37E-08	0.18
75	0.84	4.81E-10	1.18E-07	0.20	22.06	9.29E-09	1.54E-06	7.26	1.28	4.20E-10	7.13E-08	0.21
90	0.34	2.43E-10	1.24E-07	0.20	14.98	7.21E-09	1.66E-06	7.84	1.24	4.27E-10	7.77E-08	0.23

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1.5	109.06	9.17E-08	2.06E-07	2.06	16.79	2.27E-08	5.11E-08	0.16	0.92	5.52E-10	1.24E-09	0.23
3.25	99.95	4.68E-08	3.28E-07	3.27	13.09	1.12E-08	8.08E-08	0.25	0.74	1.39E-10	1.85E-09	0.34
5	99.58	4.25E-08	4.06E-07	4.06	13.83	1.34E-08	1.02E-07	0.32	0.60	1.12E-10	2.06E-09	0.38
6.75	95.43	4.40E-08	4.82E-07	4.81	15.47	1.35E-08	1.26E-07	0.39	0.48	1.15E-10	2.26E-09	0.41
8.5	94.40	4.71E-08	5.61E-07	5.61	16.50	1.50E-08	1.51E-07	0.46	0.42	1.02E-10	2.45E-09	0.45
10.25	96.68	4.48E-08	6.41E-07	6.41	17.94	1.54E-08	1.78E-07	0.55	0.37	1.08E-10	2.64E-09	0.48
12	95.88	4.23E-08	7.18E-07	7.17	18.93	1.59E-08	2.05E-07	0.63	0.35	1.03E-10	2.82E-09	0.51
13.75	93.16	3.85E-08	7.88E-07	7.88	19.79	1.78E-08	2.34E-07	0.72	0.33	9.70E-11	3.00E-09	0.55
15.5	88.08	4.08E-08	8.58E-07	8.57	21.36	1.73E-08	2.65E-07	0.82	0.31	1.05E-10	3.17E-09	0.58
17.25	87.32	3.38E-08	9.23E-07	9.22	21.98	1.91E-08	2.97E-07	0.91	0.31	9.86E-11	3.35E-09	0.61
19	80.41	3.67E-08	9.85E-07	9.84	23.35	1.78E-08	3.29E-07	1.01	0.30	1.00E-10	3.52E-09	0.64
21	79.09	3.15E-08	1.05E-06	10.52	23.41	1.89E-08	3.66E-07	1.13	0.30	1.03E-10	3.73E-09	0.68
23	72.91	3.08E-08	1.12E-06	11.14	24.12	1.80E-08	4.03E-07	1.24	0.30	1.03E-10	3.93E-09	0.72
25	69.06	2.88E-08	1.17E-06	11.74	23.92	1.77E-08	4.39E-07	1.35	0.30	1.03E-10	4.14E-09	0.75
27	64.98	2.40E-08	1.23E-06	12.27	23.61	1.78E-08	4.74E-07	1.46	0.31	1.10E-10	4.35E-09	0.79
29	57.88	2.45E-08	1.28E-06	12.75	23.55	1.67E-08	5.09E-07	1.57	0.32	1.05E-10	4.57E-09	0.83
45	34.30	1.46E-08	1.59E-06	15.88	17.44	1.23E-08	7.41E-07	2.28	0.29	9.67E-11	6.18E-09	1.12
60	21.31	9.19E-09	1.77E-06	17.66	12.50	8.82E-09	8.99E-07	2.77	0.27	8.92E-11	7.57E-09	1.38
75	14.39	6.22E-09	1.88E-06	18.81	9.16	6.41E-09	1.01E-06	3.12	0.24	7.78E-11	8.82E-09	1.61
90	9.81	4.84E-09	1.97E-06	19.64	6.47	5.13E-09	1.10E-06	3.39	0.21	7.36E-11	9.96E-09	1.81

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1.5	469.32	6.71E-07	1.51E-06	6.42	27.15	3.18E-08	7.16E-08	0.04	0.51	1.93E-10	4.35E-10	0.26
3.25	387.50	2.16E-07	2.29E-06	9.72	23.88	1.54E-08	1.13E-07	0.07	0.47	1.27E-10	7.15E-10	0.42
5	335.90	1.91E-07	2.64E-06	11.23	23.67	1.07E-08	1.36E-07	0.08	0.53	1.47E-10	9.54E-10	0.56
6.75	292.87	1.59E-07	2.95E-06	12.53	20.43	1.16E-08	1.55E-07	0.09	0.60	1.55E-10	1.22E-09	0.72
8.5	251.33	1.50E-07	3.22E-06	13.68	19.21	1.00E-08	1.74E-07	0.10	0.66	1.80E-10	1.51E-09	0.89
10.25	222.99	1.17E-07	3.45E-06	14.67	17.46	1.34E-08	1.95E-07	0.11	0.74	1.72E-10	1.82E-09	1.07
12	189.00	1.02E-07	3.64E-06	15.48	18.75	1.05E-08	2.15E-07	0.13	0.78	1.87E-10	2.13E-09	1.26
13.75	162.08	9.37E-08	3.82E-06	16.21	17.54	7.58E-09	2.31E-07	0.13	0.83	2.09E-10	2.48E-09	1.46
15.5	142.24	8.38E-08	3.97E-06	16.87	14.91	1.14E-08	2.48E-07	0.14	0.90	2.04E-10	2.84E-09	1.67
17.25	125.67	7.63E-08	4.11E-06	17.46	16.00	8.14E-09	2.65E-07	0.15	0.93	2.20E-10	3.21E-09	1.89
19	112.28	6.46E-08	4.23E-06	17.99	14.41	9.92E-09	2.81E-07	0.16	0.98	2.16E-10	3.59E-09	2.12
21	96.38	5.84E-08	4.36E-06	18.51	14.75	8.65E-09	2.99E-07	0.17	1.00	2.23E-10	4.03E-09	2.38
23	84.57	4.86E-08	4.46E-06	18.96	13.95	8.37E-09	3.16E-07	0.18	1.03	2.24E-10	4.48E-09	2.64
25	72.55	4.45E-08	4.56E-06	19.36	13.34	8.22E-09	3.33E-07	0.19	1.05	2.23E-10	4.93E-09	2.90
27	63.96	4.02E-08	4.64E-06	19.72	12.93	9.24E-09	3.51E-07	0.20	1.05	2.29E-10	5.38E-09	3.17
29	57.01	3.96E-08	4.72E-06	20.06	13.49	8.47E-09	3.68E-07	0.21	1.07	2.18E-10	5.83E-09	3.43
45	26.06	1.88E-08	5.19E-06	22.04	11.07	7.29E-09	4.94E-07	0.29	0.93	1.86E-10	9.05E-09	5.33
60	16.10	1.19E-08	5.42E-06	23.02	11.16	6.94E-09	6.01E-07	0.35	0.75	1.49E-10	1.16E-08	6.81
75	11.11	7.98E-09	5.57E-06	23.65	8.90	5.74E-09	6.96E-07	0.40	0.59	1.18E-10	1.36E-08	7.99
90	6.74	5.65E-09	5.67E-06	24.09	8.24	5.66E-09	7.82E-07	0.45	0.46	1.00E-10	1.52E-08	8.95

Expérience n°5:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Loess Cap-Vert
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	18,8	<i>Irradiation</i>	oui

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1.5	10.88	1.33E-08	2.98E-08	0.05	44.73	3.67E-08	8.26E-08	0.39	11.50	6.77E-09	1.52E-08	0.04
3.25	7.49	1.94E-09	4.32E-08	0.07	32.18	1.84E-08	1.31E-07	0.62	8.63	1.17E-09	2.22E-08	0.06
5	5.40	3.13E-09	4.76E-08	0.08	35.31	2.33E-08	1.67E-07	0.79	6.34	1.07E-09	2.41E-08	0.07
6.75	5.00	3.68E-10	5.07E-08	0.08	41.76	2.24E-08	2.07E-07	0.98	4.94	9.74E-10	2.59E-08	0.08
8.5	3.02	1.98E-09	5.27E-08	0.09	44.49	2.73E-08	2.51E-07	1.18	4.04	8.63E-10	2.75E-08	0.08
10.25	2.94	-8.99E-10	5.37E-08	0.09	50.65	2.52E-08	2.97E-07	1.40	3.39	7.30E-10	2.89E-08	0.08
12	1.06	9.93E-10	5.37E-08	0.09	52.07	2.81E-08	3.43E-07	1.62	2.85	7.49E-10	3.02E-08	0.09
13.75	1.23	1.93E-10	5.48E-08	0.09	55.63	2.72E-08	3.92E-07	1.85	2.57	6.89E-10	3.15E-08	0.09
15.5	0.80	-6.09E-10	5.44E-08	0.09	56.77	3.43E-08	4.46E-07	2.10	2.34	7.38E-10	3.27E-08	0.09
17.25	0.06	3.43E-09	5.69E-08	0.09	64.10	2.69E-08	4.99E-07	2.36	2.28	5.66E-10	3.39E-08	0.10
19	2.22	3.46E-10	6.02E-08	0.10	61.15	3.18E-08	5.51E-07	2.60	2.01	6.55E-10	3.49E-08	0.10
21	1.35	6.77E-10	6.12E-08	0.10	64.57	3.13E-08	6.14E-07	2.90	1.98	5.97E-10	3.62E-08	0.11
23	1.16	4.61E-10	6.23E-08	0.10	65.72	3.10E-08	6.76E-07	3.19	1.88	5.45E-10	3.73E-08	0.11
25	0.91	6.99E-10	6.35E-08	0.10	65.99	2.70E-08	7.34E-07	3.46	1.75	5.36E-10	3.84E-08	0.11
27	0.96	2.97E-10	6.45E-08	0.11	61.76	2.80E-08	7.89E-07	3.72	1.67	4.47E-10	3.94E-08	0.11
29	0.69	5.25E-10	6.53E-08	0.11	60.79	2.61E-08	8.43E-07	3.98	1.50	4.86E-10	4.03E-08	0.12
45	0.96	5.43E-10	7.39E-08	0.12	40.20	1.71E-08	1.19E-06	5.61	1.29	4.03E-10	4.74E-08	0.14
60	0.28	3.64E-11	7.82E-08	0.13	26.23	1.15E-08	1.40E-06	6.62	0.95	3.31E-10	5.29E-08	0.15
75	-0.59	-3.83E-10	7.56E-08	0.12	19.85	8.77E-09	1.55E-06	7.34	1.09	3.74E-10	5.82E-08	0.17
90	-0.43	-3.13E-10	7.04E-08	0.12	15.60	7.62E-09	1.68E-06	7.92	1.16	4.08E-10	6.41E-08	0.19

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1.5	97.70	2.25E-08	1.85E-07	1.85	16.65	2.25E-08	5.07E-08	0.16	0.99	5.91E-10	1.33E-09	0.24
3.25	97.76	1.09E-08	3.02E-07	3.02	13.25	1.09E-08	8.00E-08	0.25	0.93	3.17E-10	2.12E-09	0.39
5	102.40	1.47E-08	3.87E-07	3.87	13.66	1.47E-08	1.02E-07	0.32	0.93	3.83E-10	2.74E-09	0.50
6.75	98.61	1.39E-08	4.68E-07	4.68	16.03	1.39E-08	1.27E-07	0.39	1.01	4.33E-10	3.45E-09	0.63
8.5	98.73	1.75E-08	5.47E-07	5.47	16.90	1.75E-08	1.55E-07	0.48	1.13	4.98E-10	4.26E-09	0.78
10.25	94.49	1.62E-08	6.23E-07	6.22	19.46	1.62E-08	1.84E-07	0.57	1.27	5.29E-10	5.16E-09	0.94
12	93.10	1.86E-08	6.98E-07	6.98	20.13	1.86E-08	2.15E-07	0.66	1.40	5.94E-10	6.14E-09	1.12
13.75	91.12	1.74E-08	7.72E-07	7.71	21.89	1.74E-08	2.46E-07	0.76	1.55	6.68E-10	7.25E-09	1.32
15.5	89.22	2.40E-08	8.45E-07	8.44	22.17	2.40E-08	2.82E-07	0.87	1.73	7.07E-10	8.45E-09	1.54
17.25	88.39	1.71E-08	9.18E-07	9.17	26.10	1.71E-08	3.18E-07	0.98	1.88	7.23E-10	9.70E-09	1.77
19	87.08	2.17E-08	9.84E-07	9.83	24.32	2.17E-08	3.52E-07	1.09	1.99	7.75E-10	1.10E-08	2.01
21	79.67	2.15E-08	1.05E-06	10.49	26.24	2.15E-08	3.96E-07	1.22	2.13	7.95E-10	1.26E-08	2.29
23	71.72	2.14E-08	1.11E-06	11.11	27.09	2.14E-08	4.38E-07	1.35	2.23	8.27E-10	1.42E-08	2.59
25	68.74	1.86E-08	1.17E-06	11.67	27.43	1.86E-08	4.79E-07	1.47	2.33	8.42E-10	1.59E-08	2.89
27	59.65	1.98E-08	1.21E-06	12.14	25.74	1.98E-08	5.17E-07	1.59	2.40	8.46E-10	1.76E-08	3.20
29	53.39	1.82E-08	1.26E-06	12.59	25.68	1.82E-08	5.55E-07	1.71	2.44	8.18E-10	1.92E-08	3.50
45	27.48	1.19E-08	1.54E-06	15.34	16.96	1.19E-08	7.96E-07	2.45	2.27	7.35E-10	3.17E-08	5.76
60	17.06	8.24E-09	1.68E-06	16.81	11.27	8.24E-09	9.47E-07	2.92	1.84	6.13E-10	4.18E-08	7.60
75	13.20	6.58E-09	1.79E-06	17.84	9.00	6.58E-09	1.06E-06	3.26	1.67	5.41E-10	5.04E-08	9.18
90	11.17	5.80E-09	1.87E-06	18.71	7.20	5.80E-09	1.15E-06	3.55	1.34	4.76E-10	5.80E-08	10.57

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1.5	482.39	6.90E-07	1.55E-06	6.60	27.65	3.24E-08	7.29E-08	0.04	0.07	4.30E-11	9.67E-11	0.13
3.25	416.08	2.00E-07	2.33E-06	9.90	24.54	1.20E-08	1.12E-07	0.06	0.12	3.63E-11	1.66E-10	0.22
5	340.01	2.02E-07	2.68E-06	11.39	21.63	1.24E-08	1.33E-07	0.08	0.11	-1.39E-12	1.97E-10	0.26
6.75	298.81	1.47E-07	2.99E-06	12.69	20.28	1.20E-08	1.54E-07	0.09	0.06	3.67E-11	2.28E-10	0.30
8.5	246.00	1.45E-07	3.24E-06	13.78	19.23	1.14E-08	1.75E-07	0.10	0.08	3.26E-11	2.88E-10	0.39
10.25	215.83	1.15E-07	3.47E-06	14.74	18.28	1.06E-08	1.94E-07	0.11	0.08	4.07E-11	3.52E-10	0.47
12	182.47	1.08E-07	3.66E-06	15.57	17.20	1.16E-08	2.14E-07	0.12	0.09	2.34E-13	3.88E-10	0.52
13.75	160.13	8.58E-08	3.83E-06	16.29	17.25	1.16E-08	2.34E-07	0.14	0.05	1.44E-11	4.01E-10	0.54
15.5	135.74	9.98E-08	4.00E-06	16.98	17.28	1.10E-08	2.54E-07	0.15	0.05	1.26E-11	4.25E-10	0.57
17.25	129.80	6.03E-08	4.14E-06	17.57	16.90	1.01E-08	2.72E-07	0.16	0.04	4.65E-11	4.76E-10	0.64
19	104.99	6.86E-08	4.25E-06	18.05	16.09	1.10E-08	2.90E-07	0.17	0.08	-5.03E-12	5.13E-10	0.69
21	94.40	5.61E-08	4.37E-06	18.58	16.31	1.01E-08	3.12E-07	0.18	0.03	4.75E-11	5.55E-10	0.74
23	81.37	4.90E-08	4.48E-06	19.03	15.71	9.63E-09	3.31E-07	0.19	0.08	5.31E-12	6.08E-10	0.81
25	70.55	3.79E-08	4.57E-06	19.40	15.06	9.64E-09	3.51E-07	0.20	0.05	-5.60E-13	6.13E-10	0.82
27	58.36	3.61E-08	4.64E-06	19.71	14.74	9.04E-09	3.69E-07	0.21	0.02	3.22E-11	6.44E-10	0.86
29	51.22	3.62E-08	4.71E-06	20.02	14.13	9.00E-09	3.87E-07	0.23	0.06	1.52E-11	6.92E-10	0.93
45	23.35	1.69E-08	5.14E-06	21.82	11.46	7.21E-09	5.17E-07	0.30	0.00	6.51E-13	8.18E-10	1.10
60	13.34	1.01E-08	5.34E-06	22.69	8.95	5.94E-09	6.16E-07	0.36	0.01	6.77E-12	8.74E-10	1.17
75	9.82	7.49E-09	5.47E-06	23.25	8.75	5.60E-09	7.02E-07	0.41	0.03	3.12E-12	9.48E-10	1.27
90	7.40	6.31E-09	5.58E-06	23.69	7.38	5.15E-09	7.83E-07	0.46	-0.06	-2.21E-11	8.06E-10	1.08

Expérience n°6:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Loess Cap-Vert
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	19,1	<i>Irradiation</i>	oui

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1.5	13.32	1.62E-08	3.65E-08	0.06	45.44	3.73E-08	8.39E-08	0.40	13.13	7.73E-09	1.74E-08	0.05
3.25	8.89	5.15E-09	5.52E-08	0.09	34.41	1.99E-08	1.34E-07	0.63	9.66	1.98E-09	2.59E-08	0.08
5	8.17	2.26E-09	6.17E-08	0.10	37.73	2.45E-08	1.73E-07	0.82	7.92	1.55E-09	2.90E-08	0.08
6.75	5.93	3.63E-09	6.69E-08	0.11	43.96	2.68E-08	2.18E-07	1.03	6.39	1.69E-09	3.18E-08	0.09
8.5	5.57	1.86E-09	7.17E-08	0.12	49.55	2.95E-08	2.67E-07	1.26	5.75	1.03E-09	3.42E-08	0.10
10.25	4.25	1.82E-11	7.33E-08	0.12	55.18	2.81E-08	3.17E-07	1.50	4.52	6.83E-10	3.57E-08	0.10
12	2.34	1.37E-09	7.45E-08	0.12	56.90	2.85E-08	3.67E-07	1.73	3.38	8.89E-10	3.71E-08	0.11
13.75	2.16	2.45E-09	7.79E-08	0.13	58.23	3.37E-08	4.21E-07	1.99	3.03	6.68E-10	3.84E-08	0.11
15.5	2.75	-3.64E-10	7.97E-08	0.13	63.92	3.14E-08	4.78E-07	2.26	2.55	9.66E-10	3.99E-08	0.12
17.25	1.28	2.47E-09	8.15E-08	0.13	64.90	3.34E-08	5.35E-07	2.52	2.67	7.14E-10	4.13E-08	0.12
19	2.28	2.00E-09	8.55E-08	0.14	67.24	3.22E-08	5.92E-07	2.79	2.41	8.97E-10	4.27E-08	0.12
21	2.56	4.26E-11	8.75E-08	0.14	67.50	3.18E-08	6.56E-07	3.10	2.52	3.79E-10	4.40E-08	0.13
23	1.27	1.15E-09	8.87E-08	0.15	67.15	3.11E-08	7.19E-07	3.39	1.79	9.13E-10	4.53E-08	0.13
25	1.45	1.93E-09	9.18E-08	0.15	66.27	2.87E-08	7.79E-07	3.68	2.25	4.71E-10	4.67E-08	0.14
27	2.11	5.04E-10	9.42E-08	0.16	63.16	2.83E-08	8.36E-07	3.94	1.80	6.81E-10	4.79E-08	0.14
29	1.39	8.83E-10	9.56E-08	0.16	61.26	2.71E-08	8.91E-07	4.21	1.90	6.12E-10	4.91E-08	0.14
45	0.80	5.67E-10	1.07E-07	0.18	43.26	1.89E-08	1.26E-06	5.94	1.46	5.25E-10	5.82E-08	0.17
60	0.79	6.22E-10	1.16E-07	0.19	29.18	1.28E-08	1.50E-06	7.06	1.77	5.80E-10	6.65E-08	0.19
75	1.13	6.96E-10	1.26E-07	0.21	20.59	9.30E-09	1.66E-06	7.84	1.48	4.97E-10	7.46E-08	0.22
90	0.58	4.24E-10	1.34E-07	0.22	16.52	8.20E-09	1.79E-06	8.46	1.38	4.90E-10	8.20E-08	0.24

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1.5	107.93	2.35E-08	2.04E-07	2.04	17.38	2.35E-08	5.29E-08	0.16	1.06	6.33E-10	1.42E-09	0.26
3.25	102.44	1.21E-08	3.29E-07	3.29	14.72	1.21E-08	8.41E-08	0.26	0.98	3.60E-10	2.29E-09	0.42
5	104.09	1.56E-08	4.19E-07	4.19	15.06	1.56E-08	1.08E-07	0.33	1.01	4.06E-10	2.96E-09	0.54
6.75	104.74	1.59E-08	5.14E-07	5.14	17.22	1.59E-08	1.36E-07	0.42	1.08	4.71E-10	3.73E-09	0.68
8.5	110.08	1.84E-08	6.03E-07	6.03	18.62	1.84E-08	1.66E-07	0.51	1.20	5.28E-10	4.60E-09	0.84
10.25	101.82	1.71E-08	6.88E-07	6.87	20.79	1.71E-08	1.97E-07	0.61	1.35	5.69E-10	5.56E-09	1.01
12	103.93	1.65E-08	7.80E-07	7.79	21.26	1.65E-08	2.27E-07	0.70	1.48	6.17E-10	6.60E-09	1.20
13.75	106.66	2.17E-08	8.67E-07	8.66	21.16	2.17E-08	2.60E-07	0.80	1.61	6.68E-10	7.72E-09	1.41
15.5	100.46	2.04E-08	9.44E-07	9.44	24.07	2.04E-08	2.97E-07	0.91	1.75	7.32E-10	8.95E-09	1.63
17.25	95.50	2.18E-08	1.02E-06	10.20	24.93	2.18E-08	3.34E-07	1.03	1.91	7.60E-10	1.03E-08	1.87
19	92.76	2.09E-08	1.10E-06	10.95	26.20	2.09E-08	3.71E-07	1.14	2.04	7.81E-10	1.16E-08	2.11
21	89.66	2.08E-08	1.17E-06	11.72	26.41	2.08E-08	4.13E-07	1.27	2.15	8.10E-10	1.32E-08	2.40
23	80.00	2.03E-08	1.24E-06	12.41	26.47	2.03E-08	4.54E-07	1.40	2.24	8.48E-10	1.49E-08	2.70
25	75.36	1.88E-08	1.30E-06	13.03	26.19	1.88E-08	4.93E-07	1.52	2.35	8.43E-10	1.65E-08	3.01
27	65.34	1.81E-08	1.36E-06	13.59	25.06	1.81E-08	5.30E-07	1.63	2.39	8.60E-10	1.82E-08	3.32
29	62.06	1.76E-08	1.42E-06	14.15	24.04	1.76E-08	5.66E-07	1.74	2.43	8.37E-10	1.99E-08	3.63
45	33.45	1.26E-08	1.75E-06	17.44	17.35	1.26E-08	8.07E-07	2.49	2.33	7.82E-10	3.29E-08	5.99
60	17.44	8.91E-09	1.91E-06	19.11	12.18	8.91E-09	9.68E-07	2.98	2.01	6.66E-10	4.37E-08	7.96
75	13.57	6.76E-09	2.02E-06	20.17	8.98	6.76E-09	1.09E-06	3.34	1.64	5.52E-10	5.29E-08	9.63
90	10.30	6.19E-09	2.10E-06	21.03	7.56	6.19E-09	1.18E-06	3.64	1.44	5.20E-10	6.09E-08	11.09

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1.5	483.62	6.92E-07	1.56E-06	6.61	28.44	3.33E-08	7.50E-08	0.04	0.08	4.99E-11	1.12E-10	0.15
3.25	410.00	2.19E-07	2.35E-06	10.00	24.34	1.58E-08	1.18E-07	0.07	0.12	5.27E-11	2.02E-10	0.27
5	343.93	2.20E-07	2.74E-06	11.63	23.87	1.23E-08	1.43E-07	0.08	0.13	1.39E-11	2.60E-10	0.35
6.75	308.38	1.69E-07	3.08E-06	13.07	21.29	1.42E-08	1.66E-07	0.10	0.09	2.53E-11	2.95E-10	0.39
8.5	261.17	1.68E-07	3.37E-06	14.33	21.15	1.20E-08	1.89E-07	0.11	0.08	1.42E-11	3.29E-10	0.44
10.25	234.80	1.18E-07	3.62E-06	15.39	19.60	9.77E-09	2.08E-07	0.12	0.06	3.19E-11	3.70E-10	0.50
12	193.32	9.79E-08	3.81E-06	16.20	17.25	1.12E-08	2.26E-07	0.13	0.07	4.06E-11	4.33E-10	0.58
13.75	159.37	1.14E-07	4.00E-06	16.98	16.93	9.58E-09	2.45E-07	0.14	0.09	1.13E-11	4.78E-10	0.64
15.5	149.35	8.38E-08	4.17E-06	17.72	15.66	1.20E-08	2.63E-07	0.15	0.06	5.54E-12	4.93E-10	0.66
17.25	127.58	7.85E-08	4.31E-06	18.32	16.55	1.01E-08	2.83E-07	0.16	0.04	-3.26E-12	4.95E-10	0.66
19	112.72	6.92E-08	4.44E-06	18.87	15.80	1.15E-08	3.02E-07	0.18	0.02	4.28E-11	5.30E-10	0.71
21	97.65	5.55E-08	4.57E-06	19.40	16.35	8.43E-09	3.21E-07	0.19	0.07	1.51E-11	5.88E-10	0.79
23	81.81	4.90E-08	4.67E-06	19.84	14.32	1.04E-08	3.40E-07	0.20	0.05	-7.04E-12	5.96E-10	0.80
25	70.11	4.09E-08	4.76E-06	20.23	14.83	8.85E-09	3.60E-07	0.21	0.02	3.17E-11	6.20E-10	0.83
27	59.37	3.91E-08	4.84E-06	20.57	13.90	9.13E-09	3.77E-07	0.22	0.05	2.31E-11	6.75E-10	0.90
29	53.05	3.84E-08	4.92E-06	20.89	13.67	8.86E-09	3.95E-07	0.23	0.06	1.79E-11	7.16E-10	0.96
45	25.06	1.86E-08	5.37E-06	22.83	11.13	7.27E-09	5.25E-07	0.30	0.02	8.04E-12	9.24E-10	1.24
60	15.00	1.15E-08	5.60E-06	23.79	9.51	6.14E-09	6.25E-07	0.36	0.03	5.25E-12	1.02E-09	1.37
75	10.85	8.44E-09	5.75E-06	24.43	7.71	5.18E-09	7.10E-07	0.41	-0.02	-4.28E-12	1.03E-09	1.38
90	8.27	7.16E-09	5.87E-06	24.93	7.39	5.23E-09	7.88E-07	0.46	0.01	4.28E-12	1.03E-09	1.38

Expérience n°7:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Loess Cap-Vert
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	18,1	<i>Irradiation</i>	Sans puis avec

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1.5	13.47	1.64E-08	3.69E-08	0.06	47.92	3.93E-08	8.85E-08	0.42	13.00	7.65E-09	1.72E-08	0.05
3.25	14.17	3.60E-09	5.45E-08	0.09	34.00	1.99E-08	1.40E-07	0.66	13.07	9.17E-10	2.47E-08	0.07
5	10.40	4.46E-09	6.15E-08	0.10	38.35	2.14E-08	1.76E-07	0.83	8.69	1.52E-09	2.69E-08	0.08
6.75	8.79	5.85E-10	6.59E-08	0.11	42.19	2.31E-08	2.15E-07	1.02	6.98	1.08E-09	2.91E-08	0.08
8.5	5.40	1.22E-09	6.75E-08	0.11	46.00	2.47E-08	2.57E-07	1.21	5.41	8.19E-10	3.08E-08	0.09
10.25	3.87	2.16E-09	7.05E-08	0.12	49.70	2.78E-08	3.03E-07	1.43	4.18	9.89E-10	3.24E-08	0.09
12	3.59	2.32E-09	7.44E-08	0.12	54.79	2.59E-08	3.50E-07	1.65	3.70	6.99E-10	3.38E-08	0.10
13.75	3.53	1.51E-09	7.77E-08	0.13	55.87	2.83E-08	3.98E-07	1.88	3.04	9.24E-10	3.53E-08	0.10
15.5	2.98	1.66E-09	8.05E-08	0.13	58.81	2.86E-08	4.47E-07	2.11	2.96	9.16E-10	3.69E-08	0.11
17.25	2.77	1.72E-09	8.35E-08	0.14	60.76	3.00E-08	4.99E-07	2.35	2.90	3.45E-10	3.80E-08	0.11
19	2.68	2.52E-09	8.72E-08	0.14	63.20	2.99E-08	5.51E-07	2.60	2.11	8.64E-10	3.90E-08	0.11
21	3.20	6.02E-10	9.03E-08	0.15	64.68	2.83E-08	6.09E-07	2.87	2.38	6.25E-10	4.05E-08	0.12
23	2.08	1.05E-09	9.19E-08	0.15	63.70	2.93E-08	6.67E-07	3.15	2.16	4.45E-10	4.16E-08	0.12
25	1.83	1.71E-09	9.47E-08	0.16	64.31	3.05E-08	7.27E-07	3.43	1.77	4.95E-10	4.25E-08	0.12
27	2.18	1.81E-09	9.82E-08	0.16	65.85	2.64E-08	7.84E-07	3.70	1.65	8.52E-10	4.39E-08	0.13
29	2.43	1.55E-09	1.02E-07	0.17	62.22	2.63E-08	8.36E-07	3.95	2.13	6.56E-10	4.54E-08	0.13
45	1.97	1.35E-09	1.25E-07	0.21	46.71	1.92E-08	1.20E-06	5.66	1.71	5.69E-10	5.52E-08	0.16
60	2.14	1.25E-09	1.44E-07	0.24	31.60	1.30E-08	1.44E-06	6.80	1.87	5.43E-10	6.35E-08	0.18
75	1.11	9.61E-10	1.61E-07	0.27	21.26	8.83E-09	1.61E-06	7.58	1.15	4.24E-10	7.08E-08	0.21
90	2.29	1.61E-09	1.80E-07	0.30	14.97	7.07E-09	1.73E-06	8.14	1.73	5.87E-10	7.84E-08	0.23

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1.5	100.67	2.38E-08	1.91E-07	1.90	17.61	2.38E-08	5.36E-08	0.17	0.93	5.58E-10	1.25E-09	0.23
3.25	101.43	1.25E-08	3.03E-07	3.03	14.78	1.25E-08	8.54E-08	0.26	0.78	1.21E-10	1.85E-09	0.34
5	98.84	1.32E-08	3.81E-07	3.80	15.64	1.32E-08	1.08E-07	0.33	0.60	1.01E-10	2.04E-09	0.37
6.75	97.53	1.37E-08	4.57E-07	4.57	16.53	1.37E-08	1.31E-07	0.40	0.48	9.70E-11	2.22E-09	0.40
8.5	95.34	1.49E-08	5.29E-07	5.29	17.35	1.49E-08	1.57E-07	0.48	0.40	9.05E-11	2.38E-09	0.43
10.25	91.06	1.67E-08	6.02E-07	6.02	18.50	1.67E-08	1.84E-07	0.57	0.35	9.13E-11	2.54E-09	0.46
12	93.00	1.57E-08	6.76E-07	6.75	20.15	1.57E-08	2.13E-07	0.65	0.32	8.56E-11	2.70E-09	0.49
13.75	90.27	1.72E-08	7.44E-07	7.44	20.56	1.72E-08	2.41E-07	0.74	0.29	8.74E-11	2.85E-09	0.52
15.5	86.68	1.73E-08	8.06E-07	8.05	21.64	1.73E-08	2.71E-07	0.84	0.28	2.92E-10	3.18E-09	0.58
17.25	79.57	1.79E-08	8.68E-07	8.68	22.31	1.79E-08	3.02E-07	0.93	0.54	6.00E-10	3.96E-09	0.72
19	81.59	1.89E-08	9.30E-07	9.29	23.03	1.89E-08	3.34E-07	1.03	1.09	5.98E-10	5.01E-09	0.91
21	74.77	1.77E-08	9.94E-07	9.93	24.17	1.77E-08	3.71E-07	1.14	1.44	6.69E-10	6.27E-09	1.14
23	72.79	1.85E-08	1.06E-06	10.55	23.95	1.85E-08	4.07E-07	1.25	1.73	7.23E-10	7.67E-09	1.40
25	68.20	1.74E-08	1.12E-06	11.17	24.41	1.74E-08	4.43E-07	1.36	1.96	7.70E-10	9.16E-09	1.67
27	68.93	1.82E-08	1.17E-06	11.71	23.92	1.82E-08	4.79E-07	1.47	2.14	8.03E-10	1.07E-08	1.95
29	58.67	1.69E-08	1.22E-06	12.18	24.20	1.69E-08	5.14E-07	1.58	2.29	7.77E-10	1.23E-08	2.24
45	33.63	1.25E-08	1.52E-06	15.22	18.40	1.25E-08	7.49E-07	2.31	2.57	8.10E-10	2.50E-08	4.55
60	19.96	8.31E-09	1.69E-06	16.87	12.22	8.31E-09	9.05E-07	2.79	2.17	6.72E-10	3.61E-08	6.58
75	12.11	5.81E-09	1.79E-06	17.88	8.30	5.81E-09	1.01E-06	3.11	1.69	5.30E-10	4.51E-08	8.22
90	9.40	5.03E-09	1.86E-06	18.62	6.46	5.03E-09	1.09E-06	3.36	1.38	4.76E-10	5.27E-08	9.59

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1.5	497.95	7.12E-07	1.60E-06	20.03	26.30	3.08E-08	6.93E-08	0.04	0.09	5.76E-11	1.30E-10	0.17
3.25	413.00	2.41E-07	2.44E-06	30.45	31.92	8.85E-09	1.04E-07	0.06	0.08	1.44E-11	1.93E-10	0.26
5	367.24	1.76E-07	2.80E-06	35.01	24.13	1.24E-08	1.23E-07	0.07	0.07	2.91E-11	2.31E-10	0.31
6.75	305.77	1.56E-07	3.09E-06	38.64	22.01	1.08E-08	1.43E-07	0.08	0.07	1.62E-11	2.70E-10	0.36
8.5	259.67	1.36E-07	3.35E-06	41.83	19.78	7.99E-09	1.59E-07	0.09	0.06	5.51E-12	2.89E-10	0.39
10.25	222.65	1.31E-07	3.58E-06	44.76	16.62	1.03E-08	1.75E-07	0.10	0.04	3.64E-11	3.26E-10	0.44
12	198.65	1.03E-07	3.79E-06	47.32	16.36	8.50E-09	1.92E-07	0.11	0.07	8.54E-12	3.65E-10	0.49
13.75	169.81	9.76E-08	3.96E-06	49.52	15.00	9.34E-09	2.07E-07	0.12	0.05	1.29E-11	3.84E-10	0.51
15.5	150.19	7.07E-08	4.11E-06	51.36	14.78	9.30E-09	2.24E-07	0.13	0.04	-5.08E-12	3.91E-10	0.52
17.25	124.36	7.31E-08	4.24E-06	52.93	14.63	7.62E-09	2.39E-07	0.14	0.02	3.52E-11	4.17E-10	0.56
19	110.89	7.36E-08	4.36E-06	54.54	13.43	9.83E-09	2.54E-07	0.15	0.05	4.70E-11	4.89E-10	0.66
21	102.39	5.82E-08	4.50E-06	56.18	14.32	8.40E-09	2.72E-07	0.16	0.09	2.61E-13	5.36E-10	0.72
23	88.45	5.38E-08	4.61E-06	57.58	13.69	7.62E-09	2.88E-07	0.17	0.05	3.20E-11	5.68E-10	0.76
25	78.62	4.93E-08	4.71E-06	58.87	12.77	8.33E-09	3.04E-07	0.18	0.07	-5.14E-12	5.95E-10	0.80
27	70.77	4.13E-08	4.80E-06	60.00	12.85	9.15E-09	3.21E-07	0.19	0.03	3.31E-11	6.23E-10	0.83
29	61.83	4.19E-08	4.89E-06	61.04	13.50	8.26E-09	3.39E-07	0.20	0.06	2.00E-11	6.76E-10	0.91
45	28.28	1.94E-08	5.38E-06	67.17	10.83	6.67E-09	4.58E-07	0.27	0.05	1.35E-11	9.44E-10	1.27
60	15.01	1.05E-08	5.60E-06	69.98	9.07	5.39E-09	5.49E-07	0.32	0.02	6.86E-12	1.10E-09	1.47
75	8.71	6.34E-09	5.73E-06	71.55	6.48	4.20E-09	6.21E-07	0.36	0.03	9.52E-12	1.22E-09	1.63
90	6.31	5.19E-09	5.81E-06	72.63	6.60	4.44E-09	6.86E-07	0.40	0.03	1.08E-11	1.37E-09	1.84

Expérience n°8:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Loess Cap-Vert
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	16,4	<i>Irradiation</i>	Avant sur sol sec

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
3.33	19.81	1.33E-08	5.43E-08	0.09	30.65	1.39E-08	5.66E-08	0.30	13.95	4.53E-09	1.85E-08	0.07
5	7.52	9.85E-10	6.63E-08	0.11	6.06	4.31E-09	7.18E-08	0.38	7.27	-8.57E-11	2.22E-08	0.08
6.75	5.23	1.39E-09	6.84E-08	0.11	7.79	9.55E-09	8.39E-08	0.44	4.34	3.36E-10	2.24E-08	0.08
8.5	4.09	7.34E-10	7.02E-08	0.11	13.83	1.71E-08	1.07E-07	0.57	3.10	1.60E-09	2.41E-08	0.09
10.25	2.97	3.98E-09	7.43E-08	0.12	24.65	1.36E-08	1.34E-07	0.71	4.01	3.23E-10	2.58E-08	0.09
12	4.36	2.59E-09	8.01E-08	0.13	27.97	1.78E-08	1.61E-07	0.85	2.88	4.40E-10	2.65E-08	0.10
13.75	4.32	-2.83E-09	7.99E-08	0.13	33.96	1.34E-08	1.89E-07	1.00	2.35	2.52E-10	2.71E-08	0.10
15.5	0.84	2.23E-09	7.94E-08	0.13	33.53	1.46E-08	2.13E-07	1.13	1.77	2.96E-10	2.76E-08	0.10
17.25	1.94	1.56E-10	8.15E-08	0.13	34.40	1.71E-08	2.41E-07	1.27	1.47	1.23E-10	2.79E-08	0.10
19	1.29	3.19E-10	8.19E-08	0.13	37.28	1.31E-08	2.68E-07	1.41	1.07	1.99E-10	2.82E-08	0.10
21	0.95	5.56E-09	8.78E-08	0.14	34.97	1.13E-08	2.92E-07	1.54	0.89	1.25E-09	2.96E-08	0.11
23	4.58	-3.22E-10	9.30E-08	0.15	31.71	1.09E-08	3.14E-07	1.66	2.38	-3.25E-10	3.06E-08	0.11
25	2.32	3.76E-09	9.64E-08	0.15	29.46	1.22E-08	3.37E-07	1.78	0.84	2.12E-10	3.05E-08	0.11
27	4.03	-3.68E-09	9.65E-08	0.15	29.63	8.54E-09	3.58E-07	1.89	0.79	1.97E-10	3.09E-08	0.11
29	-0.44	4.82E-11	9.29E-08	0.15	25.74	9.31E-09	3.76E-07	1.98	0.74	1.85E-10	3.13E-08	0.11
45	1.41	9.68E-10	1.01E-07	0.16	15.18	5.54E-09	4.95E-07	2.61	0.35	1.19E-10	3.37E-08	0.12
60	2.02	1.52E-09	1.20E-07	0.19	9.72	3.65E-09	5.64E-07	2.97	0.52	1.37E-10	3.56E-08	0.13
75	3.60	1.39E-09	1.41E-07	0.23	7.03	2.60E-09	6.11E-07	3.22	0.33	9.23E-11	3.73E-08	0.14
90	-0.78	-4.99E-10	1.48E-07	0.24	4.80	2.06E-09	6.46E-07	3.40	0.27	8.34E-11	3.86E-08	0.14

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
3.33	121.63	1.40E-08	2.30E-07	3.46	18.77	1.40E-08	5.72E-08	0.25	0.85	2.82E-10	1.15E-09	0.24
5	107.16	4.05E-09	3.18E-07	4.79	5.46	4.05E-09	7.22E-08	0.31	0.44	1.44E-11	1.40E-09	0.29
6.75	111.14	1.08E-08	4.18E-07	6.28	5.67	1.08E-08	8.52E-08	0.37	0.29	6.94E-11	1.47E-09	0.31
8.5	127.40	1.86E-08	5.17E-07	7.77	9.68	1.86E-08	1.11E-07	0.48	0.27	1.70E-10	1.68E-09	0.35
10.25	123.13	1.01E-08	5.73E-07	8.61	16.59	1.01E-08	1.36E-07	0.59	0.38	1.25E-10	1.94E-09	0.41
12	89.64	1.66E-08	6.14E-07	9.24	15.97	1.66E-08	1.59E-07	0.69	0.40	1.14E-10	2.15E-09	0.45
13.75	84.54	1.22E-08	6.66E-07	10.02	19.32	1.22E-08	1.85E-07	0.80	0.39	1.23E-10	2.35E-09	0.50
15.5	76.63	1.31E-08	7.11E-07	10.70	18.84	1.31E-08	2.07E-07	0.90	0.40	1.14E-10	2.56E-09	0.54
17.25	69.83	1.59E-08	7.54E-07	11.33	19.06	1.59E-08	2.32E-07	1.01	0.39	1.20E-10	2.77E-09	0.58
19	64.72	1.18E-08	7.90E-07	11.88	20.80	1.18E-08	2.56E-07	1.11	0.40	1.14E-10	2.97E-09	0.63
21	55.07	9.99E-09	8.24E-07	12.40	19.32	9.99E-09	2.78E-07	1.21	0.39	1.09E-10	3.20E-09	0.68
23	47.53	9.47E-09	8.54E-07	12.84	17.32	9.47E-09	2.98E-07	1.29	0.38	1.12E-10	3.42E-09	0.72
25	41.03	1.11E-08	8.82E-07	13.26	15.86	1.11E-08	3.18E-07	1.38	0.38	1.11E-10	3.64E-09	0.77
27	37.76	7.34E-09	9.05E-07	13.61	16.13	7.34E-09	3.37E-07	1.46	0.37	1.12E-10	3.86E-09	0.82
29	30.85	8.35E-09	9.26E-07	13.92	13.80	8.35E-09	3.52E-07	1.53	0.38	1.05E-10	4.08E-09	0.86
45	14.55	5.33E-09	1.06E-06	15.88	8.73	5.33E-09	4.62E-07	2.00	0.30	8.31E-11	5.59E-09	1.18
60	8.29	3.73E-09	1.12E-06	16.87	5.96	3.73E-09	5.30E-07	2.30	0.23	6.83E-11	6.72E-09	1.42
75	7.68	2.82E-09	1.17E-06	17.60	4.53	2.82E-09	5.79E-07	2.51	0.22	6.13E-11	7.70E-09	1.63
90	6.94	2.38E-09	1.22E-06	18.30	3.36	2.38E-09	6.18E-07	2.68	0.18	5.59E-11	8.57E-09	1.81

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
3.33	735.26	5.80E-07	2.37E-06	29.57	54.52	3.52E-08	1.44E-07	0.09	0.18	6.40E-11	2.61E-10	0.13
5	546.48	2.24E-07	3.04E-06	37.96	39.50	1.33E-08	1.84E-07	0.11	0.11	3.09E-11	3.40E-10	0.17
6.75	456.24	1.60E-07	3.37E-06	42.16	33.00	1.47E-08	2.09E-07	0.13	0.10	4.08E-11	4.03E-10	0.21
8.5	366.53	2.05E-07	3.69E-06	46.15	29.98	1.95E-08	2.39E-07	0.15	0.11	-9.58E-12	4.30E-10	0.22
10.25	335.65	-5.72E-09	3.87E-06	48.33	31.29	3.91E-09	2.59E-07	0.16	0.06	7.29E-12	4.28E-10	0.22
12	202.36	9.02E-08	3.94E-06	49.25	21.75	1.23E-08	2.73E-07	0.17	0.04	1.42E-11	4.47E-10	0.23
13.75	172.93	4.25E-08	4.06E-06	50.70	21.47	7.99E-09	2.91E-07	0.18	0.04	4.88E-11	5.02E-10	0.26
15.5	128.98	4.54E-08	4.13E-06	51.66	18.45	9.17E-09	3.06E-07	0.19	0.09	-4.32E-11	5.07E-10	0.26
17.25	103.62	5.15E-08	4.22E-06	52.72	17.39	8.04E-09	3.21E-07	0.20	0.00	1.66E-11	4.84E-10	0.25
19	91.42	2.84E-08	4.29E-06	53.59	15.98	8.73E-09	3.36E-07	0.21	0.02	-1.54E-10	3.63E-10	0.19
21	68.53	1.90E-08	4.34E-06	54.19	15.52	1.31E-08	3.58E-07	0.22	-0.20	1.17E-10	3.26E-10	0.17
23	49.96	2.01E-08	4.38E-06	54.67	18.61	4.85E-09	3.76E-07	0.23	0.05	-1.30E-11	4.29E-10	0.22
25	40.30	2.53E-08	4.42E-06	55.24	14.04	7.15E-09	3.88E-07	0.24	0.01	-3.82E-11	3.78E-10	0.19
27	38.16	1.58E-08	4.46E-06	55.75	13.24	6.87E-09	4.02E-07	0.25	-0.05	4.62E-11	3.86E-10	0.20
29	31.08	1.87E-08	4.50E-06	56.19	12.59	6.70E-09	4.15E-07	0.26	0.04	4.47E-12	4.37E-10	0.22
45	13.92	8.83E-09	4.72E-06	58.94	8.61	4.96E-09	5.08E-07	0.31	-0.05	-1.87E-11	3.23E-10	0.16
60	8.77	5.82E-09	4.83E-06	60.31	8.23	4.65E-09	5.81E-07	0.36	-0.09	-1.46E-11	7.33E-11	0.04
75	6.74	4.38E-09	4.90E-06	61.27	7.30	4.11E-09	6.46E-07	0.40	0.05	-2.43E-12	-5.42E-11	-0.03
90	4.72	3.54E-09	4.96E-06	62.01	6.44	3.95E-09	7.07E-07	0.44	-0.15	-5.05E-11	-4.51E-10	-0.23

Expérience n°9:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Tunisie
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	18.5	<i>Irradiation</i>	Non

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2,16	7,78	7,33E-09	2,13E-08	0,05	597,37	3,79E-07	1,10E-06	1,50	3,33	1,52E-09	4,41E-09	0,03
3,92	8,17	6,73E-09	3,37E-08	0,08	771,99	4,31E-07	1,82E-06	2,46	3,35	6,78E-10	6,34E-09	0,05
5,5	8,82	2,94E-09	4,14E-08	0,10	835,90	4,21E-07	2,49E-06	3,37	2,83	4,54E-10	7,23E-09	0,05
7,25	6,84	3,70E-09	4,72E-08	0,12	869,76	3,13E-07	3,13E-06	4,25	2,19	3,70E-10	7,95E-09	0,06
9	6,21	4,26E-09	5,41E-08	0,13	785,68	3,44E-07	3,71E-06	5,02	1,72	6,61E-10	8,86E-09	0,06
10,75	6,21	-8,16E-10	5,71E-08	0,14	767,95	3,12E-07	4,28E-06	5,80	1,84	5,65E-10	9,93E-09	0,07
12,5	2,97	4,02E-09	5,99E-08	0,15	728,07	3,42E-07	4,85E-06	6,58	1,78	3,42E-10	1,07E-08	0,08
14,25	4,24	4,25E-09	6,72E-08	0,17	733,83	2,60E-07	5,38E-06	7,29	1,46	7,01E-10	1,16E-08	0,08
16	5,10	1,26E-09	7,20E-08	0,18	659,40	3,48E-07	5,91E-06	8,01	1,74	1,09E-10	1,23E-08	0,09
17,75	3,67	2,42E-09	7,52E-08	0,19	700,97	2,73E-07	6,45E-06	8,75	1,13	3,84E-10	1,28E-08	0,09
20	3,59	1,67E-09	7,98E-08	0,20	639,78	3,02E-07	7,10E-06	9,63	1,14	2,40E-10	1,35E-08	0,10
22	3,01	3,74E-09	8,52E-08	0,21	647,63	2,57E-07	7,66E-06	10,39	0,94	3,07E-10	1,40E-08	0,10
24	4,23	8,70E-10	8,98E-08	0,22	601,95	2,94E-07	8,21E-06	11,13	0,93	1,52E-10	1,45E-08	0,11
26	2,75	1,69E-09	9,24E-08	0,23	619,65	2,71E-07	8,78E-06	11,90	0,70	3,12E-10	1,50E-08	0,11
28	2,61	2,05E-09	9,61E-08	0,24	603,84	2,78E-07	9,33E-06	12,64	0,82	3,43E-10	1,56E-08	0,11
30,08	2,80	1,54E-09	9,98E-08	0,25	602,64	2,75E-07	9,90E-06	13,42	0,93	2,64E-10	1,62E-08	0,12
45	0,74	7,37E-10	1,17E-07	0,29	578,91	2,58E-07	1,39E-05	18,82	0,44	1,47E-10	1,93E-08	0,14
60	1,99	1,20E-09	1,31E-07	0,33	508,55	2,29E-07	1,75E-05	23,77	0,47	1,66E-10	2,16E-08	0,16
75	1,08	8,49E-10	1,47E-07	0,37	460,78	2,06E-07	2,08E-05	28,19	0,60	2,02E-10	2,44E-08	0,18
90	1,67	1,19E-09	1,62E-07	0,40	407,22	1,96E-07	2,38E-05	32,28	0,65	2,26E-10	2,76E-08	0,20

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2,16	76,15	4,95E-08	1,44E-07	1,72	38,18	4,00E-08	1,16E-07	0,69	0,38	1,75E-10	5,10E-10	0,28
3,92	70,64	1,72E-08	2,03E-07	2,42	31,95	1,92E-08	1,68E-07	1,00	0,34	9,28E-11	7,46E-10	0,41
5,5	57,13	8,76E-09	2,23E-07	2,66	29,29	1,58E-08	1,96E-07	1,16	0,31	7,43E-11	8,78E-10	0,48
7,25	40,25	8,38E-09	2,38E-07	2,84	25,57	1,16E-08	2,20E-07	1,30	0,27	7,17E-11	1,01E-09	0,55
9	30,39	7,46E-09	2,52E-07	3,01	21,05	1,25E-08	2,41E-07	1,43	0,25	7,52E-11	1,13E-09	0,62
10,75	24,01	6,92E-09	2,65E-07	3,16	19,04	1,09E-08	2,62E-07	1,55	0,24	7,49E-11	1,27E-09	0,70
12,5	19,91	4,01E-09	2,74E-07	3,27	16,98	1,20E-08	2,82E-07	1,67	0,23	7,24E-11	1,39E-09	0,77
14,25	14,91	5,54E-09	2,83E-07	3,37	16,45	9,58E-09	3,00E-07	1,78	0,22	7,72E-11	1,53E-09	0,84
16	13,51	3,02E-09	2,90E-07	3,46	14,76	1,25E-08	3,20E-07	1,89	0,23	7,71E-11	1,66E-09	0,91
17,75	10,40	4,68E-09	2,97E-07	3,54	15,46	1,14E-08	3,41E-07	2,02	0,23	9,23E-11	1,81E-09	0,99
20	10,12	3,06E-09	3,06E-07	3,64	15,16	1,27E-08	3,68E-07	2,18	0,25	9,61E-11	2,02E-09	1,11
22	8,29	2,95E-09	3,12E-07	3,72	15,90	1,21E-08	3,92E-07	2,33	0,27	1,02E-10	2,22E-09	1,22
24	7,26	2,76E-09	3,17E-07	3,78	15,90	1,43E-08	4,19E-07	2,48	0,29	1,10E-10	2,43E-09	1,34
26	6,55	2,43E-09	3,23E-07	3,85	17,32	1,41E-08	4,47E-07	2,65	0,31	1,17E-10	2,66E-09	1,46
28	5,84	2,88E-09	3,28E-07	3,91	17,92	1,51E-08	4,76E-07	2,82	0,33	1,22E-10	2,90E-09	1,59
30,08	5,97	2,66E-09	3,34E-07	3,98	18,93	1,57E-08	5,08E-07	3,01	0,35	1,25E-10	3,15E-09	1,73
45	4,68	2,01E-09	3,68E-07	4,39	25,29	2,00E-08	7,75E-07	4,59	0,45	1,57E-10	5,26E-09	2,89
60	3,04	1,26E-09	3,93E-07	4,68	29,19	2,29E-08	1,10E-06	6,50	0,52	1,77E-10	7,76E-09	4,26
75	1,67	8,38E-10	4,09E-07	4,87	32,46	2,52E-08	1,46E-06	8,64	0,54	1,83E-10	1,05E-08	5,75
90	2,04	1,01E-09	4,23E-07	5,04	34,79	2,77E-08	1,85E-06	10,98	0,55	1,95E-10	1,33E-08	7,31

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2,16	39,02	4,32E-08	1,26E-07	7,60	14,15	1,28E-08	3,73E-08	0,02	2,20	6,38E-10	1,86E-09	1,02
3,92	8,91	6,88E-11	1,64E-07	9,90	10,42	4,02E-09	5,21E-08	0,03	2,44	5,57E-10	2,91E-09	1,59
5,5	5,43	1,86E-09	1,65E-07	9,99	8,72	2,51E-09	5,72E-08	0,03	2,52	4,69E-10	3,72E-09	2,04
7,25	4,06	6,92E-10	1,67E-07	10,13	6,57	2,68E-09	6,18E-08	0,04	2,39	3,88E-10	4,47E-09	2,45
9	2,66	4,80E-10	1,68E-07	10,19	5,48	3,09E-09	6,68E-08	0,04	2,15	4,08E-10	5,16E-09	2,83
10,75	1,76	6,00E-10	1,69E-07	10,25	5,13	3,06E-09	7,22E-08	0,04	2,05	3,65E-10	5,84E-09	3,20
12,5	1,32	8,88E-10	1,71E-07	10,33	4,92	3,21E-09	7,77E-08	0,04	1,91	3,77E-10	6,49E-09	3,55
14,25	1,22	-1,28E-10	1,71E-07	10,37	4,90	3,06E-09	8,32E-08	0,05	1,86	3,19E-10	7,10E-09	3,89
16	0,62	5,09E-10	1,72E-07	10,39	4,79	1,75E-09	8,74E-08	0,05	1,71	3,78E-10	7,71E-09	4,22
17,75	0,62	1,17E-10	1,72E-07	10,42	3,86	3,10E-09	9,17E-08	0,05	1,74	3,17E-10	8,32E-09	4,56
20	0,36	6,40E-10	1,73E-07	10,47	4,34	1,82E-09	9,72E-08	0,06	1,61	3,40E-10	9,06E-09	4,96
22	0,58	1,25E-10	1,74E-07	10,52	3,55	2,21E-09	1,01E-07	0,06	1,61	2,99E-10	9,70E-09	5,31
24	0,37	3,43E-10	1,74E-07	10,55	3,45	1,60E-09	1,05E-07	0,06	1,51	3,34E-10	1,03E-08	5,66
26	0,40	5,37E-10	1,75E-07	10,60	2,94	2,08E-09	1,09E-07	0,06	1,55	3,06E-10	1,10E-08	6,01
28	0,53	-1,59E-10	1,76E-07	10,62	3,05	1,66E-09	1,12E-07	0,06	1,50	3,24E-10	1,16E-08	6,35
30,08	0,15	2,71E-10	1,76E-07	10,63	2,77	1,53E-09	1,16E-07	0,07	1,52	3,16E-10	1,23E-08	6,72
45	0,84	5,58E-10	1,82E-07	11,00	1,11	7,36E-10	1,33E-07	0,08	1,45	2,96E-10	1,68E-08	9,22
60	0,29	2,73E-10	1,88E-07	11,38	1,15	7,96E-10	1,44E-07	0,08	1,28	2,64E-10	2,10E-08	11,52
75	0,47	3,50E-10	1,93E-07	11,66	1,38	8,16E-10	1,56E-07	0,09	1,18	2,41E-10	2,48E-08	13,59
90	0,34	2,85E-10	1,98E-07	11,95	0,86	5,92E-10	1,67E-07	0,09	1,05	2,31E-10	2,84E-08	15,53

Expérience n°10:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Tunisie
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	18.6	<i>Irradiation</i>	Non

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1,83	5,12	5,44E-09	1,40E-08	0,03	641,20	4,59E-07	1,18E-06	1,61	2,41	1,24E-09	3,19E-09	0,02
3,58	6,63	2,52E-09	2,10E-08	0,05	860,31	6,13E-07	2,12E-06	2,88	3,76	-9,50E-11	4,19E-09	0,03
5,33	5,33	1,24E-09	2,43E-08	0,06	1063,52	4,29E-07	3,03E-06	4,11	1,98	4,59E-10	4,51E-09	0,03
7,08	3,78	3,06E-09	2,81E-08	0,07	1003,71	4,62E-07	3,81E-06	5,17	1,72	5,24E-10	5,37E-09	0,04
8,83	4,07	8,16E-10	3,15E-08	0,08	1001,52	4,17E-07	4,58E-06	6,21	1,66	2,87E-10	6,08E-09	0,04
10,58	2,81	2,18E-09	3,41E-08	0,08	957,38	4,07E-07	5,30E-06	7,19	1,31	3,15E-10	6,60E-09	0,05
12,33	2,97	8,15E-10	3,67E-08	0,09	923,02	3,88E-07	6,00E-06	8,13	1,15	3,37E-10	7,17E-09	0,05
14,083	2,19	1,04E-09	3,83E-08	0,10	885,91	3,35E-07	6,63E-06	8,99	1,09	3,00E-10	7,73E-09	0,06
15,83	1,89	1,52E-09	4,06E-08	0,10	814,87	3,19E-07	7,20E-06	9,77	1,01	3,27E-10	8,28E-09	0,06
17,58	2,03	3,99E-09	4,54E-08	0,11	760,16	3,37E-07	7,78E-06	10,55	1,00	4,78E-10	8,99E-09	0,07
19,33	3,69	1,01E-09	4,98E-08	0,12	745,81	3,40E-07	8,37E-06	11,35	1,19	2,03E-10	9,58E-09	0,07
22	2,20	2,11E-09	5,39E-08	0,13	738,99	3,31E-07	9,27E-06	12,56	0,80	2,38E-10	1,02E-08	0,07
24	2,64	2,34E-09	5,84E-08	0,15	727,19	3,32E-07	9,93E-06	13,46	0,76	3,62E-10	1,08E-08	0,08
26	3,02	7,27E-10	6,15E-08	0,15	721,80	2,80E-07	1,05E-05	14,29	0,92	3,68E-10	1,15E-08	0,08
28	2,04	1,48E-09	6,37E-08	0,16	663,36	3,30E-07	1,12E-05	15,12	1,02	9,88E-11	1,20E-08	0,09
30	2,10	1,62E-09	6,68E-08	0,17	688,49	3,09E-07	1,18E-05	15,99	0,66	2,57E-10	1,23E-08	0,09
45	3,05	1,81E-09	9,24E-08	0,23	606,08	2,75E-07	1,62E-05	21,92	1,09	3,08E-10	1,66E-08	0,12
60	1,46	8,89E-10	1,13E-07	0,28	561,44	2,52E-07	2,01E-05	27,28	0,47	1,50E-10	2,00E-08	0,15
75	0,82	6,52E-10	1,24E-07	0,31	499,11	2,25E-07	2,37E-05	32,14	0,40	1,40E-10	2,22E-08	0,16
90	1,30	9,31E-10	1,36E-07	0,34	451,27	2,18E-07	2,70E-05	36,64	0,47	1,61E-10	2,44E-08	0,18

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1,83	79,98	5,87E-08	1,51E-07	1,80	38,90	4,59E-08	1,18E-07	0,70	0,56	2,90E-10	7,48E-10	0,41
3,58	78,87	2,14E-08	2,21E-07	2,64	34,12	2,31E-08	1,79E-07	1,06	0,52	1,81E-10	1,16E-09	0,64
5,33	64,09	1,49E-08	2,53E-07	3,02	32,44	1,51E-08	2,12E-07	1,26	0,53	1,41E-10	1,44E-09	0,79
7,08	49,78	9,95E-09	2,75E-07	3,28	26,91	1,54E-08	2,39E-07	1,42	0,48	1,22E-10	1,67E-09	0,92
8,83	37,14	8,20E-09	2,91E-07	3,47	23,97	1,30E-08	2,64E-07	1,56	0,43	1,24E-10	1,89E-09	1,04
10,58	28,43	6,25E-09	3,04E-07	3,62	20,95	1,22E-08	2,86E-07	1,70	0,40	1,10E-10	2,09E-09	1,15
12,33	21,74	7,26E-09	3,15E-07	3,76	18,75	1,19E-08	3,07E-07	1,82	0,37	1,12E-10	2,29E-09	1,26
14,083	18,92	5,69E-09	3,27E-07	3,90	17,33	1,05E-08	3,27E-07	1,94	0,35	1,15E-10	2,48E-09	1,36
15,83	15,88	5,46E-09	3,37E-07	4,01	15,79	1,07E-08	3,45E-07	2,05	0,35	1,19E-10	2,69E-09	1,48
17,58	13,97	4,37E-09	3,45E-07	4,11	15,00	1,15E-08	3,65E-07	2,16	0,35	1,23E-10	2,90E-09	1,59
19,33	11,88	4,40E-09	3,53E-07	4,21	15,04	1,26E-08	3,86E-07	2,29	0,36	1,29E-10	3,12E-09	1,71
22	10,13	3,49E-09	3,63E-07	4,33	16,03	1,34E-08	4,21E-07	2,49	0,37	1,41E-10	3,48E-09	1,91
24	8,74	3,79E-09	3,71E-07	4,42	16,82	1,40E-08	4,48E-07	2,66	0,40	1,44E-10	3,77E-09	2,07
26	8,37	2,96E-09	3,77E-07	4,50	17,60	1,28E-08	4,75E-07	2,81	0,41	1,35E-10	4,04E-09	2,22
28	7,30	3,12E-09	3,83E-07	4,57	17,17	1,57E-08	5,03E-07	2,98	0,41	1,76E-10	4,36E-09	2,39
30	6,94	2,96E-09	3,89E-07	4,64	18,88	1,54E-08	5,34E-07	3,17	0,46	1,66E-10	4,70E-09	2,58
45	4,30	1,88E-09	4,26E-07	5,08	23,94	1,92E-08	7,94E-07	4,71	0,57	1,99E-10	7,43E-09	4,08
60	3,03	1,43E-09	4,51E-07	5,37	28,40	2,26E-08	1,11E-06	6,56	0,66	2,21E-10	1,06E-08	5,81
75	2,94	1,27E-09	4,71E-07	5,61	32,70	2,57E-08	1,47E-06	8,71	0,64	2,18E-10	1,39E-08	7,62
90	1,96	9,71E-10	4,88E-07	5,81	36,54	2,91E-08	1,88E-06	11,15	0,65	2,29E-10	1,72E-08	9,47

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1,83	43,25	5,40E-08	1,39E-07	8,42	10,00	1,02E-08	2,64E-08	0,01	2,27	7,44E-10	1,92E-09	1,05
3,58	10,21	1,63E-09	1,88E-07	11,36	17,64	-8,74E-09	2,76E-08	0,02	2,62	7,35E-10	3,21E-09	1,76
5,33	6,61	4,69E-11	1,89E-07	11,45	4,10	1,56E-09	2,14E-08	0,01	2,99	5,02E-10	4,30E-09	2,35
7,08	3,74	1,59E-09	1,91E-07	11,54	3,34	1,69E-09	2,42E-08	0,01	2,72	5,13E-10	5,19E-09	2,84
8,83	2,96	1,13E-09	1,93E-07	11,68	2,99	5,26E-10	2,61E-08	0,01	2,59	4,60E-10	6,04E-09	3,31
10,58	2,28	7,59E-10	1,95E-07	11,78	2,03	8,88E-10	2,74E-08	0,02	2,41	4,44E-10	6,83E-09	3,74
12,33	1,69	1,06E-09	1,96E-07	11,88	1,73	1,23E-09	2,92E-08	0,02	2,27	4,30E-10	7,59E-09	4,16
14,083	1,53	3,63E-10	1,98E-07	11,96	1,79	6,66E-10	3,09E-08	0,02	2,17	3,73E-10	8,30E-09	4,54
15,83	1,06	2,98E-10	1,98E-07	11,99	1,45	1,17E-09	3,25E-08	0,02	1,99	3,61E-10	8,94E-09	4,90
17,58	0,75	9,20E-11	1,99E-07	12,01	1,59	1,44E-09	3,48E-08	0,02	1,87	3,76E-10	9,58E-09	5,25
19,33	0,47	1,19E-09	2,00E-07	12,08	1,85	1,00E-09	3,69E-08	0,02	1,83	3,75E-10	1,02E-08	5,61
22	1,14	6,48E-10	2,02E-07	12,23	1,63	9,65E-10	3,95E-08	0,02	1,79	3,75E-10	1,12E-08	6,16
24	0,97	6,46E-10	2,03E-07	12,31	1,54	1,38E-09	4,19E-08	0,02	1,78	3,63E-10	1,20E-08	6,56
26	0,89	1,33E-10	2,04E-07	12,35	1,81	7,42E-09	5,07E-08	0,03	1,75	2,85E-10	1,26E-08	6,92
28	0,52	8,66E-10	2,05E-07	12,41	6,54	-2,63E-09	5,55E-08	0,03	1,55	3,77E-10	1,33E-08	7,28
30	0,80	6,08E-10	2,07E-07	12,50	1,26	8,72E-10	5,37E-08	0,03	1,66	3,40E-10	1,40E-08	7,67
45	0,63	4,28E-10	2,14E-07	12,97	1,48	7,87E-10	6,62E-08	0,04	1,45	2,99E-10	1,88E-08	10,30
60	0,27	2,25E-10	2,19E-07	13,27	0,40	2,62E-10	7,40E-08	0,04	1,29	2,68E-10	2,31E-08	12,63
75	0,31	2,85E-10	2,23E-07	13,50	0,38	2,02E-10	7,75E-08	0,04	1,21	2,50E-10	2,69E-08	14,75
90	0,47	3,98E-10	2,28E-07	13,81	0,11	7,71E-11	7,96E-08	0,05	1,10	2,43E-10	3,06E-08	16,78

Expérience n°11:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Tunisie
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	17.9	<i>Irradiation</i>	Oui

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2,58	7,88	6,49E-09	2,16E-08	0,05	931,56	5,16E-07	1,72E-06	2,33	2,68	1,07E-09	3,55E-09	0,03
4	7,33	3,27E-09	2,85E-08	0,07	1143,31	6,25E-07	2,53E-06	3,43	2,32	4,55E-10	4,63E-09	0,03
6,5	5,88	3,44E-09	3,69E-08	0,09	1299,64	5,48E-07	4,00E-06	5,42	1,78	4,91E-10	5,82E-09	0,04
8,5	5,55	1,22E-09	4,16E-08	0,10	1264,70	4,96E-07	5,04E-06	6,83	1,66	3,60E-10	6,67E-09	0,05
10,25	3,98	2,94E-09	4,52E-08	0,11	1199,75	5,01E-07	5,91E-06	8,02	1,43	1,66E-10	7,13E-09	0,05
12	4,18	1,65E-09	4,92E-08	0,12	1167,70	4,38E-07	6,73E-06	9,13	1,05	4,94E-10	7,71E-09	0,06
14	3,36	2,47E-09	5,34E-08	0,13	1077,38	4,51E-07	7,62E-06	10,34	1,29	1,88E-10	8,39E-09	0,06
15,5	3,49	2,63E-09	5,72E-08	0,14	1053,06	4,47E-07	8,30E-06	11,25	1,03	3,66E-10	8,80E-09	0,06
17,5	3,72	3,62E-10	6,02E-08	0,15	1027,97	4,09E-07	9,15E-06	12,41	1,09	1,22E-10	9,29E-09	0,07
19	2,57	2,72E-09	6,25E-08	0,16	987,72	4,05E-07	9,76E-06	13,24	0,83	2,80E-10	9,59E-09	0,07
21	3,31	2,13E-09	6,73E-08	0,17	949,10	3,77E-07	1,05E-05	14,30	0,85	3,56E-10	1,02E-08	0,07
23	3,26	1,49E-09	7,09E-08	0,18	898,59	3,84E-07	1,13E-05	15,33	0,98	2,00E-10	1,08E-08	0,08
25	2,78	1,79E-09	7,42E-08	0,18	880,27	3,52E-07	1,20E-05	16,33	0,81	3,04E-10	1,13E-08	0,08
27	2,74	1,30E-09	7,73E-08	0,19	836,72	3,54E-07	1,27E-05	17,28	0,88	2,51E-10	1,18E-08	0,09
29	2,36	1,48E-09	8,01E-08	0,20	815,63	3,50E-07	1,35E-05	18,24	0,83	2,57E-10	1,24E-08	0,09
45	1,86	1,13E-09	1,01E-07	0,25	695,14	3,00E-07	1,86E-05	25,29	0,72	2,43E-10	1,64E-08	0,12
60	1,32	8,49E-10	1,16E-07	0,29	611,21	2,63E-07	2,29E-05	31,01	0,87	2,62E-10	2,01E-08	0,15
75	1,18	7,33E-10	1,28E-07	0,32	535,40	2,30E-07	2,66E-05	36,02	0,69	2,37E-10	2,39E-08	0,17
90	0,91	6,34E-10	1,38E-07	0,34	460,13	2,15E-07	2,99E-05	40,54	0,88	2,95E-10	2,79E-08	0,20

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2,58	100,28	5,70E-08	1,90E-07	2,26	46,30	4,23E-08	1,41E-07	0,84	0,50	2,03E-10	6,77E-10	0,37
4	73,79	1,97E-08	2,44E-07	2,91	41,99	1,97E-08	1,85E-07	1,10	0,42	8,09E-11	8,79E-10	0,48
6,5	55,21	9,28E-09	2,80E-07	3,34	32,78	1,64E-08	2,30E-07	1,36	0,32	6,86E-11	1,07E-09	0,59
8,5	38,34	6,30E-09	2,96E-07	3,53	27,70	1,45E-08	2,61E-07	1,55	0,26	6,41E-11	1,20E-09	0,66
10,25	27,95	7,26E-09	3,08E-07	3,67	24,32	1,33E-08	2,85E-07	1,69	0,24	6,73E-11	1,31E-09	0,72
12	22,84	4,41E-09	3,18E-07	3,79	21,69	1,25E-08	3,08E-07	1,82	0,22	7,12E-11	1,43E-09	0,79
14	16,47	3,77E-09	3,26E-07	3,89	19,40	1,29E-08	3,33E-07	1,98	0,22	8,75E-11	1,59E-09	0,88
15,5	13,48	4,18E-09	3,32E-07	3,96	18,72	1,45E-08	3,54E-07	2,10	0,24	1,03E-10	1,74E-09	0,95
17,5	11,38	2,30E-09	3,39E-07	4,04	19,20	1,45E-08	3,83E-07	2,27	0,28	1,13E-10	1,95E-09	1,07
19	9,08	3,99E-09	3,43E-07	4,09	19,37	1,66E-08	4,06E-07	2,41	0,30	1,36E-10	2,14E-09	1,17
21	8,91	2,03E-09	3,49E-07	4,17	20,88	1,73E-08	4,40E-07	2,61	0,36	1,50E-10	2,42E-09	1,33
23	6,75	2,53E-09	3,54E-07	4,22	22,17	1,86E-08	4,76E-07	2,82	0,41	1,71E-10	2,75E-09	1,51
25	6,16	2,14E-09	3,59E-07	4,28	23,65	1,87E-08	5,13E-07	3,04	0,46	1,83E-10	3,10E-09	1,70
27	5,44	1,25E-09	3,62E-07	4,32	24,53	1,98E-08	5,52E-07	3,27	0,51	1,91E-10	3,47E-09	1,91
29	4,14	1,82E-09	3,65E-07	4,35	25,67	1,99E-08	5,91E-07	3,50	0,55	1,91E-10	3,86E-09	2,12
45	3,52	1,40E-09	3,91E-07	4,66	30,93	2,34E-08	9,37E-07	5,56	0,70	2,32E-10	7,24E-09	3,98
60	1,83	7,69E-10	4,07E-07	4,85	34,00	2,55E-08	1,30E-06	7,73	0,75	2,48E-10	1,08E-08	5,96
75	1,30	5,85E-10	4,17E-07	4,97	36,52	2,79E-08	1,71E-06	10,11	0,80	2,65E-10	1,47E-08	8,07
90	1,23	5,89E-10	4,26E-07	5,08	41,65	3,21E-08	2,15E-06	12,77	0,86	2,93E-10	1,89E-08	10,37

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2,58	34,92	3,38E-08	1,12E-07	6,80	8,20	6,49E-09	2,16E-08	0,01	3,11	7,90E-10	2,63E-09	1,44
4	12,51	8,41E-10	1,37E-07	8,29	3,55	1,39E-10	2,63E-08	0,01	3,63	6,85E-10	3,68E-09	2,01
6,5	5,61	1,47E-09	1,40E-07	8,46	1,54	-1,97E-10	2,62E-08	0,01	3,46	6,24E-10	5,31E-09	2,91
8,5	3,81	1,20E-09	1,42E-07	8,62	0,65	-1,27E-09	2,48E-08	0,01	3,27	5,85E-10	6,52E-09	3,57
10,25	2,85	9,12E-10	1,44E-07	8,73	-0,47	-9,69E-10	2,28E-08	0,01	3,10	5,40E-10	7,51E-09	4,11
12	2,14	1,04E-09	1,46E-07	8,84	-0,92	-7,16E-10	2,13E-08	0,01	2,91	4,93E-10	8,41E-09	4,61
14	1,75	2,31E-10	1,47E-07	8,91	-1,02	5,96E-10	2,12E-08	0,01	2,67	4,92E-10	9,40E-09	5,15
15,5	1,22	8,16E-10	1,48E-07	8,96	-0,31	9,03E-10	2,23E-08	0,01	2,58	4,98E-10	1,01E-08	5,55
17,5	1,14	1,03E-09	1,50E-07	9,07	0,53	-7,97E-10	2,24E-08	0,01	2,51	4,53E-10	1,11E-08	6,07
19	1,21	6,29E-10	1,51E-07	9,15	-0,12	8,51E-11	2,19E-08	0,01	2,40	4,60E-10	1,18E-08	6,45
21	1,01	7,02E-10	1,53E-07	9,23	0,00	3,52E-10	2,23E-08	0,01	2,33	4,41E-10	1,27E-08	6,94
23	0,96	9,65E-10	1,54E-07	9,33	0,27	-7,28E-10	2,20E-08	0,01	2,25	4,33E-10	1,36E-08	7,42
25	1,10	8,51E-10	1,56E-07	9,44	-0,41	-1,31E-09	1,99E-08	0,01	2,19	4,04E-10	1,44E-08	7,88
27	1,10	8,08E-10	1,58E-07	9,54	-1,21	-3,53E-10	1,83E-08	0,01	2,09	4,08E-10	1,52E-08	8,32
29	1,07	8,18E-10	1,59E-07	9,64	-0,89	-7,81E-10	1,71E-08	0,01	2,05	4,00E-10	1,60E-08	8,77
45	1,01	8,08E-10	1,72E-07	10,42	-2,18	-1,33E-09	2,36E-10	0,00	1,71	3,40E-10	2,19E-08	12,01
60	1,12	7,68E-10	1,84E-07	11,14	-1,84	-1,18E-09	-1,85E-08	-0,01	1,54	3,03E-10	2,67E-08	14,65
75	0,64	5,15E-10	1,94E-07	11,72	-1,87	-1,13E-09	-3,59E-08	-0,02	1,33	2,62E-10	3,10E-08	16,97
90	0,71	5,79E-10	2,02E-07	12,22	-1,56	-1,04E-09	-5,22E-08	-0,03	1,15	2,45E-10	3,48E-08	19,05

Expérience n°12:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Tunisie
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	17.6	<i>Irradiation</i>	Oui

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
3,583	8,12	5,14E-09	2,23E-08	0,06	951,20	4,05E-07	1,76E-06	2,38	3,78	1,15E-09	5,00E-09	0,04
5,33	8,41	3,32E-09	2,97E-08	0,07	1213,89	5,57E-07	2,60E-06	3,52	3,57	6,82E-10	6,61E-09	0,05
7,083	7,03	1,97E-09	3,43E-08	0,09	1236,67	4,70E-07	3,50E-06	4,74	2,98	5,45E-10	7,68E-09	0,06
8,83	5,36	2,54E-09	3,83E-08	0,10	1167,84	4,95E-07	4,34E-06	5,88	2,46	4,06E-10	8,51E-09	0,06
10,5	4,78	2,22E-09	4,22E-08	0,11	1151,56	4,03E-07	5,09E-06	6,90	2,00	6,40E-10	9,39E-09	0,07
12,25	4,21	2,66E-09	4,65E-08	0,12	1053,87	4,18E-07	5,81E-06	7,87	2,01	6,10E-10	1,05E-08	0,08
14	4,15	2,21E-10	4,90E-08	0,12	1011,69	3,66E-07	6,49E-06	8,81	1,98	1,87E-10	1,12E-08	0,08
15,75	2,57	2,39E-09	5,13E-08	0,13	937,49	4,08E-07	7,17E-06	9,72	1,40	4,00E-10	1,17E-08	0,09
17,5	3,03	2,66E-09	5,57E-08	0,14	933,89	3,82E-07	7,86E-06	10,66	1,35	3,07E-10	1,23E-08	0,09
19,25	3,46	2,02E-09	5,98E-08	0,15	907,71	3,30E-07	8,49E-06	11,51	1,19	3,57E-10	1,29E-08	0,09
22	3,22	1,25E-09	6,43E-08	0,16	806,27	3,60E-07	9,44E-06	12,80	1,15	4,48E-10	1,40E-08	0,10
24	2,60	1,85E-09	6,74E-08	0,17	813,17	3,27E-07	1,01E-05	13,73	1,28	3,57E-10	1,48E-08	0,11
26	2,71	1,84E-09	7,11E-08	0,18	780,80	3,43E-07	1,08E-05	14,64	1,21	2,84E-10	1,54E-08	0,11
28	2,76	2,28E-09	7,52E-08	0,19	780,90	3,09E-07	1,14E-05	15,52	1,06	4,03E-10	1,61E-08	0,12
30	3,11	1,86E-09	7,94E-08	0,20	744,47	3,12E-07	1,21E-05	16,36	1,17	3,49E-10	1,69E-08	0,12
45	2,17	1,39E-09	1,04E-07	0,26	621,37	2,64E-07	1,64E-05	22,22	0,96	3,05E-10	2,18E-08	0,16
60,166	2,00	1,14E-09	1,23E-07	0,31	550,16	2,34E-07	2,02E-05	27,34	1,00	3,15E-10	2,65E-08	0,19
75	1,13	9,26E-10	1,38E-07	0,34	488,27	2,05E-07	2,34E-05	31,76	1,01	3,54E-10	3,15E-08	0,23
90	2,16	1,47E-09	1,56E-07	0,39	413,42	1,90E-07	2,64E-05	35,78	1,42	4,70E-10	3,76E-08	0,27

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
3,583	102,70	4,49E-08	1,94E-07	2,32	52,24	3,67E-08	1,59E-07	0,94	0,65	2,03E-10	8,80E-10	0,48
5,33	88,02	1,95E-08	2,51E-07	2,99	45,60	1,78E-08	2,07E-07	1,22	0,54	8,97E-11	1,14E-09	0,62
7,083	69,42	1,42E-08	2,80E-07	3,34	36,82	1,48E-08	2,35E-07	1,39	0,43	9,14E-11	1,29E-09	0,71
8,83	53,73	8,05E-09	3,00E-07	3,57	30,02	1,54E-08	2,62E-07	1,55	0,37	8,72E-11	1,45E-09	0,80
10,5	39,49	8,80E-09	3,14E-07	3,74	26,54	1,26E-08	2,85E-07	1,69	0,33	8,04E-11	1,59E-09	0,87
12,25	31,19	6,92E-09	3,28E-07	3,90	22,75	1,25E-08	3,07E-07	1,82	0,30	7,74E-11	1,73E-09	0,95
14	24,61	7,02E-09	3,40E-07	4,05	20,48	1,11E-08	3,28E-07	1,94	0,27	7,65E-11	1,86E-09	1,02
15,75	20,86	4,16E-09	3,50E-07	4,17	18,32	1,20E-08	3,48E-07	2,06	0,26	8,82E-11	2,01E-09	1,10
17,5	16,03	4,57E-09	3,57E-07	4,26	17,61	1,18E-08	3,69E-07	2,19	0,27	9,57E-11	2,17E-09	1,19
19,25	13,58	4,06E-09	3,65E-07	4,35	17,06	1,20E-08	3,90E-07	2,31	0,28	1,20E-10	2,36E-09	1,29
22	10,60	3,59E-09	3,75E-07	4,47	16,71	1,26E-08	4,23E-07	2,51	0,34	1,47E-10	2,72E-09	1,50
24	9,35	3,08E-09	3,82E-07	4,55	17,05	1,36E-08	4,50E-07	2,66	0,40	1,61E-10	3,03E-09	1,67
26	8,16	2,15E-09	3,87E-07	4,62	17,86	1,52E-08	4,78E-07	2,83	0,45	1,77E-10	3,37E-09	1,85
28	6,55	3,44E-09	3,93E-07	4,68	19,32	1,46E-08	5,08E-07	3,01	0,50	1,82E-10	3,73E-09	2,05
30	7,08	2,73E-09	3,99E-07	4,76	19,72	1,54E-08	5,38E-07	3,19	0,53	1,79E-10	4,09E-09	2,25
45	3,47	1,45E-09	4,30E-07	5,13	25,00	1,87E-08	7,93E-07	4,70	0,63	2,02E-10	6,94E-09	3,82
60,166	2,57	1,07E-09	4,49E-07	5,36	27,78	2,07E-08	1,09E-06	6,47	0,63	2,05E-10	1,00E-08	5,51
75	1,89	7,87E-10	4,63E-07	5,52	30,71	2,25E-08	1,41E-06	8,37	0,65	2,09E-10	1,31E-08	7,20
90	1,39	6,57E-10	4,74E-07	5,65	32,10	2,43E-08	1,76E-06	10,46	0,66	2,20E-10	1,63E-08	8,97

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
3,583	52,95	3,93E-08	1,70E-07	10,31	14,73	8,96E-09	3,88E-08	0,02	3,14	6,13E-10	2,66E-09	1,45
5,33	17,76	-6,65E-09	1,99E-07	12,04	8,97	1,64E-09	4,81E-08	0,03	3,64	6,40E-10	3,75E-09	2,05
7,083	6,73	4,29E-10	1,94E-07	11,71	6,32	1,77E-09	5,11E-08	0,03	3,45	5,35E-10	4,78E-09	2,62
8,83	4,17	1,71E-09	1,95E-07	11,82	4,86	1,30E-09	5,37E-08	0,03	3,12	5,46E-10	5,72E-09	3,13
10,5	3,40	1,60E-09	1,98E-07	11,99	3,76	2,61E-09	5,70E-08	0,03	2,96	4,47E-10	6,55E-09	3,59
12,25	2,86	9,68E-10	2,00E-07	12,13	3,92	1,85E-09	6,09E-08	0,03	2,66	4,59E-10	7,35E-09	4,02
14	2,19	1,29E-09	2,02E-07	12,25	3,52	1,72E-10	6,27E-08	0,04	2,50	4,15E-10	8,11E-09	4,44
15,75	1,98	1,08E-09	2,04E-07	12,37	2,17	1,41E-09	6,41E-08	0,04	2,32	4,29E-10	8,85E-09	4,85
17,5	1,74	1,44E-09	2,07E-07	12,50	2,20	3,85E-10	6,56E-08	0,04	2,24	4,20E-10	9,59E-09	5,25
19,25	1,80	8,59E-10	2,09E-07	12,63	1,54	1,41E-09	6,72E-08	0,04	2,18	3,92E-10	1,03E-08	5,64
22	1,36	6,54E-10	2,11E-07	12,75	2,00	1,35E-09	7,10E-08	0,04	2,03	3,76E-10	1,14E-08	6,22
24	1,12	8,83E-10	2,12E-07	12,84	2,07	1,59E-09	7,39E-08	0,04	1,95	3,68E-10	1,21E-08	6,63
26	1,13	8,63E-10	2,14E-07	12,95	2,29	1,28E-09	7,68E-08	0,04	1,90	3,79E-10	1,28E-08	7,04
28	1,13	4,62E-10	2,15E-07	13,03	2,18	1,30E-09	7,94E-08	0,05	1,89	3,28E-10	1,36E-08	7,42
30	0,88	6,88E-10	2,17E-07	13,10	2,12	1,13E-09	8,18E-08	0,05	1,77	3,41E-10	1,42E-08	7,79
45	0,95	6,77E-10	2,27E-07	13,72	0,98	5,32E-10	9,43E-08	0,05	1,51	2,94E-10	1,90E-08	10,40
60,166	0,72	6,12E-10	2,37E-07	14,31	0,51	2,81E-10	1,00E-07	0,06	1,34	2,60E-10	2,32E-08	12,70
75	0,99	6,21E-10	2,46E-07	14,86	0,28	2,76E-10	1,05E-07	0,06	1,18	2,28E-10	2,68E-08	14,69
90	0,35	2,77E-10	2,52E-07	15,27	0,85	5,56E-10	1,11E-07	0,06	1,01	2,13E-10	3,01E-08	16,50

Expérience n°13:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Chine
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	19,1	<i>Irradiation</i>	Non

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2	3,32	3,31E-09	9,11E-09	0,02	478,28	3,21E-07	8,83E-07	2,30	2,25	1,09E-09	2,99E-09	0,02
3,66	6,21	5,35E-09	1,63E-08	0,04	538,28	3,21E-07	1,42E-06	3,68	2,02	1,09E-09	4,79E-09	0,03
5,33	6,79	2,18E-09	2,26E-08	0,05	596,00	3,01E-07	1,93E-06	5,03	2,52	3,48E-10	5,99E-09	0,04
6,9	5,28	1,65E-09	2,56E-08	0,06	610,18	2,40E-07	2,36E-06	6,13	1,91	7,58E-10	6,86E-09	0,05
8,5	4,06	1,22E-09	2,79E-08	0,06	566,24	2,71E-07	2,77E-06	7,20	2,03	7,12E-10	8,03E-09	0,05
10,25	3,00	7,86E-09	3,58E-08	0,08	566,81	2,15E-07	3,19E-06	8,30	2,05	7,91E-10	9,35E-09	0,06
12	6,66	-3,31E-09	3,98E-08	0,09	514,13	2,42E-07	3,59E-06	9,34	2,17	4,44E-10	1,04E-08	0,07
13,75	1,54	7,33E-09	4,33E-08	0,10	511,25	2,11E-07	3,99E-06	10,37	1,77	6,09E-10	1,14E-08	0,08
15,5	5,52	5,78E-10	5,03E-08	0,12	480,11	2,41E-07	4,39E-06	11,40	1,78	2,78E-10	1,21E-08	0,08
17,25	3,39	-4,21E-09	4,71E-08	0,11	491,05	2,35E-07	4,80E-06	12,48	1,34	3,44E-10	1,27E-08	0,09
19	-0,83	3,21E-09	4,62E-08	0,11	492,11	1,87E-07	5,17E-06	13,44	1,19	6,66E-10	1,36E-08	0,09
21	1,94	1,62E-09	5,10E-08	0,12	440,53	1,83E-07	5,54E-06	14,41	1,58	4,83E-10	1,47E-08	0,10
23	2,12	-6,60E-10	5,20E-08	0,12	411,12	2,19E-07	5,94E-06	15,45	1,49	3,69E-10	1,56E-08	0,11
25	0,54	4,65E-10	5,18E-08	0,12	435,98	1,74E-07	6,34E-06	16,47	1,28	5,53E-10	1,65E-08	0,11
27	0,60	2,25E-09	5,45E-08	0,13	399,06	1,50E-07	6,66E-06	17,31	1,45	4,20E-10	1,75E-08	0,12
29	1,93	1,09E-09	5,79E-08	0,13	354,82	1,65E-07	6,98E-06	18,13	1,34	4,20E-10	1,83E-08	0,13
45	0,30	3,83E-10	6,97E-08	0,16	316,48	1,44E-07	9,45E-06	24,55	0,88	2,94E-10	2,40E-08	0,16
60	1,23	8,13E-10	7,86E-08	0,18	260,24	1,18E-07	1,14E-05	29,67	0,79	2,71E-10	2,82E-08	0,19
75	0,90	5,01E-10	8,85E-08	0,20	213,91	9,70E-08	1,30E-05	33,87	0,79	2,54E-10	3,22E-08	0,22
90	0,17	1,22E-10	9,31E-08	0,21	172,77	8,60E-08	1,44E-05	37,44	0,60	2,16E-10	3,57E-08	0,24

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2	61,91	4,26E-08	1,17E-07	1,31	59,11	6,55E-08	1,80E-07	1,38	0,45	2,18E-10	6,01E-10	0,24
3,66	40,62	1,18E-08	1,62E-07	1,81	49,68	3,31E-08	2,62E-07	2,01	0,49	2,07E-10	9,54E-10	0,37
5,33	33,52	8,00E-09	1,79E-07	2,00	46,42	2,77E-08	3,13E-07	2,40	0,54	1,86E-10	1,28E-09	0,50
6,9	26,56	6,78E-09	1,91E-07	2,13	41,88	1,98E-08	3,50E-07	2,69	0,54	2,05E-10	1,59E-09	0,62
8,5	21,31	7,76E-09	2,02E-07	2,26	34,96	2,25E-08	3,84E-07	2,95	0,56	2,16E-10	1,93E-09	0,76
10,25	18,85	3,65E-09	2,12E-07	2,37	32,11	1,74E-08	4,19E-07	3,22	0,59	2,30E-10	2,32E-09	0,91
12	13,70	4,29E-09	2,19E-07	2,45	27,58	1,90E-08	4,51E-07	3,47	0,62	2,43E-10	2,73E-09	1,07
13,75	11,47	2,54E-09	2,25E-07	2,51	26,05	1,73E-08	4,82E-07	3,71	0,66	2,78E-10	3,19E-09	1,25
15,5	8,63	3,71E-09	2,31E-07	2,58	24,22	1,91E-08	5,14E-07	3,95	0,72	2,69E-10	3,66E-09	1,44
17,25	8,16	4,21E-09	2,37E-07	2,65	24,22	1,89E-08	5,47E-07	4,21	0,74	3,08E-10	4,17E-09	1,64
19	8,36	2,80E-09	2,44E-07	2,72	24,10	1,59E-08	5,78E-07	4,44	0,81	3,19E-10	4,72E-09	1,85
21	7,00	4,04E-09	2,50E-07	2,80	22,10	1,64E-08	6,10E-07	4,69	0,86	3,17E-10	5,35E-09	2,10
23	7,65	1,93E-09	2,56E-07	2,86	21,48	1,91E-08	6,46E-07	4,97	0,89	3,21E-10	5,99E-09	2,35
25	5,73	2,29E-09	2,61E-07	2,91	22,96	1,53E-08	6,80E-07	5,23	0,91	3,47E-10	6,66E-09	2,61
27	5,19	2,36E-09	2,65E-07	2,96	21,11	1,41E-08	7,10E-07	5,46	0,95	3,47E-10	7,36E-09	2,89
29	5,01	2,25E-09	2,70E-07	3,01	19,46	1,52E-08	7,39E-07	5,68	0,98	3,39E-10	8,04E-09	3,16
45	3,29	1,56E-09	3,00E-07	3,35	19,01	1,46E-08	9,78E-07	7,52	0,97	3,30E-10	1,34E-08	5,26
60	2,88	1,05E-09	3,20E-07	3,57	17,45	1,34E-08	1,19E-06	9,14	0,88	2,96E-10	1,81E-08	7,10
75	0,09	1,04E-10	3,29E-07	3,67	15,72	1,20E-08	1,38E-06	10,60	0,76	2,56E-10	2,22E-08	8,73
90	0,58	2,94E-10	3,32E-07	3,70	13,94	1,14E-08	1,55E-06	11,95	0,66	2,40E-10	2,60E-08	10,19

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2	52,33	6,12E-08	1,68E-07	1,94	9,89	9,48E-09	2,61E-08	0,01	2,35	7,21E-10	1,98E-09	1,24
3,66	14,09	2,30E-09	2,21E-07	2,54	6,60	5,46E-09	3,85E-08	0,02	2,36	5,17E-10	3,01E-09	1,88
5,33	9,20	4,01E-09	2,26E-07	2,60	7,21	1,67E-09	4,44E-08	0,02	2,36	4,69E-10	3,83E-09	2,40
6,9	7,42	2,30E-09	2,31E-07	2,66	5,28	4,46E-09	4,92E-08	0,02	2,28	3,78E-10	4,50E-09	2,81
8,5	5,50	2,58E-09	2,35E-07	2,70	5,81	2,92E-09	5,51E-08	0,03	2,05	4,02E-10	5,12E-09	3,21
10,25	4,41	5,92E-11	2,38E-07	2,73	5,12	5,15E-09	6,22E-08	0,03	1,96	3,24E-10	5,76E-09	3,60
12	2,45	2,10E-09	2,39E-07	2,75	6,23	2,34E-09	6,88E-08	0,03	1,74	3,53E-10	6,35E-09	3,97
13,75	2,48	5,30E-10	2,42E-07	2,78	4,97	3,83E-09	7,42E-08	0,04	1,69	3,03E-10	6,92E-09	4,33
15,5	1,65	2,14E-09	2,44E-07	2,81	5,27	7,14E-10	7,81E-08	0,04	1,55	3,33E-10	7,48E-09	4,68
17,25	2,07	1,83E-09	2,48E-07	2,85	3,36	2,96E-09	8,14E-08	0,04	1,54	3,21E-10	8,05E-09	5,04
19	2,12	1,99E-10	2,49E-07	2,87	3,81	4,27E-09	8,77E-08	0,04	1,51	2,67E-10	8,57E-09	5,36
21	1,15	1,78E-09	2,51E-07	2,89	5,08	3,32E-09	9,53E-08	0,05	1,36	2,43E-10	9,08E-09	5,68
23	1,66	7,90E-10	2,54E-07	2,92	4,97	2,37E-09	1,01E-07	0,05	1,23	2,86E-10	9,60E-09	6,01
25	1,29	-8,09E-10	2,54E-07	2,92	4,20	2,30E-09	1,06E-07	0,05	1,27	2,39E-10	1,01E-08	6,34
27	0,12	5,34E-10	2,54E-07	2,92	3,77	3,02E-09	1,11E-07	0,05	1,18	2,15E-10	1,06E-08	6,62
29	0,39	4,32E-10	2,55E-07	2,93	4,11	2,70E-09	1,17E-07	0,06	1,08	2,24E-10	1,10E-08	6,90
45	0,92	9,04E-10	2,65E-07	3,05	3,52	2,34E-09	1,57E-07	0,08	0,86	1,77E-10	1,42E-08	8,90
60	1,57	1,06E-09	2,80E-07	3,22	3,19	2,08E-09	1,90E-07	0,09	0,68	1,41E-10	1,66E-08	10,40
75	0,44	2,79E-10	2,90E-07	3,33	2,69	1,82E-09	2,19E-07	0,11	0,55	1,13E-10	1,85E-08	11,59
90	0,03	2,30E-11	2,92E-07	3,36	2,62	1,86E-09	2,47E-07	0,12	0,43	9,88E-11	2,01E-08	12,58

Expérience n° 14:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Chine
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	18,2	<i>Irradiation</i>	Non

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1,75	2,85	3,13E-09	7,82E-09	0,02	407,58	3,01E-07	7,53E-07	1,96	1,94	1,03E-09	2,57E-09	0,02
3,33	3,24	9,30E-10	1,10E-08	0,03	439,05	2,57E-07	1,19E-06	3,10	1,76	4,46E-10	3,73E-09	0,03
5	2,48	2,93E-09	1,42E-08	0,03	491,07	2,19E-07	1,59E-06	4,13	1,60	3,67E-10	4,41E-09	0,03
6,75	3,28	4,39E-09	2,06E-08	0,05	487,48	2,18E-07	1,97E-06	5,13	1,40	5,72E-10	5,23E-09	0,04
8,5	4,67	6,81E-10	2,51E-08	0,06	484,81	1,98E-07	2,34E-06	6,07	1,55	3,12E-10	6,01E-09	0,04
10,25	3,10	4,66E-09	2,98E-08	0,07	464,41	2,11E-07	2,70E-06	7,01	1,30	2,46E-10	6,49E-09	0,04
12	4,74	-2,13E-09	3,20E-08	0,07	465,18	1,80E-07	3,04E-06	7,89	1,07	5,55E-10	7,20E-09	0,05
13,75	1,34	-3,22E-10	2,98E-08	0,07	435,68	2,16E-07	3,38E-06	8,80	1,34	2,23E-10	7,88E-09	0,05
15,5	0,56	1,63E-09	3,10E-08	0,07	453,59	1,84E-07	3,73E-06	9,71	1,06	3,53E-10	8,38E-09	0,06
17,25	1,36	4,86E-09	3,66E-08	0,08	432,90	1,52E-07	4,03E-06	10,47	1,07	2,41E-10	8,90E-09	0,06
19	3,87	-1,15E-09	3,99E-08	0,09	390,82	1,85E-07	4,32E-06	11,23	0,93	5,53E-10	9,60E-09	0,07
21	1,14	1,32E-09	4,01E-08	0,09	398,97	1,53E-07	4,66E-06	12,11	1,31	4,22E-10	1,06E-08	0,07
23	1,54	3,20E-09	4,46E-08	0,10	369,20	1,61E-07	4,97E-06	12,93	1,30	1,55E-10	1,11E-08	0,08
25	3,12	-1,47E-09	4,63E-08	0,11	361,88	1,37E-07	5,27E-06	13,70	0,90	2,03E-10	1,15E-08	0,08
27	0,51	2,08E-09	4,69E-08	0,11	332,29	1,39E-07	5,55E-06	14,42	0,76	2,60E-10	1,20E-08	0,08
29	1,78	1,02E-09	5,00E-08	0,11	319,19	1,38E-07	5,82E-06	15,14	0,78	2,30E-10	1,25E-08	0,09
45	0,75	1,63E-10	5,95E-08	0,14	260,95	1,13E-07	7,83E-06	20,35	0,49	1,57E-10	1,55E-08	0,11
60	-1,13	-3,72E-10	5,80E-08	0,13	216,87	9,55E-08	9,39E-06	24,42	0,47	1,87E-10	1,81E-08	0,12
75	1,00	1,19E-10	5,61E-08	0,13	193,95	8,67E-08	1,08E-05	27,97	0,85	2,88E-10	2,17E-08	0,15
90	-2,04	-1,44E-09	4,62E-08	0,11	184,15	8,73E-08	1,21E-05	31,36	0,99	3,36E-10	2,64E-08	0,18

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1,75	57,39	4,34E-08	1,09E-07	1,21	53,00	6,46E-08	1,61E-07	1,24	0,42	2,25E-10	5,62E-10	0,22
3,33	41,26	9,48E-09	1,50E-07	1,68	43,16	2,78E-08	2,34E-07	1,80	0,47	1,49E-10	8,58E-10	0,34
5	32,71	5,70E-09	1,63E-07	1,82	40,72	2,10E-08	2,75E-07	2,12	0,46	1,59E-10	1,11E-09	0,44
6,75	23,92	5,17E-09	1,73E-07	1,93	35,27	2,01E-08	3,11E-07	2,39	0,47	1,72E-10	1,40E-09	0,55
8,5	18,42	3,03E-09	1,80E-07	2,01	31,69	1,66E-08	3,43E-07	2,64	0,49	1,89E-10	1,72E-09	0,68
10,25	13,31	5,43E-09	1,87E-07	2,09	27,62	1,89E-08	3,74E-07	2,88	0,53	2,12E-10	2,07E-09	0,81
12	12,61	4,74E-09	1,96E-07	2,19	26,62	1,52E-08	4,04E-07	3,11	0,57	2,21E-10	2,45E-09	0,96
13,75	11,58	4,11E-09	2,04E-07	2,28	23,93	1,89E-08	4,34E-07	3,34	0,62	2,55E-10	2,87E-09	1,13
15,5	10,40	2,15E-09	2,09E-07	2,34	24,52	1,56E-08	4,64E-07	3,57	0,68	2,46E-10	3,31E-09	1,30
17,25	7,92	3,27E-09	2,14E-07	2,39	22,95	1,34E-08	4,90E-07	3,77	0,71	2,70E-10	3,76E-09	1,47
19	7,55	2,66E-09	2,19E-07	2,45	20,79	1,64E-08	5,16E-07	3,97	0,76	2,71E-10	4,23E-09	1,66
21	6,65	4,21E-09	2,26E-07	2,53	21,36	1,35E-08	5,46E-07	4,20	0,79	2,69E-10	4,77E-09	1,87
23	7,84	3,20E-09	2,34E-07	2,61	19,72	1,45E-08	5,74E-07	4,41	0,80	2,78E-10	5,32E-09	2,09
25	7,37	1,04E-09	2,38E-07	2,66	19,53	1,23E-08	6,00E-07	4,62	0,82	2,71E-10	5,87E-09	2,30
27	4,85	1,92E-09	2,41E-07	2,69	18,05	1,26E-08	6,25E-07	4,81	0,82	2,70E-10	6,41E-09	2,52
29	4,50	1,82E-09	2,44E-07	2,73	17,43	1,27E-08	6,50E-07	5,00	0,82	2,68E-10	6,95E-09	2,73
45	2,17	1,21E-09	2,69E-07	3,00	15,54	1,14E-08	8,43E-07	6,49	0,78	2,53E-10	1,11E-08	4,36
60	3,79	1,45E-09	2,89E-07	3,23	14,68	1,08E-08	1,01E-06	7,77	0,72	2,37E-10	1,48E-08	5,80
75	1,31	5,14E-10	3,03E-07	3,39	13,75	1,04E-08	1,17E-06	8,99	0,71	2,34E-10	1,83E-08	7,19
90	0,55	2,66E-10	3,09E-07	3,46	14,10	1,10E-08	1,33E-06	10,22	0,70	2,41E-10	2,19E-08	8,59

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1,75	49,24	6,34E-08	1,58E-07	1,82	9,59	1,01E-08	2,53E-08	0,01	2,11	7,14E-10	1,79E-09	1,12
3,33	14,01	1,36E-09	2,10E-07	2,41	6,60	1,64E-09	3,46E-08	0,02	2,05	4,46E-10	2,70E-09	1,69
5	8,97	1,93E-09	2,12E-07	2,44	4,93	3,02E-09	3,84E-08	0,02	2,09	3,69E-10	3,38E-09	2,12
6,75	6,16	2,54E-09	2,16E-07	2,49	4,81	3,23E-09	4,39E-08	0,02	1,96	3,55E-10	4,01E-09	2,51
8,5	4,89	1,12E-09	2,19E-07	2,52	4,89	1,95E-09	4,84E-08	0,02	1,85	3,12E-10	4,60E-09	2,88
10,25	3,40	1,40E-09	2,22E-07	2,55	4,08	2,51E-09	5,23E-08	0,03	1,70	3,10E-10	5,14E-09	3,22
12	2,70	2,45E-09	2,25E-07	2,59	3,99	3,90E-09	5,79E-08	0,03	1,61	2,77E-10	5,66E-09	3,54
13,75	2,87	1,44E-09	2,28E-07	2,63	4,86	2,49E-09	6,35E-08	0,03	1,49	3,25E-10	6,18E-09	3,87
15,5	2,42	2,12E-09	2,32E-07	2,66	4,43	2,10E-09	6,75E-08	0,03	1,53	2,61E-10	6,70E-09	4,19
17,25	2,53	-8,51E-10	2,33E-07	2,67	3,92	2,95E-09	7,20E-08	0,04	1,41	2,27E-10	7,12E-09	4,46
19	0,98	1,24E-09	2,33E-07	2,68	4,20	3,87E-09	7,79E-08	0,04	1,27	2,69E-10	7,56E-09	4,73
21	1,27	9,38E-10	2,35E-07	2,70	5,07	2,41E-09	8,42E-08	0,04	1,29	2,10E-10	8,04E-09	5,03
23	1,23	-2,10E-10	2,36E-07	2,71	4,41	2,40E-09	8,90E-08	0,04	1,15	2,21E-10	8,47E-09	5,30
25	0,49	1,18E-09	2,37E-07	2,72	4,06	1,48E-09	9,29E-08	0,05	1,11	1,89E-10	8,88E-09	5,56
27	0,98	1,21E-09	2,39E-07	2,75	3,19	2,17E-09	9,66E-08	0,05	1,01	1,84E-10	9,25E-09	5,79
29	1,25	1,01E-09	2,41E-07	2,78	3,27	1,96E-09	1,01E-07	0,05	0,95	1,85E-10	9,62E-09	6,02
45	1,34	7,64E-10	2,56E-07	2,94	2,34	1,53E-09	1,29E-07	0,06	0,73	1,42E-10	1,22E-08	7,66
60	-0,03	1,96E-10	2,63E-07	3,02	2,45	1,54E-09	1,52E-07	0,07	0,57	1,15E-10	1,42E-08	8,86
75	0,98	6,73E-10	2,69E-07	3,10	2,18	1,46E-09	1,74E-07	0,09	0,51	1,04E-10	1,58E-08	9,89
90	0,50	4,12E-10	2,78E-07	3,19	2,47	1,67E-09	1,98E-07	0,10	0,48	1,03E-10	1,74E-08	10,86

Expérience n°15:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Chine
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	18,5	<i>Irradiation</i>	Oui

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2	4,90	4,89E-09	1,34E-08	0,03	376,43	2,53E-07	6,95E-07	1,81	2,40	1,16E-09	3,19E-09	0,02
3,5	3,09	4,66E-09	2,06E-08	0,05	478,41	2,39E-07	1,06E-06	2,77	2,17	6,32E-10	4,53E-09	0,03
5,25	4,71	2,75E-09	2,71E-08	0,06	495,40	1,61E-07	1,41E-06	3,68	2,05	8,43E-10	5,82E-09	0,04
7	4,40	7,37E-09	3,60E-08	0,08	430,99	2,92E-07	1,81E-06	4,71	2,27	6,83E-10	7,16E-09	0,05
8,75	7,18	-4,12E-10	4,21E-08	0,10	519,29	2,04E-07	2,25E-06	5,84	2,18	4,99E-10	8,19E-09	0,06
10,5	3,77	9,28E-10	4,25E-08	0,10	485,34	2,48E-07	2,64E-06	6,87	1,88	4,27E-10	9,00E-09	0,06
12,25	2,71	3,12E-09	4,60E-08	0,11	507,95	2,07E-07	3,04E-06	7,90	1,62	3,50E-10	9,68E-09	0,07
14	3,51	4,65E-09	5,28E-08	0,12	481,38	1,96E-07	3,39E-06	8,82	1,37	6,14E-10	1,05E-08	0,07
15,75	4,94	-5,79E-09	5,18E-08	0,12	455,92	1,66E-07	3,71E-06	9,64	1,58	4,49E-10	1,15E-08	0,08
17,5	-0,92	2,36E-09	4,88E-08	0,11	413,41	2,02E-07	4,03E-06	10,48	1,48	3,72E-10	1,22E-08	0,08
19,25	0,99	1,31E-09	5,21E-08	0,12	423,98	1,64E-07	4,35E-06	11,31	1,32	6,91E-10	1,31E-08	0,09
21	1,40	2,78E-09	5,56E-08	0,13	393,75	2,09E-07	4,68E-06	12,16	1,66	5,87E-10	1,42E-08	0,10
23	2,72	-1,18E-09	5,72E-08	0,13	423,24	1,80E-07	5,07E-06	13,17	1,71	3,31E-10	1,51E-08	0,10
25	0,50	1,50E-09	5,76E-08	0,13	405,94	1,80E-07	5,43E-06	14,11	1,35	3,33E-10	1,58E-08	0,11
27	1,34	-1,55E-09	5,75E-08	0,13	397,98	1,80E-07	5,79E-06	15,04	1,18	5,24E-10	1,67E-08	0,11
29	-0,46	-4,39E-10	5,55E-08	0,13	393,15	1,70E-07	6,14E-06	15,95	1,38	4,24E-10	1,76E-08	0,12
45	-1,17	-1,07E-09	4,35E-08	0,10	286,67	1,31E-07	8,54E-06	22,19	0,97	3,05E-10	2,34E-08	0,16
60	-2,61	-1,29E-09	2,58E-08	0,06	270,32	1,19E-07	1,04E-05	27,05	0,77	2,53E-10	2,76E-08	0,19
75	0,14	-2,37E-10	1,44E-08	0,03	219,24	9,36E-08	1,20E-05	31,19	0,74	2,41E-10	3,13E-08	0,21
90	-1,68	-1,21E-09	3,54E-09	0,01	156,20	7,54E-08	1,33E-05	34,48	0,70	2,41E-10	3,49E-08	0,24

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2	56,44	3,88E-08	1,07E-07	1,19	48,17	5,33E-08	1,47E-07	1,13	0,42	2,08E-10	5,72E-10	0,22
3,5	42,97	7,17E-09	1,41E-07	1,58	46,19	2,28E-08	2,04E-07	1,57	0,47	1,54E-10	8,43E-10	0,33
5,25	30,77	7,47E-09	1,54E-07	1,72	39,07	1,36E-08	2,36E-07	1,81	0,46	1,67E-10	1,12E-09	0,44
7	24,19	7,42E-09	1,67E-07	1,87	29,78	2,73E-08	2,72E-07	2,09	0,48	1,59E-10	1,41E-09	0,55
8,75	20,45	6,85E-09	1,80E-07	2,01	32,40	1,60E-08	3,09E-07	2,38	0,48	1,92E-10	1,72E-09	0,67
10,5	17,82	4,39E-09	1,89E-07	2,12	27,42	2,06E-08	3,41E-07	2,63	0,52	1,95E-10	2,06E-09	0,81
12,25	14,07	5,73E-09	1,98E-07	2,22	27,25	1,58E-08	3,73E-07	2,87	0,54	2,23E-10	2,42E-09	0,95
14	13,20	1,23E-09	2,04E-07	2,28	24,36	1,63E-08	4,01E-07	3,09	0,59	2,52E-10	2,84E-09	1,11
15,75	8,55	6,67E-09	2,11E-07	2,36	23,07	1,25E-08	4,27E-07	3,28	0,66	2,83E-10	3,30E-09	1,30
17,5	10,97	2,15E-09	2,19E-07	2,45	20,17	1,58E-08	4,51E-07	3,47	0,74	2,84E-10	3,80E-09	1,49
19,25	8,15	2,64E-09	2,23E-07	2,49	20,42	1,34E-08	4,77E-07	3,67	0,78	3,14E-10	4,32E-09	1,70
21	7,02	1,49E-09	2,27E-07	2,53	19,19	1,75E-08	5,04E-07	3,88	0,85	3,27E-10	4,88E-09	1,92
23	5,08	3,53E-09	2,32E-07	2,59	21,06	1,46E-08	5,36E-07	4,12	0,91	3,25E-10	5,54E-09	2,17
25	6,27	3,99E-09	2,39E-07	2,67	20,11	1,50E-08	5,66E-07	4,35	0,94	3,40E-10	6,20E-09	2,43
27	7,35	1,98E-09	2,45E-07	2,74	19,90	1,60E-08	5,97E-07	4,59	0,97	3,30E-10	6,87E-09	2,70
29	5,75	2,26E-09	2,50E-07	2,79	20,41	1,48E-08	6,28E-07	4,83	0,97	3,30E-10	7,53E-09	2,96
45	1,81	9,73E-10	2,75E-07	3,08	16,14	1,25E-08	8,45E-07	6,50	0,99	3,30E-10	1,28E-08	5,03
60	2,71	1,26E-09	2,92E-07	3,26	16,88	1,26E-08	1,03E-06	7,94	0,96	3,16E-10	1,77E-08	6,93
75	2,53	1,14E-09	3,10E-07	3,47	15,36	1,09E-08	1,21E-06	9,30	0,88	2,91E-10	2,22E-08	8,71
90	2,06	1,02E-09	3,26E-07	3,65	11,57	9,21E-09	1,36E-06	10,46	0,81	2,84E-10	2,65E-08	10,41

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2	47,25	5,53E-08	1,52E-07	1,75	11,14	1,07E-08	2,93E-08	0,01	1,95	6,00E-10	1,65E-09	1,03
3,5	14,54	-2,45E-09	1,92E-07	2,20	8,42	3,57E-09	4,00E-08	0,02	2,19	4,18E-10	2,42E-09	1,51
5,25	6,84	-2,23E-09	1,88E-07	2,16	7,10	4,79E-09	4,73E-08	0,02	2,09	2,74E-10	3,02E-09	1,89
7	2,63	5,38E-09	1,90E-07	2,19	7,17	4,67E-09	5,56E-08	0,03	1,74	4,57E-10	3,66E-09	2,29
8,75	4,40	2,13E-10	1,95E-07	2,24	7,13	3,12E-09	6,24E-08	0,03	1,93	3,22E-10	4,34E-09	2,72
10,5	2,59	1,27E-09	1,97E-07	2,26	6,07	2,52E-09	6,74E-08	0,03	1,75	3,67E-10	4,95E-09	3,09
12,25	2,15	1,68E-09	1,99E-07	2,29	5,08	2,76E-09	7,20E-08	0,04	1,74	3,12E-10	5,54E-09	3,47
14	2,12	-4,17E-10	2,00E-07	2,30	4,69	3,90E-09	7,78E-08	0,04	1,63	2,89E-10	6,07E-09	3,80
15,75	0,96	3,30E-09	2,03E-07	2,33	5,22	3,66E-09	8,44E-08	0,04	1,51	2,48E-10	6,53E-09	4,09
17,5	2,34	7,56E-13	2,06E-07	2,36	5,37	2,29E-09	8,96E-08	0,04	1,36	2,86E-10	7,00E-09	4,38
19,25	1,31	1,69E-09	2,07E-07	2,38	4,53	5,00E-09	9,60E-08	0,05	1,36	2,43E-10	7,46E-09	4,67
21	1,66	8,70E-10	2,09E-07	2,41	5,87	2,81E-09	1,03E-07	0,05	1,27	2,87E-10	7,93E-09	4,96
23	1,37	2,12E-09	2,12E-07	2,44	5,06	1,78E-09	1,07E-07	0,05	1,31	2,48E-10	8,46E-09	5,30
25	2,00	-2,10E-10	2,14E-07	2,46	3,88	2,49E-09	1,12E-07	0,06	1,24	2,39E-10	8,95E-09	5,60
27	0,87	2,18E-09	2,16E-07	2,49	3,83	2,76E-09	1,17E-07	0,06	1,18	2,37E-10	9,42E-09	5,90
29	1,79	1,31E-09	2,20E-07	2,53	4,01	2,52E-09	1,22E-07	0,06	1,15	2,25E-10	9,89E-09	6,19
45	1,15	8,27E-10	2,37E-07	2,72	3,27	2,07E-09	1,59E-07	0,08	0,81	1,65E-10	1,30E-08	8,14
60	0,69	4,08E-10	2,46E-07	2,83	2,77	1,83E-09	1,88E-07	0,09	0,71	1,43E-10	1,53E-08	9,59
75	-0,01	7,94E-11	2,50E-07	2,87	2,80	1,72E-09	2,15E-07	0,11	0,57	1,11E-10	1,72E-08	10,78
90	0,39	3,27E-10	2,53E-07	2,91	2,07	1,43E-09	2,39E-07	0,12	0,40	8,86E-11	1,87E-08	11,72

Expérience n°16:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Niger
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	18,41	<i>Irradiation</i>	non

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1,83	1,04	1,11E-09	2,86E-09	0,00	69,89	5,00E-08	1,29E-07	4,50	0,42	2,16E-10	5,57E-10	0,00
3,5	1,00	1,77E-10	3,94E-09	0,01	37,80	7,53E-09	1,77E-07	6,18	0,29	2,01E-10	9,06E-10	0,00
5,25	0,68	-1,81E-10	3,93E-09	0,01	28,48	7,77E-09	1,90E-07	6,65	0,43	1,93E-10	1,25E-09	0,01
7	0,27	1,10E-09	4,74E-09	0,01	23,45	5,97E-09	2,03E-07	7,07	0,50	2,49E-10	1,64E-09	0,01
8,75	0,85	1,27E-09	6,81E-09	0,01	18,90	5,15E-09	2,12E-07	7,41	0,61	4,76E-12	1,86E-09	0,01
10,5	1,29	-4,12E-10	7,57E-09	0,01	15,56	4,74E-09	2,21E-07	7,71	0,35	1,22E-10	1,97E-09	0,01
12,25	0,47	9,76E-11	7,29E-09	0,01	13,27	3,91E-09	2,28E-07	7,97	0,36	1,77E-10	2,23E-09	0,01
14	0,33	1,18E-09	8,41E-09	0,01	11,20	3,16E-09	2,35E-07	8,19	0,44	1,02E-10	2,48E-09	0,01
15,75	0,94	1,24E-09	1,05E-08	0,02	9,32	2,91E-09	2,40E-07	8,38	0,38	1,50E-10	2,70E-09	0,01
17,25	1,26	1,48E-10	1,16E-08	0,02	8,20	2,73E-09	2,44E-07	8,52	0,41	1,04E-10	2,89E-09	0,01
19	0,81	5,59E-10	1,22E-08	0,02	7,22	2,83E-09	2,49E-07	8,69	0,37	1,25E-10	3,09E-09	0,02
21	0,81	-2,79E-11	1,27E-08	0,02	6,70	1,97E-09	2,54E-07	8,86	0,37	1,16E-10	3,33E-09	0,02
23	0,39	1,39E-09	1,41E-08	0,02	5,50	2,21E-09	2,58E-07	9,01	0,36	1,01E-10	3,55E-09	0,02
25	1,21	-4,46E-10	1,50E-08	0,02	5,16	2,25E-09	2,63E-07	9,16	0,33	2,37E-10	3,88E-09	0,02
27	0,28	1,87E-09	1,64E-08	0,03	5,03	2,16E-09	2,67E-07	9,32	0,53	1,26E-10	4,25E-09	0,02
29	1,50	8,73E-10	1,92E-08	0,03	4,87	2,00E-09	2,71E-07	9,46	0,45	1,26E-10	4,50E-09	0,02
45	0,61	4,57E-10	2,98E-08	0,05	2,84	1,19E-09	2,97E-07	10,35	0,17	5,67E-11	5,96E-09	0,03
60	0,82	4,25E-10	3,64E-08	0,06	1,90	8,27E-10	3,12E-07	10,88	0,17	5,64E-11	6,81E-09	0,03
75	0,08	2,66E-10	4,16E-08	0,06	1,54	6,89E-10	3,23E-07	11,28	0,16	8,65E-11	7,88E-09	0,04
90	1,22	8,71E-10	5,01E-08	0,08	1,40	6,73E-10	3,33E-07	11,64	0,54	1,87E-10	9,93E-09	0,05

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1,83	30,08	2,21E-08	5,69E-08	0,93	27,75	3,28E-08	8,45E-08	4,11	5,31	2,77E-09	7,15E-09	2,00
3,5	17,34	2,80E-09	7,77E-08	1,26	17,57	6,00E-09	1,17E-07	5,69	5,37	1,05E-09	1,03E-08	2,89
5,25	12,38	4,78E-10	8,06E-08	1,31	13,37	5,40E-09	1,27E-07	6,18	4,40	8,27E-10	1,20E-08	3,35
7	7,43	6,00E-10	8,15E-08	1,33	10,65	4,62E-09	1,36E-07	6,60	3,56	6,76E-10	1,33E-08	3,72
8,75	4,75	1,35E-09	8,32E-08	1,35	8,67	3,50E-09	1,43E-07	6,95	2,89	5,57E-10	1,44E-08	4,02
10,5	3,93	7,69E-10	8,51E-08	1,38	6,90	3,24E-09	1,49E-07	7,24	2,35	4,98E-10	1,53E-08	4,28
12,25	2,93	1,03E-09	8,66E-08	1,41	5,76	3,08E-09	1,54E-07	7,50	1,98	4,72E-10	1,61E-08	4,51
14	2,61	1,26E-09	8,86E-08	1,44	5,02	2,05E-09	1,59E-07	7,72	1,73	4,02E-10	1,69E-08	4,73
15,75	2,63	1,27E-10	8,98E-08	1,46	4,01	2,27E-09	1,62E-07	7,91	1,50	3,16E-10	1,75E-08	4,90
17,25	1,75	3,11E-10	9,02E-08	1,47	3,63	1,90E-09	1,66E-07	8,06	1,29	3,59E-10	1,80E-08	5,05
19	1,28	1,07E-10	9,05E-08	1,47	3,14	1,85E-09	1,69E-07	8,22	1,20	2,93E-10	1,86E-08	5,21
21	0,75	5,65E-10	9,12E-08	1,48	2,79	1,53E-09	1,72E-07	8,38	1,04	2,81E-10	1,92E-08	5,37
23	0,98	1,18E-09	9,30E-08	1,51	2,41	1,27E-09	1,75E-07	8,52	0,94	2,51E-10	1,97E-08	5,52
25	1,73	9,60E-11	9,42E-08	1,53	2,04	1,44E-09	1,78E-07	8,65	0,84	2,24E-10	2,02E-08	5,65
27	0,97	8,63E-10	9,52E-08	1,55	1,97	1,40E-09	1,81E-07	8,79	0,76	2,20E-10	2,06E-08	5,77
29	1,40	7,15E-10	9,68E-08	1,57	1,91	1,28E-09	1,83E-07	8,92	0,71	2,13E-10	2,11E-08	5,89
45	1,87	7,85E-10	1,09E-07	1,77	1,03	7,32E-10	1,99E-07	9,70	0,42	1,32E-10	2,38E-08	6,66
60	1,12	5,49E-10	1,19E-07	1,93	0,79	5,67E-10	2,09E-07	10,18	0,31	9,79E-11	2,56E-08	7,15
75	1,29	5,07E-10	1,27E-07	2,06	0,62	4,98E-10	2,17E-07	10,57	0,24	7,90E-11	2,69E-08	7,52
90	0,49	2,42E-10	1,32E-07	2,15	0,76	5,98E-10	2,25E-07	10,97	0,22	7,57E-11	2,80E-08	7,84

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1,83	47,27	5,90E-08	1,52E-07	17,89	3,06	3,12E-09	8,05E-09	0,00	0,38	1,24E-10	3,20E-10	0,33
3,5	7,19	-6,93E-10	2,01E-07	23,62	2,70	1,99E-09	1,23E-08	0,01	0,23	2,72E-11	4,46E-10	0,46
5,25	3,69	4,64E-11	2,00E-07	23,55	2,84	1,65E-09	1,55E-08	0,01	0,19	2,14E-11	4,89E-10	0,50
7	2,11	1,16E-09	2,01E-07	23,68	2,71	2,40E-09	1,91E-08	0,01	0,15	1,83E-11	5,23E-10	0,54
8,75	1,82	-7,44E-10	2,02E-07	23,72	3,12	9,71E-10	2,20E-08	0,01	0,12	1,94E-11	5,56E-10	0,57
10,5	0,62	3,65E-10	2,01E-07	23,68	2,41	1,35E-09	2,40E-08	0,01	0,11	1,23E-11	5,84E-10	0,60
12,25	0,55	-1,83E-10	2,01E-07	23,70	2,26	1,63E-09	2,66E-08	0,01	0,09	1,36E-11	6,07E-10	0,62
14	0,21	-4,14E-10	2,01E-07	23,64	2,35	1,38E-09	2,93E-08	0,01	0,08	9,93E-12	6,27E-10	0,65
15,75	-0,11	8,78E-10	2,01E-07	23,68	2,25	1,51E-09	3,18E-08	0,01	0,06	5,73E-12	6,41E-10	0,66
17,25	0,34	-1,58E-09	2,01E-07	23,62	2,27	1,50E-09	3,41E-08	0,02	0,05	8,06E-12	6,51E-10	0,67
19	-0,67	9,46E-10	2,00E-07	23,56	2,28	1,11E-09	3,63E-08	0,02	0,05	8,78E-12	6,66E-10	0,69
21	0,25	-3,48E-10	2,01E-07	23,63	1,98	1,63E-09	3,91E-08	0,02	0,04	8,40E-12	6,83E-10	0,70
23	-0,09	-6,76E-11	2,00E-07	23,58	2,24	9,17E-10	4,16E-08	0,02	0,04	3,30E-12	6,95E-10	0,72
25	-0,09	-2,60E-10	2,00E-07	23,54	1,82	1,98E-09	4,45E-08	0,02	0,03	3,44E-12	7,02E-10	0,72
27	-0,21	-8,87E-12	2,00E-07	23,51	2,41	6,62E-10	4,72E-08	0,02	0,02	3,50E-12	7,09E-10	0,73
29	-0,11	-3,12E-11	2,00E-07	23,50	1,72	1,02E-09	4,89E-08	0,02	0,02	3,61E-12	7,16E-10	0,74
45	0,17	1,98E-10	2,01E-07	23,66	1,09	6,93E-10	6,26E-08	0,03	0,01	1,89E-12	7,60E-10	0,78
60	0,46	2,88E-10	2,05E-07	24,09	0,97	5,70E-10	7,20E-08	0,03	0,01	1,59E-12	7,86E-10	0,81
75	0,08	3,70E-11	2,07E-07	24,38	0,58	5,22E-10	8,02E-08	0,04	0,01	2,13E-12	8,14E-10	0,84
90	-0,05	-4,29E-11	2,07E-07	24,37	1,39	9,52E-10	9,13E-08	0,04	0,01	2,24E-12	8,47E-10	0,87

Expérience n°17:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Niger
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	17,5	<i>Irradiation</i>	non

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2,11	8,66	8,30E-09	2,37E-08	0,04	0,27	5,16E-11	1,48E-10	0,08	4,07	1,89E-09	5,40E-09	0,03
3,75	5,78	6,02E-09	3,55E-08	0,05	0,19	-7,37E-12	1,84E-10	0,10	2,58	8,76E-10	7,66E-09	0,04
5,5	7,23	9,18E-10	4,16E-08	0,06	0,09	1,57E-11	1,91E-10	0,10	2,67	4,68E-10	8,84E-09	0,04
7,25	4,83	7,02E-09	4,85E-08	0,07	0,10	2,76E-11	2,29E-10	0,12	2,18	1,28E-10	9,36E-09	0,05
9	7,31	-2,29E-09	5,26E-08	0,08	0,15	7,20E-12	2,59E-10	0,13	1,45	2,69E-10	9,71E-09	0,05
10,75	2,82	6,50E-12	5,06E-08	0,08	0,11	-5,83E-12	2,61E-10	0,14	1,21	-5,10E-11	9,90E-09	0,05
12,5	1,66	2,78E-09	5,31E-08	0,08	0,05	4,44E-12	2,59E-10	0,13	0,64	2,19E-10	1,00E-08	0,05
14,25	2,75	-8,92E-10	5,47E-08	0,08	0,04	1,20E-11	2,74E-10	0,14	0,66	1,07E-10	1,03E-08	0,05
16	1,04	-5,03E-11	5,39E-08	0,08	0,06	2,28E-11	3,04E-10	0,16	0,53	3,78E-11	1,05E-08	0,05
17,75	0,58	-2,30E-10	5,37E-08	0,08	0,11	1,63E-11	3,38E-10	0,18	0,36	1,00E-10	1,06E-08	0,05
20	0,08	-1,18E-09	5,21E-08	0,08	0,12	-1,70E-11	3,38E-10	0,18	0,34	1,79E-11	1,07E-08	0,05
22	-0,82	1,03E-09	5,19E-08	0,08	0,00	-3,56E-12	3,17E-10	0,16	0,21	7,86E-11	1,08E-08	0,05
24	0,32	-4,41E-11	5,29E-08	0,08	-0,01	-1,14E-11	3,02E-10	0,16	0,23	1,67E-11	1,09E-08	0,06
26	0,14	-2,07E-10	5,27E-08	0,08	-0,05	-7,21E-12	2,83E-10	0,15	0,15	5,91E-11	1,10E-08	0,06
28	-0,08	4,89E-10	5,29E-08	0,08	-0,05	9,37E-12	2,86E-10	0,15	0,17	6,41E-11	1,11E-08	0,06
30	0,31	3,71E-10	5,38E-08	0,08	0,01	1,56E-12	2,97E-10	0,15	0,18	4,68E-11	1,12E-08	0,06
45	1,23	5,55E-10	6,07E-08	0,09	0,03	4,99E-12	3,46E-10	0,18	0,06	1,87E-11	1,17E-08	0,06
60	-0,09	1,93E-10	6,64E-08	0,10	0,07	6,92E-12	4,35E-10	0,23				
75,5	1,33	5,35E-10	7,20E-08	0,11	0,00	1,56E-12	5,01E-10	0,26	0,05	1,40E-11	1,22E-08	0,06
90	-0,41	-2,76E-10	7,39E-08	0,11	0,03	4,30E-12	5,43E-10	0,28	0,02	8,07E-12	1,24E-08	0,06

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2,11	61,12	4,04E-08	1,16E-07	1,88	23,44	2,50E-08	7,14E-08	3,47	5,55	2,61E-09	7,47E-09	2,09
3,75	30,50	8,08E-10	1,49E-07	2,43	16,35	7,92E-09	9,83E-08	4,79	5,30	1,20E-09	1,06E-08	2,96
5,5	18,63	1,64E-09	1,52E-07	2,47	14,14	6,07E-09	1,11E-07	5,38	4,67	9,18E-10	1,24E-08	3,48
7,25	12,44	2,11E-09	1,55E-07	2,52	11,78	1,53E-08	1,29E-07	6,29	3,93	6,72E-10	1,38E-08	3,87
9	9,25	1,22E-09	1,58E-07	2,57	15,71	-3,31E-09	1,40E-07	6,81	3,18	6,34E-10	1,50E-08	4,19
10,75	6,55	7,92E-10	1,60E-07	2,60	7,31	2,57E-09	1,39E-07	6,77	2,69	5,00E-10	1,60E-08	4,47
12,5	4,57	8,91E-10	1,61E-07	2,62	5,76	6,50E-09	1,47E-07	7,16	2,23	4,59E-10	1,68E-08	4,70
14,25	3,51	1,29E-09	1,63E-07	2,65	7,12	6,26E-10	1,53E-07	7,46	1,90	4,31E-10	1,76E-08	4,92
16	3,25	7,19E-10	1,65E-07	2,68	4,53	1,78E-09	1,55E-07	7,57	1,67	3,79E-10	1,83E-08	5,12
17,75	2,57	7,95E-10	1,66E-07	2,70	3,68	1,62E-09	1,58E-07	7,71	1,47	3,41E-10	1,89E-08	5,30
20	2,15	6,31E-11	1,67E-07	2,72	2,92	1,56E-09	1,62E-07	7,89	1,26	2,66E-10	1,96E-08	5,49
22	1,20	9,57E-10	1,68E-07	2,73	2,56	1,44E-09	1,65E-07	8,03	1,06	2,59E-10	2,01E-08	5,63
24	1,64	5,64E-10	1,70E-07	2,76	2,30	1,05E-09	1,67E-07	8,15	0,94	2,46E-10	2,06E-08	5,77
26	1,46	-1,06E-10	1,70E-07	2,77	1,90	8,02E-10	1,69E-07	8,24	0,86	2,18E-10	2,11E-08	5,90
28	0,66	1,18E-09	1,71E-07	2,78	1,53	1,47E-09	1,72E-07	8,35	0,78	2,21E-10	2,16E-08	6,03
30	1,60	6,13E-10	1,73E-07	2,81	1,77	1,11E-09	1,74E-07	8,48	0,74	2,10E-10	2,20E-08	6,15
45	0,80	4,22E-10	1,81E-07	2,94	0,96	6,78E-10	1,88E-07	9,13	0,46	1,37E-10	2,46E-08	6,88
60	1,31	5,01E-10	1,88E-07	3,05	0,90	1,07E-09	2,01E-07	9,77	0,37	1,12E-10	2,65E-08	7,40
75,5	0,62	1,49E-10	1,93E-07	3,13	3,03	1,64E-09	2,22E-07	10,79	0,31	9,14E-11	2,80E-08	7,84
90	-0,35	-1,64E-10	1,93E-07	3,13	0,45	3,40E-10	2,36E-07	11,49	0,24	8,03E-11	2,93E-08	8,19

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2,11	26,29	2,96E-08	8,46E-08	9,95	14,91	1,37E-08	3,93E-08	0,02	0,42	1,24E-10	3,54E-10	0,36
3,75	10,91	2,31E-10	1,09E-07	12,83	10,15	8,15E-09	5,72E-08	0,03	0,28	3,58E-11	4,84E-10	0,50
5,5	6,53	2,96E-09	1,12E-07	13,16	11,36	4,06E-09	6,79E-08	0,03	0,24	2,65E-11	5,39E-10	0,55
7,25	5,44	-4,37E-10	1,14E-07	13,42	9,36	2,45E-09	7,36E-08	0,03	0,20	1,26E-11	5,73E-10	0,59
9	2,95	2,01E-09	1,15E-07	13,58	7,11	4,67E-09	7,99E-08	0,04	0,14	2,03E-11	6,02E-10	0,62
10,75	2,82	3,85E-10	1,18E-07	13,83	7,27	5,62E-10	8,44E-08	0,04	0,12	1,63E-11	6,34E-10	0,65
12,5	1,86	1,15E-09	1,19E-07	13,99	4,64	1,48E-09	8,62E-08	0,04	0,11	1,37E-11	6,60E-10	0,68
14,25	1,72	9,61E-10	1,21E-07	14,20	3,70	1,72E-09	8,90E-08	0,04	0,09	1,67E-11	6,87E-10	0,71
16	1,53	6,99E-10	1,22E-07	14,37	3,31	7,64E-10	9,12E-08	0,04	0,09	9,68E-12	7,10E-10	0,73
17,75	1,28	7,12E-10	1,23E-07	14,52	2,45	7,16E-09	9,81E-08	0,04	0,07	9,49E-12	7,27E-10	0,75
20	1,10	4,13E-10	1,25E-07	14,67	7,26	-1,24E-10	1,06E-07	0,05	0,06	7,68E-12	7,46E-10	0,77
22	0,83	5,70E-10	1,26E-07	14,78	3,73	5,66E-10	1,06E-07	0,05	0,05	9,28E-12	7,63E-10	0,79
24	0,79	1,09E-09	1,27E-07	14,98	2,40	5,70E-10	1,08E-07	0,05	0,05	5,86E-12	7,78E-10	0,80
26	1,10	-2,59E-10	1,28E-07	15,08	1,70	6,44E-10	1,09E-07	0,05	0,04	8,47E-12	7,92E-10	0,82
28	0,42	1,53E-09	1,29E-07	15,23	1,38	2,38E-08	1,33E-07	0,06	0,04	6,70E-12	8,08E-10	0,83
30	1,17	8,84E-10	1,32E-07	15,51	18,77	9,95E-09	1,67E-07	0,07	0,04	7,03E-12	8,21E-10	0,85
45	1,14	7,70E-10	1,44E-07	16,97	8,88	4,47E-09	2,75E-07	0,12	0,03	6,21E-12	9,21E-10	0,95
60	0,69	4,32E-10	1,53E-07	18,03	2,83	1,51E-09	3,20E-07	0,14	0,03	6,33E-12	1,01E-09	1,04
75,5	0,25	1,36E-10	1,58E-07	18,55	1,38	7,40E-10	3,37E-07	0,15	0,02	4,09E-12	1,10E-09	1,13
90	0,02	1,51E-11	1,59E-07	18,68	0,73	4,79E-10	3,46E-07	0,15	0,01	2,09E-12	1,14E-09	1,17

Expérience n°18:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Niger
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	17,2	<i>Irradiation</i>	non

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2,25	1,44	1,32E-09	3,96E-09	0,01	36,26	2,23E-08	6,69E-08	2,34	1,61	7,13E-10	2,14E-09	0,01
4	1,67	-1,88E-09	3,48E-09	0,01	20,23	4,97E-09	9,08E-08	3,17	1,38	3,25E-10	3,05E-09	0,02
5,75	-0,20	-1,39E-09	6,16E-10	0,00	16,71	2,80E-09	9,76E-08	3,41	1,25	2,13E-11	3,35E-09	0,02
7,51	-1,01	1,66E-09	8,56E-10	0,00	12,55	3,35E-09	1,03E-07	3,60	0,77	2,35E-10	3,58E-09	0,02
9,5	0,66	-5,22E-09	-2,68E-09	0,00	10,36	2,87E-09	1,09E-07	3,81	0,77	2,98E-11	3,84E-09	0,02
11,1	-2,63	3,93E-09	-3,71E-09	-0,01	8,99	2,40E-09	1,13E-07	3,96	0,52	1,68E-10	4,00E-09	0,02
12,8	0,85	-1,90E-09	-1,98E-09	0,00	7,65	3,33E-09	1,18E-07	4,13	0,53	3,68E-10	4,45E-09	0,02
14,5	-0,66	-3,64E-09	-6,69E-09	-0,01	7,69	1,78E-09	1,23E-07	4,28	0,79	-5,41E-12	4,76E-09	0,02
16,25	-2,72	2,22E-09	-7,94E-09	-0,01	6,25	1,91E-09	1,26E-07	4,39	0,46	1,28E-10	4,87E-09	0,02
18	-0,19	-2,34E-09	-8,04E-09	-0,01	5,52	1,67E-09	1,29E-07	4,50	0,44	1,29E-10	5,09E-09	0,03
19,7	-1,57	1,04E-09	-9,15E-09	-0,01	4,88	1,64E-09	1,32E-07	4,60	0,43	7,34E-11	5,26E-09	0,03
22	0,14	-2,53E-09	-1,09E-08	-0,02	4,32	1,11E-09	1,35E-07	4,71	0,33	1,25E-10	5,49E-09	0,03
24	-1,77	-7,84E-10	-1,42E-08	-0,02	3,52	1,49E-09	1,38E-07	4,80	0,36	5,80E-11	5,67E-09	0,03
26	-1,52	2,08E-09	-1,29E-08	-0,02	3,50	1,24E-09	1,40E-07	4,90	0,28	1,42E-10	5,87E-09	0,03
28	0,70	-2,23E-09	-1,30E-08	-0,02	3,21	1,01E-09	1,43E-07	4,98	0,37	9,43E-11	6,11E-09	0,03
30	-1,25	-7,12E-10	-1,60E-08	-0,02	2,81	1,08E-09	1,45E-07	5,05	0,34	9,24E-11	6,30E-09	0,03
45	-0,79	-6,09E-10	-2,59E-08	-0,04	1,78	6,91E-10	1,58E-07	5,51	0,20	6,02E-11	7,44E-09	0,04
61	-1,40	-7,96E-10	-3,71E-08	-0,06	1,16	4,85E-10	1,67E-07	5,84	0,17	4,87E-11	8,31E-09	0,04
75	-0,90	-6,73E-10	-4,74E-08	-0,07	1,07	4,05E-10	1,74E-07	6,06	0,13	3,67E-11	8,91E-09	0,05
90	-1,43	-9,57E-10	-5,96E-08	-0,09	0,62	2,77E-10	1,79E-07	6,24	0,09	2,87E-11	9,40E-09	0,05

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2,25	27,90	1,76E-08	5,28E-08	0,86	19,74	2,00E-08	6,01E-08	2,93	4,23	1,90E-09	5,70E-09	1,59
4	17,05	1,59E-09	6,96E-08	1,13	13,58	6,22E-09	8,31E-08	4,05	4,44	9,79E-10	8,22E-09	2,30
5,75	11,58	3,81E-09	7,43E-08	1,21	11,63	3,08E-09	9,12E-08	4,44	3,91	7,34E-10	9,72E-09	2,72
7,51	10,38	4,35E-10	7,80E-08	1,27	8,65	4,34E-09	9,78E-08	4,76	3,27	6,44E-10	1,09E-08	3,06
9,5	6,04	-6,42E-10	7,78E-08	1,27	7,49	2,90E-09	1,05E-07	5,11	2,71	5,65E-10	1,21E-08	3,39
11,1	3,25	2,12E-10	7,75E-08	1,26	6,23	3,03E-09	1,10E-07	5,34	2,37	4,90E-10	1,30E-08	3,63
12,8	2,16	1,98E-09	7,94E-08	1,29	5,46	3,04E-09	1,15E-07	5,59	2,05	4,36E-10	1,38E-08	3,85
14,5	3,08	7,40E-10	8,17E-08	1,33	5,00	2,22E-09	1,19E-07	5,81	1,79	3,91E-10	1,45E-08	4,05
16,25	2,51	6,26E-10	8,29E-08	1,35	4,24	1,80E-09	1,23E-07	5,98	1,57	3,41E-10	1,51E-08	4,23
18	2,07	1,55E-09	8,48E-08	1,38	3,55	1,50E-09	1,26E-07	6,12	1,38	3,20E-10	1,57E-08	4,39
19,7	2,65	1,39E-10	8,62E-08	1,40	2,98	2,12E-09	1,29E-07	6,27	1,24	2,99E-10	1,62E-08	4,54
22	1,40	1,60E-09	8,82E-08	1,44	2,99	1,21E-09	1,33E-07	6,46	1,09	2,65E-10	1,69E-08	4,72
24	2,44	2,03E-10	9,00E-08	1,46	2,39	1,64E-09	1,35E-07	6,60	0,97	2,59E-10	1,74E-08	4,86
26	1,52	-1,73E-10	9,00E-08	1,47	2,36	1,53E-09	1,39E-07	6,75	0,91	2,17E-10	1,79E-08	5,00
28	0,63	-2,62E-11	8,98E-08	1,46	2,26	8,77E-10	1,41E-07	6,87	0,81	2,20E-10	1,83E-08	5,12
30	0,31	1,83E-10	9,00E-08	1,46	1,79	1,12E-09	1,43E-07	6,96	0,76	2,16E-10	1,87E-08	5,24
45	0,68	1,79E-10	9,27E-08	1,51	1,08	6,90E-10	1,57E-07	7,63	0,51	1,48E-10	2,15E-08	6,00
61	-0,33	5,36E-11	9,46E-08	1,54	0,68	4,71E-10	1,66E-07	8,08	0,36	1,04E-10	2,35E-08	6,57
75	1,15	4,66E-10	9,82E-08	1,60	0,62	4,26E-10	1,72E-07	8,38	0,27	8,24E-11	2,48E-08	6,93
90	0,83	3,84E-10	1,05E-07	1,70	0,55	4,06E-10	1,78E-07	8,69	0,25	8,30E-11	2,60E-08	7,28

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2,25	36,83	3,95E-08	1,19E-07	13,94	8,42	7,39E-09	2,22E-08	0,01	0,30	8,33E-11	2,50E-10	0,26
4	5,88	-9,67E-10	1,52E-07	17,91	7,72	3,64E-09	3,18E-08	0,01	0,19	2,57E-11	3,45E-10	0,36
5,75	2,97	-5,51E-10	1,51E-07	17,75	7,00	1,53E-09	3,64E-08	0,02	0,16	1,24E-11	3,79E-10	0,39
7,51	1,45	-1,02E-09	1,50E-07	17,59	5,15	2,18E-09	3,96E-08	0,02	0,12	1,62E-11	4,04E-10	0,42
9,5	0,15	2,35E-10	1,49E-07	17,50	4,41	1,39E-09	4,32E-08	0,02	0,10	1,34E-11	4,33E-10	0,45
11,1	0,21	-1,00E-09	1,48E-07	17,43	3,61	1,98E-09	4,59E-08	0,02	0,09	1,61E-11	4,57E-10	0,47
12,8	-0,40	1,45E-09	1,49E-07	17,47	3,46	3,40E-09	5,04E-08	0,02	0,09	1,98E-11	4,87E-10	0,50
14,5	0,52	-1,57E-09	1,48E-07	17,46	4,29	7,86E-10	5,40E-08	0,02	0,09	7,37E-12	5,10E-10	0,53
16,25	-0,55	-5,12E-10	1,47E-07	17,24	3,06	1,14E-09	5,57E-08	0,02	0,07	5,54E-12	5,22E-10	0,54
18	-0,60	4,80E-10	1,47E-07	17,24	2,58	1,96E-09	5,84E-08	0,03	0,05	1,17E-11	5,37E-10	0,55
19,7	-0,11	-8,95E-10	1,46E-07	17,20	2,82	1,04E-09	6,09E-08	0,03	0,06	9,09E-12	5,55E-10	0,57
22	-0,69	6,35E-11	1,45E-07	17,09	2,22	1,81E-09	6,42E-08	0,03	0,05	6,85E-12	5,73E-10	0,59
24	-0,33	-7,42E-10	1,45E-07	17,01	2,56	6,69E-10	6,67E-08	0,03	0,04	1,00E-11	5,90E-10	0,61
26	-0,64	-6,89E-11	1,44E-07	16,91	1,88	1,50E-09	6,88E-08	0,03	0,05	6,66E-12	6,06E-10	0,62
28	-0,38	-2,08E-09	1,42E-07	16,66	2,14	1,69E-09	7,20E-08	0,03	0,04	4,36E-12	6,17E-10	0,64
30	-1,50	-9,80E-10	1,39E-07	16,30	2,43	1,36E-09	7,51E-08	0,03	0,03	6,31E-12	6,28E-10	0,65
45	-0,85	-4,51E-10	1,28E-07	15,04	1,71	9,60E-10	9,25E-08	0,04	0,03	5,70E-12	7,18E-10	0,74
61	0,06	-2,98E-10	1,22E-07	14,33	1,17	8,66E-10	1,06E-07	0,05	0,02	4,27E-12	7,98E-10	0,82
75	-1,44	-7,89E-10	1,14E-07	13,44	1,00	5,80E-10	1,15E-07	0,05	0,02	3,61E-12	8,53E-10	0,88
90	-0,10	-7,88E-11	1,08E-07	12,68	0,81	5,18E-10	1,23E-07	0,05	0,01	1,13E-12	8,89E-10	0,91

Expérience n°19:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Niger
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	17,1	<i>Irradiation</i>	oui

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
3,75	0,50	3,06E-10	1,38E-09	0,00	80,90	3,32E-08	1,49E-07	5,21	2,72	8,01E-10	3,60E-09	0,02
5,5	2,48	-2,05E-09	-1,54E-10	0,00	52,86	1,34E-08	1,90E-07	6,64	2,45	4,34E-10	4,69E-09	0,02
7,25	0,16	9,97E-10	-1,08E-09	0,00	44,16	9,52E-09	2,10E-07	7,34	2,03	5,04E-10	5,51E-09	0,03
9	0,73	9,24E-10	6,02E-10	0,00	35,28	5,63E-09	2,23E-07	7,80	1,87	3,99E-10	6,30E-09	0,03
10,75	1,03	7,24E-10	2,04E-09	0,00	26,31	6,42E-09	2,34E-07	8,17	1,64	5,10E-10	7,09E-09	0,04
12,5	1,07	5,80E-10	3,19E-09	0,00	21,73	5,22E-09	2,44E-07	8,52	1,65	4,58E-10	7,94E-09	0,04
14,25	1,01	-1,75E-09	2,16E-09	0,00	17,87	4,70E-09	2,53E-07	8,83	1,59	9,79E-11	8,42E-09	0,04
16	-0,52	8,07E-10	1,33E-09	0,00	15,08	4,56E-09	2,61E-07	9,11	1,07	3,32E-10	8,80E-09	0,04
17,75	0,21	-7,51E-10	1,38E-09	0,00	13,29	3,12E-09	2,68E-07	9,34	1,08	2,09E-10	9,27E-09	0,05
19,5	-0,36	1,25E-09	1,82E-09	0,00	10,86	3,26E-09	2,73E-07	9,54	0,92	5,55E-10	9,94E-09	0,05
21,25	0,59	5,78E-11	2,97E-09	0,00	9,54	2,78E-09	2,79E-07	9,72	1,28	4,07E-11	1,05E-08	0,05
23	0,39	-1,99E-10	2,84E-09	0,00	8,31	2,81E-09	2,83E-07	9,89	0,81	3,28E-10	1,08E-08	0,05
25	0,06	5,91E-10	3,24E-09	0,00	7,50	2,36E-09	2,89E-07	10,07	0,93	2,07E-10	1,13E-08	0,06
27	0,46	5,46E-10	4,37E-09	0,01	6,59	2,23E-09	2,93E-07	10,23	0,81	3,34E-10	1,19E-08	0,06
29	0,65	2,78E-10	5,20E-09	0,01	5,95	2,28E-09	2,98E-07	10,39	0,94	2,62E-10	1,25E-08	0,06
45	-0,13	-1,42E-10	6,29E-09	0,01	3,66	1,48E-09	3,28E-07	11,44	0,62	1,98E-10	1,61E-08	0,08
60	-0,45	-7,38E-11	4,67E-09	0,01	2,98	1,22E-09	3,48E-07	12,15	0,71	2,20E-10	1,93E-08	0,10
75	0,72	2,98E-10	6,35E-09	0,01	2,53	9,79E-10	3,65E-07	12,72	0,74	2,36E-10	2,27E-08	0,12
90	-0,14	-9,64E-11	7,87E-09	0,01	1,70	7,62E-10	3,78E-07	13,18	0,85	2,72E-10	2,65E-08	0,13

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
3,75	28,17	1,18E-08	5,33E-08	0,87	27,28	1,85E-08	8,31E-08	4,04	8,88	2,66E-09	1,20E-08	3,34
5,5	20,27	1,37E-09	6,49E-08	1,06	20,54	8,28E-09	1,06E-07	5,18	7,94	1,48E-09	1,56E-08	4,36
7,25	13,32	1,20E-09	6,71E-08	1,09	16,97	6,02E-09	1,19E-07	5,79	6,64	1,20E-09	1,79E-08	5,01
9	9,03	1,40E-09	6,94E-08	1,13	13,55	3,59E-09	1,27E-07	6,20	5,51	9,82E-10	1,98E-08	5,54
10,75	6,66	1,29E-09	7,17E-08	1,17	10,12	3,98E-09	1,34E-07	6,53	4,55	8,65E-10	2,14E-08	6,00
12,5	5,15	1,10E-09	7,38E-08	1,20	8,31	3,43E-09	1,41E-07	6,84	3,83	7,67E-10	2,29E-08	6,39
14,25	4,08	9,08E-10	7,56E-08	1,23	6,91	2,72E-09	1,46E-07	7,10	3,27	6,73E-10	2,41E-08	6,75
16	3,26	9,67E-10	7,72E-08	1,26	5,67	2,52E-09	1,50E-07	7,33	2,82	6,09E-10	2,52E-08	7,06
17,75	2,84	-1,01E-10	7,80E-08	1,27	4,82	1,84E-09	1,54E-07	7,51	2,47	5,01E-10	2,62E-08	7,33
19,5	1,59	8,03E-10	7,86E-08	1,28	3,92	2,01E-09	1,58E-07	7,68	2,12	4,71E-10	2,71E-08	7,57
21,25	1,69	1,27E-09	8,04E-08	1,31	3,49	1,23E-09	1,60E-07	7,81	1,87	4,12E-10	2,78E-08	7,79
23	2,18	-2,17E-10	8,13E-08	1,32	2,78	1,60E-09	1,63E-07	7,93	1,65	4,11E-10	2,86E-08	7,99
25	0,94	7,81E-10	8,19E-08	1,33	2,55	1,54E-09	1,66E-07	8,09	1,50	3,73E-10	2,93E-08	8,21
27	1,33	7,40E-10	8,34E-08	1,36	2,38	1,38E-09	1,69E-07	8,23	1,36	3,35E-10	3,01E-08	8,41
29	1,50	5,99E-10	8,47E-08	1,38	2,18	1,33E-09	1,72E-07	8,36	1,23	3,49E-10	3,07E-08	8,60
45	1,02	4,19E-10	9,29E-08	1,51	1,08	7,25E-10	1,88E-07	9,16	0,83	2,46E-10	3,55E-08	9,93
60	0,80	2,00E-10	9,75E-08	1,59	0,90	5,87E-10	1,98E-07	9,64	0,69	2,09E-10	3,89E-08	10,88
75	-0,39	2,35E-11	9,92E-08	1,61	0,67	4,45E-10	2,06E-07	10,02	0,62	1,82E-10	4,18E-08	11,70
90	1,16	5,34E-10	1,03E-07	1,68	0,52	3,87E-10	2,12E-07	10,32	0,51	1,65E-10	4,44E-08	12,43

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
3,75	21,49	1,54E-08	6,92E-08	8,14	4,72	2,77E-09	1,24E-08	0,01	0,45	8,48E-11	3,82E-10	0,39
5,5	8,41	2,29E-09	8,46E-08	9,96	3,66	1,65E-09	1,63E-08	0,01	0,34	4,41E-11	4,94E-10	0,51
7,25	6,24	8,16E-10	8,74E-08	10,27	3,27	1,26E-09	1,89E-08	0,01	0,29	2,57E-11	5,55E-10	0,57
9	4,16	1,13E-11	8,81E-08	10,36	2,78	1,51E-09	2,13E-08	0,01	0,23	1,64E-11	5,92E-10	0,61
10,75	2,48	6,75E-10	8,87E-08	10,43	2,65	1,56E-09	2,40E-08	0,01	0,17	2,38E-11	6,27E-10	0,65
12,5	1,84	2,61E-10	8,95E-08	10,53	2,61	1,39E-09	2,65E-08	0,01	0,15	1,67E-11	6,63E-10	0,68
14,25	1,24	3,16E-10	9,00E-08	10,59	2,48	2,04E-10	2,79E-08	0,01	0,12	1,62E-11	6,92E-10	0,71
16	0,91	2,60E-10	9,05E-08	10,65	1,61	1,45E-09	2,94E-08	0,01	0,11	9,43E-12	7,14E-10	0,74
17,75	0,68	-4,18E-10	9,04E-08	10,63	1,92	3,82E-10	3,10E-08	0,01	0,08	8,46E-12	7,30E-10	0,75
19,5	0,18	6,03E-10	9,05E-08	10,65	1,40	2,19E-09	3,32E-08	0,01	0,07	1,76E-11	7,53E-10	0,77
21,25	0,43	-2,00E-10	9,09E-08	10,69	2,28	-5,34E-10	3,47E-08	0,02	0,08	4,19E-12	7,72E-10	0,79
23	0,15	2,46E-10	9,09E-08	10,69	1,00	9,62E-10	3,51E-08	0,02	0,05	1,01E-11	7,84E-10	0,81
25	0,23	1,62E-10	9,13E-08	10,74	1,27	7,58E-10	3,68E-08	0,02	0,05	8,95E-12	8,03E-10	0,83
27	0,23	1,27E-10	9,16E-08	10,78	1,26	8,94E-10	3,84E-08	0,02	0,05	4,37E-12	8,16E-10	0,84
29	0,20	1,21E-10	9,19E-08	10,81	1,35	7,05E-10	4,00E-08	0,02	0,04	6,76E-12	8,28E-10	0,85
45	0,06	6,40E-11	9,33E-08	10,98	0,62	3,91E-10	4,88E-08	0,02	0,03	5,33E-12	9,24E-10	0,95
60	0,15	1,46E-10	9,49E-08	11,16	0,69	4,19E-10	5,49E-08	0,02	0,02	3,92E-12	9,94E-10	1,02
75	0,31	1,43E-10	9,71E-08	11,42	0,67	3,88E-10	6,09E-08	0,03	0,01	1,64E-12	1,04E-09	1,07
90	-0,11	-8,38E-11	9,75E-08	11,47	0,56	3,59E-10	6,65E-08	0,03	0,01	1,92E-12	1,06E-09	1,09

Expérience n°20:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Niger
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	16,7	<i>Irradiation</i>	oui

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1,91	7,14	7,36E-09	1,96E-08	0,03	58,57	4,07E-08	1,08E-07	3,77	4,33	2,16E-09	5,74E-09	0,03
3,75	9,66	-1,78E-09	2,47E-08	0,04	42,48	1,09E-08	1,56E-07	5,43	3,37	8,48E-10	8,50E-09	0,04
5,5	4,72	2,39E-09	2,53E-08	0,04	36,09	8,11E-09	1,72E-07	6,01	3,16	6,70E-10	9,83E-09	0,05
7,25	4,39	1,84E-09	2,90E-08	0,04	29,57	7,75E-09	1,86E-07	6,50	2,80	7,53E-10	1,11E-08	0,06
9	3,84	1,73E-10	3,07E-08	0,05	25,27	4,90E-09	1,97E-07	6,88	2,69	3,59E-10	1,20E-08	0,06
10,75	2,44	2,12E-09	3,27E-08	0,05	19,97	4,45E-09	2,05E-07	7,17	2,11	3,87E-10	1,27E-08	0,06
12,5	2,83	-6,92E-10	3,40E-08	0,05	16,32	4,37E-09	2,13E-07	7,44	1,79	4,35E-10	1,34E-08	0,07
14,25	1,27	1,94E-09	3,51E-08	0,05	14,04	4,45E-09	2,21E-07	7,71	1,66	4,41E-10	1,42E-08	0,07
16	2,01	4,28E-09	4,05E-08	0,06	12,73	4,90E-09	2,29E-07	7,99	1,59	3,86E-10	1,49E-08	0,08
17,45	3,62	1,56E-09	4,48E-08	0,07	12,43	3,25E-09	2,35E-07	8,20	1,49	4,19E-10	1,55E-08	0,08
19,5	3,12	-5,84E-10	4,58E-08	0,07	10,31	3,13E-09	2,41E-07	8,43	1,45	3,82E-10	1,63E-08	0,08
21,25	1,52	-1,11E-09	4,43E-08	0,07	9,22	2,31E-09	2,46E-07	8,59	1,39	2,66E-10	1,69E-08	0,09
23	0,21	1,88E-09	4,50E-08	0,07	7,77	2,82E-09	2,51E-07	8,75	1,19	3,04E-10	1,74E-08	0,09
25	1,49	-5,58E-10	4,63E-08	0,07	7,33	2,69E-09	2,56E-07	8,94	1,11	3,12E-10	1,80E-08	0,09
27	0,41	1,43E-10	4,59E-08	0,07	6,95	8,11E-10	2,60E-07	9,06	1,08	2,10E-10	1,85E-08	0,09
29	0,33	2,64E-10	4,63E-08	0,07	4,70	1,79E-09	2,62E-07	9,15	0,91	2,68E-10	1,90E-08	0,10
45	0,69	2,80E-10	5,06E-08	0,08	3,27	1,20E-09	2,86E-07	9,99	0,86	2,64E-10	2,32E-08	0,12
60	-0,10	4,39E-12	5,28E-08	0,08	2,03	8,43E-10	3,02E-07	10,53	0,95	2,68E-10	2,72E-08	0,14
75,5	0,26	1,72E-09	6,61E-08	0,10	2,04	7,58E-10	3,14E-07	10,96	0,77	2,12E-10	3,10E-08	0,16
85	5,67	3,68E-09	9,18E-08	0,14	1,58	6,90E-10	3,21E-07	11,20	0,64	2,02E-10	3,29E-08	0,17

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1,91	29,99	2,13E-08	5,68E-08	0,92	22,39	2,56E-08	6,82E-08	3,32	6,64	3,36E-09	8,94E-09	2,50
3,75	20,18	1,55E-09	7,78E-08	1,27	25,22	-8,94E-10	9,09E-08	4,43	6,58	1,53E-09	1,34E-08	3,76
5,5	13,66	1,96E-09	8,09E-08	1,32	14,77	5,04E-09	9,46E-08	4,60	5,97	1,09E-09	1,57E-08	4,40
7,25	10,10	2,24E-09	8,46E-08	1,38	11,85	4,64E-09	1,03E-07	5,02	5,04	1,01E-09	1,76E-08	4,91
9	8,19	1,07E-09	8,75E-08	1,42	9,85	3,40E-09	1,10E-07	5,36	4,36	8,62E-10	1,92E-08	5,37
10,75	5,96	2,25E-09	9,04E-08	1,47	7,93	6,77E-09	1,19E-07	5,79	3,77	7,28E-10	2,06E-08	5,76
12,5	5,69	5,26E-10	9,28E-08	1,51	8,70	-1,78E-10	1,25E-07	6,07	3,23	7,29E-10	2,19E-08	6,12
14,25	3,94	8,22E-10	9,40E-08	1,53	5,17	6,18E-09	1,30E-07	6,33	2,90	6,03E-10	2,30E-08	6,44
16	3,15	1,43E-09	9,59E-08	1,56	6,69	6,79E-09	1,41E-07	6,88	2,55	5,57E-10	2,41E-08	6,73
17,45	3,22	1,30E-09	9,79E-08	1,59	7,74	-8,46E-10	1,46E-07	7,09	2,31	5,54E-10	2,49E-08	6,95
19,5	3,14	7,68E-10	1,00E-07	1,63	3,60	1,94E-09	1,47E-07	7,15	2,09	5,32E-10	2,60E-08	7,26
21,25	2,62	6,75E-10	1,01E-07	1,65	3,30	1,12E-09	1,49E-07	7,28	1,96	4,42E-10	2,68E-08	7,50
23	2,21	7,51E-10	1,03E-07	1,67	2,64	1,67E-09	1,52E-07	7,39	1,76	4,29E-10	2,76E-08	7,71
25	2,01	-3,63E-10	1,03E-07	1,68	2,55	1,11E-09	1,55E-07	7,53	1,61	3,81E-10	2,84E-08	7,94
27	0,72	1,20E-09	1,04E-07	1,69	2,14	1,23E-09	1,57E-07	7,64	1,45	3,36E-10	2,91E-08	8,14
29	1,66	6,81E-10	1,06E-07	1,72	1,98	1,19E-09	1,59E-07	7,76	1,30	3,55E-10	2,98E-08	8,34
45	1,44	5,47E-10	1,15E-07	1,88	1,12	6,81E-10	1,74E-07	8,49	0,85	2,40E-10	3,46E-08	9,67
60	0,93	2,90E-10	1,22E-07	1,98	0,70	4,75E-10	1,83E-07	8,92	0,67	1,94E-10	3,78E-08	10,58
75,5	0,06	1,50E-10	1,25E-07	2,04	0,67	3,72E-09	2,16E-07	10,50	0,57	1,56E-10	4,05E-08	11,34
85	0,68	3,07E-10	1,27E-07	2,07	10,85	7,82E-09	2,71E-07	13,17	0,45	1,43E-10	4,20E-08	11,73

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1,91	22,44	2,72E-08	7,22E-08	8,50	12,40	1,23E-08	3,27E-08	0,01	0,34	1,09E-10	2,91E-10	0,30
3,75	6,13	3,07E-10	9,75E-08	11,47	8,22	3,46E-09	4,72E-08	0,02	0,28	2,86E-11	4,18E-10	0,43
5,5	3,88	1,61E-09	9,92E-08	11,67	7,28	2,76E-09	5,26E-08	0,02	0,23	3,00E-11	4,69E-10	0,48
7,25	3,23	5,02E-10	1,01E-07	11,88	6,25	4,04E-09	5,86E-08	0,03	0,20	2,56E-11	5,18E-10	0,53
9	2,23	1,26E-09	1,03E-07	12,06	6,47	9,48E-10	6,29E-08	0,03	0,18	1,36E-11	5,52E-10	0,57
10,75	2,04	5,83E-11	1,04E-07	12,20	4,55	4,62E-09	6,78E-08	0,03	0,13	1,01E-11	5,73E-10	0,59
12,5	1,27	-6,02E-10	1,03E-07	12,14	5,83	1,06E-09	7,28E-08	0,03	0,10	1,75E-11	5,97E-10	0,61
14,25	0,44	1,21E-09	1,04E-07	12,21	4,23	1,32E-09	7,48E-08	0,03	0,10	1,49E-11	6,25E-10	0,64
16	0,93	1,24E-09	1,06E-07	12,46	3,44	2,45E-09	7,81E-08	0,03	0,09	1,30E-11	6,50E-10	0,67
17,45	1,18	1,40E-09	1,08E-07	12,68	3,67	2,18E-09	8,15E-08	0,04	0,08	9,48E-12	6,66E-10	0,69
19,5	1,53	2,27E-11	1,09E-07	12,85	3,67	4,18E-09	8,80E-08	0,04	0,07	1,17E-11	6,88E-10	0,71
21,25	0,94	-2,62E-11	1,09E-07	12,85	5,01	2,47E-10	9,19E-08	0,04	0,07	9,79E-12	7,07E-10	0,73
23	0,55	1,58E-10	1,09E-07	12,87	3,20	-5,25E-10	9,17E-08	0,04	0,06	9,92E-12	7,24E-10	0,75
25	0,40	2,95E-10	1,10E-07	12,92	1,36	1,75E-09	9,29E-08	0,04	0,06	7,46E-12	7,41E-10	0,76
27	0,40	7,85E-11	1,10E-07	12,97	2,07	3,73E-10	9,50E-08	0,04	0,05	2,90E-12	7,52E-10	0,77
29	0,27	2,07E-10	1,11E-07	13,00	1,42	9,65E-10	9,63E-08	0,04	0,03	5,78E-12	7,60E-10	0,78
45	0,33	2,64E-10	1,14E-07	13,44	2,16	1,19E-09	1,14E-07	0,05	0,02	3,89E-12	8,38E-10	0,86
60	0,46	3,89E-10	1,19E-07	14,02	1,62	8,93E-10	1,29E-07	0,06	0,02	2,77E-12	8,88E-10	0,91
75,5	0,73	3,33E-10	1,25E-07	14,68	1,21	6,36E-10	1,41E-07	0,06	0,01	2,14E-12	9,26E-10	0,95
85	0,16	1,18E-10	1,27E-07	14,93	0,91	5,69E-10	1,47E-07	0,07	0,01	2,70E-12	9,49E-10	0,98

Expérience n°21:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Niger
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	18,2	<i>Irradiation</i>	oui

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1,83	-0,67	-7,08E-10	-1,83E-09	0,00	23,59	1,69E-08	4,36E-08	1,52	0,62	3,20E-10	8,27E-10	0,00
3,51	-1,77	-1,36E-09	-3,56E-09	-0,01	12,11	2,45E-09	5,98E-08	2,09	0,58	2,09E-10	1,27E-09	0,01
5,33	-1,87	-2,26E-09	-6,85E-09	-0,01	9,11	2,45E-09	6,43E-08	2,24	0,61	2,28E-10	1,67E-09	0,01
7,08	-2,51	3,23E-09	-6,00E-09	-0,01	7,51	1,80E-09	6,80E-08	2,37	0,65	2,67E-10	2,10E-09	0,01
8,83	0,63	-1,28E-09	-4,30E-09	-0,01	5,98	1,02E-09	7,04E-08	2,46	0,72	6,56E-11	2,39E-09	0,01
10,51	-0,41	-1,28E-09	-6,45E-09	-0,01	4,43	1,71E-09	7,27E-08	2,54	0,51	1,90E-10	2,61E-09	0,01
12,33	-1,08	-5,46E-10	-8,11E-09	-0,01	4,14	1,30E-09	7,55E-08	2,63	0,54	1,15E-10	2,88E-09	0,01
14,08	-0,96	2,12E-09	-6,73E-09	-0,01	3,59	1,69E-09	7,81E-08	2,73	0,46	1,86E-10	3,15E-09	0,02
15,83	0,81	-3,01E-09	-7,51E-09	-0,01	3,65	9,76E-10	8,04E-08	2,81	0,51	1,38E-10	3,43E-09	0,02
17,51	-1,37	-7,94E-10	-1,07E-08	-0,02	3,03	8,62E-10	8,20E-08	2,86	0,47	1,65E-10	3,69E-09	0,02
19,33	-1,28	7,03E-10	-1,08E-08	-0,02	2,52	1,13E-09	8,38E-08	2,92	0,49	2,72E-10	4,08E-09	0,02
22	0,24	-9,22E-10	-1,11E-08	-0,02	2,50	7,45E-10	8,63E-08	3,01	0,72	3,15E-11	4,49E-09	0,02
24	-0,55	1,35E-09	-1,06E-08	-0,02	2,08	8,72E-10	8,79E-08	3,07	0,41	1,40E-10	4,66E-09	0,02
26	0,71	-4,04E-09	-1,33E-08	-0,02	2,00	8,36E-10	8,96E-08	3,13	0,42	1,10E-10	4,91E-09	0,02
28	-2,59	3,82E-09	-1,36E-08	-0,02	1,92	8,00E-10	9,13E-08	3,19	0,38	1,78E-10	5,20E-09	0,03
30	1,47	5,88E-10	-9,14E-09	-0,01	1,84	7,26E-10	9,28E-08	3,24	0,46	1,43E-10	5,52E-09	0,03
45	-0,75	-7,86E-10	-1,06E-08	-0,02	0,94	4,34E-10	1,01E-07	3,54	0,37	1,17E-10	7,47E-09	0,04
60	-2,29	-9,25E-10	-2,35E-08	-0,04	1,01	4,05E-10	1,08E-07	3,76	0,32	1,15E-10	9,21E-09	0,05
75	1,09	2,07E-10	-2,88E-08	-0,04	0,58	2,66E-10	1,13E-07	3,94	0,43	1,28E-10	1,10E-08	0,06
90	-1,80	-1,27E-09	-3,68E-08	-0,06	0,61	2,89E-10	1,17E-07	4,08	0,28	9,65E-11	1,27E-08	0,06

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1,83	13,68	1,00E-08	2,59E-08	0,42	11,64	1,37E-08	3,55E-08	1,73	2,14	1,12E-09	2,88E-09	0,81
3,51	9,01	1,73E-09	3,58E-08	0,58	7,50	2,83E-09	4,94E-08	2,40	2,52	9,39E-10	4,61E-09	1,29
5,33	6,64	1,04E-09	3,83E-08	0,62	5,83	2,76E-09	5,45E-08	2,65	2,41	6,54E-10	6,06E-09	1,69
7,08	4,75	1,03E-09	4,01E-08	0,65	4,90	2,03E-09	5,86E-08	2,86	2,14	4,84E-10	7,05E-09	1,97
8,83	3,65	1,49E-09	4,23E-08	0,69	3,96	1,04E-09	6,13E-08	2,99	1,82	3,68E-10	7,80E-09	2,18
10,51	3,47	1,20E-09	4,46E-08	0,73	2,90	1,77E-09	6,37E-08	3,10	1,55	3,47E-10	8,40E-09	2,35
12,33	3,07	1,21E-09	4,68E-08	0,76	2,66	1,40E-09	6,66E-08	3,24	1,38	3,28E-10	9,01E-09	2,52
14,08	2,87	-1,06E-10	4,78E-08	0,78	2,32	1,63E-09	6,92E-08	3,37	1,20	2,96E-10	9,56E-09	2,67
15,83	1,54	1,35E-09	4,88E-08	0,79	2,26	8,83E-10	7,14E-08	3,48	1,12	3,00E-10	1,01E-08	2,82
17,51	2,10	2,36E-09	5,20E-08	0,85	1,81	9,04E-10	7,29E-08	3,55	1,02	2,66E-10	1,06E-08	2,95
19,33	3,43	3,89E-10	5,45E-08	0,89	1,54	1,19E-09	7,48E-08	3,64	0,93	2,59E-10	1,10E-08	3,08
22	1,73	1,29E-09	5,67E-08	0,92	1,57	8,04E-10	7,75E-08	3,77	0,86	2,45E-10	1,17E-08	3,27
24	2,24	-1,00E-10	5,79E-08	0,94	1,33	1,16E-09	7,95E-08	3,87	0,80	2,33E-10	1,22E-08	3,41
26	1,03	4,70E-10	5,83E-08	0,95	1,44	9,03E-10	8,15E-08	3,97	0,76	2,14E-10	1,26E-08	3,53
28	1,02	8,25E-10	5,95E-08	0,97	1,32	7,36E-10	8,32E-08	4,05	0,68	1,97E-10	1,30E-08	3,65
30	1,39	5,56E-10	6,09E-08	0,99	1,16	7,80E-10	8,47E-08	4,12	0,68	2,09E-10	1,34E-08	3,76
45	0,67	3,21E-10	6,75E-08	1,10	0,73	4,87E-10	9,42E-08	4,59	0,48	1,49E-10	1,61E-08	4,51
60	0,75	3,33E-10	7,24E-08	1,18	0,43	3,22E-10	1,00E-07	4,88	0,42	1,31E-10	1,82E-08	5,10
75	0,63	3,84E-10	7,78E-08	1,27	0,43	3,11E-10	1,05E-07	5,11	0,33	1,04E-10	2,00E-08	5,59
90	1,36	6,63E-10	8,56E-08	1,39	0,38	3,00E-10	1,10E-07	5,33	0,29	1,03E-10	2,15E-08	6,03

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
1,83	38,87	4,85E-08	1,25E-07	14,71	6,36	6,50E-09	1,68E-08	0,01	0,17	5,48E-11	1,41E-10	0,15
3,51	8,39	-3,16E-09	1,63E-07	19,19	4,90	1,68E-09	2,36E-08	0,01	0,10	1,28E-11	1,98E-10	0,20
5,33	2,85	-2,68E-09	1,58E-07	18,57	3,86	1,56E-09	2,66E-08	0,01	0,08	1,37E-11	2,22E-10	0,23
7,08	0,16	1,16E-10	1,56E-07	18,30	3,24	1,91E-09	2,96E-08	0,01	0,08	6,55E-12	2,40E-10	0,25
8,83	0,16	-3,05E-10	1,55E-07	18,28	3,11	1,46E-10	3,14E-08	0,01	0,06	1,45E-11	2,59E-10	0,27
10,51	-0,07	2,53E-09	1,57E-07	18,51	1,92	1,26E-09	3,26E-08	0,01	0,06	3,10E-14	2,71E-10	0,28
12,33	1,40	-2,24E-09	1,58E-07	18,54	1,93	3,49E-10	3,41E-08	0,02	0,03	8,82E-12	2,79E-10	0,29
14,08	-0,42	-4,94E-10	1,55E-07	18,26	1,33	1,72E-09	3,59E-08	0,02	0,04	1,15E-11	2,97E-10	0,31
15,83	-0,51	-6,73E-10	1,54E-07	18,14	1,90	1,97E-09	3,91E-08	0,02	0,05	4,21E-12	3,10E-10	0,32
17,51	-0,65	-4,62E-10	1,53E-07	18,02	2,37	9,45E-12	4,08E-08	0,02	0,04	6,22E-12	3,19E-10	0,33
19,33	-0,62	-3,88E-10	1,52E-07	17,93	1,32	1,73E-09	4,23E-08	0,02	0,03	2,95E-12	3,27E-10	0,34
22	-0,53	-1,40E-09	1,50E-07	17,65	2,20	1,93E-10	4,49E-08	0,02	0,02	5,90E-12	3,39E-10	0,35
24	-1,14	1,18E-09	1,50E-07	17,62	1,27	1,15E-09	4,62E-08	0,02	0,02	8,45E-13	3,46E-10	0,36
26	0,15	1,39E-10	1,51E-07	17,78	1,52	-1,27E-09	4,61E-08	0,02	0,01	5,38E-12	3,52E-10	0,36
28	0,16	-1,27E-10	1,51E-07	17,78	-0,20	1,97E-09	4,68E-08	0,02	0,02	4,33E-12	3,62E-10	0,37
30	0,00	3,40E-11	1,51E-07	17,77	1,40	8,56E-10	4,97E-08	0,02	0,02	3,92E-12	3,70E-10	0,38
45	0,15	1,06E-11	1,51E-07	17,81	1,11	6,64E-10	6,11E-08	0,03	0,01	2,34E-12	4,17E-10	0,43
60	-0,35	-3,67E-10	1,49E-07	17,49	0,79	5,57E-10	7,02E-08	0,03	0,00	-7,28E-14	4,34E-10	0,45
75	-0,76	-5,04E-10	1,42E-07	16,73	1,05	3,58E-10	7,71E-08	0,03	-0,01	-6,46E-13	4,29E-10	0,44
90	-0,29	-2,44E-10	1,37E-07	16,07	-0,79	-5,32E-10	7,58E-08	0,03	0,01	1,92E-12	4,38E-10	0,45

Expérience n°22:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Niger
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	17,8	<i>Irradiation</i>	Sans puis avec

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
4	3.25	1.88E-09	8.91E-09	0.01%	60.61	2.36E-08	1.12E-07	3.91%	2.03	5.66E-10	2.69E-09	0.01%
6	3.65	7.51E-10	1.15E-08	0.02%	31.29	8.24E-09	1.44E-07	5.02%	1.57	2.62E-10	3.51E-09	0.02%
8	2.44	1.86E-09	1.41E-08	0.02%	25.20	5.83E-09	1.58E-07	5.51%	1.21	3.60E-10	4.14E-09	0.02%
10	2.63	2.17E-09	1.82E-08	0.03%	19.43	5.85E-09	1.69E-07	5.91%	1.17	1.55E-10	4.65E-09	0.02%
12	2.95	-3.52E-10	2.00E-08	0.03%	16.44	5.18E-09	1.80E-07	6.30%	0.84	1.76E-10	4.98E-09	0.03%
14	1.28	3.24E-09	2.29E-08	0.04%	14.16	2.89E-09	1.89E-07	6.58%	0.70	2.59E-10	5.42E-09	0.03%
16	3.03	6.55E-12	2.61E-08	0.04%	10.50	3.43E-09	1.95E-07	6.80%	0.76	4.78E-11	5.72E-09	0.03%
18	1.58	-1.34E-10	2.60E-08	0.04%	9.18	4.70E-09	2.03E-07	7.09%	0.47	5.42E-10	6.31E-09	0.03%
20	0.72	1.88E-09	2.77E-08	0.04%	9.86	4.26E-09	2.12E-07	7.40%	1.06	4.74E-10	7.33E-09	0.04%
22	1.74	9.56E-10	3.06E-08	0.05%	9.75	2.85E-09	2.19E-07	7.65%	1.27	3.32E-10	8.14E-09	0.04%
24	1.60	-6.23E-10	3.09E-08	0.05%	8.16	3.47E-09	2.25E-07	7.87%	1.16	2.94E-10	8.76E-09	0.04%
26	0.38	7.08E-10	3.10E-08	0.05%	8.01	2.50E-09	2.31E-07	8.08%	1.05	4.61E-10	9.52E-09	0.05%
28	0.71	-1.03E-09	3.07E-08	0.05%	6.87	2.21E-09	2.36E-07	8.24%	1.24	1.33E-10	1.01E-08	0.05%
30	-0.38	5.31E-10	3.02E-08	0.05%	5.97	2.45E-09	2.41E-07	8.40%	0.85	2.65E-10	1.05E-08	0.05%
33	0.47	7.75E-11	3.11E-08	0.05%	5.65	2.74E-09	2.49E-07	8.67%	0.84	3.18E-10	1.14E-08	0.06%
36	0.22	6.71E-10	3.22E-08	0.05%	6.04	1.49E-09	2.55E-07	8.90%	0.96	2.17E-10	1.22E-08	0.06%
39	0.80	4.39E-10	3.39E-08	0.05%	4.11	1.74E-09	2.60E-07	9.07%	0.76	2.64E-10	1.29E-08	0.07%
45	0.61	4.91E-10	3.67E-08	0.06%	3.86	1.53E-09	2.70E-07	9.41%	0.86	2.67E-10	1.45E-08	0.07%
60	1.10	6.46E-10	4.53E-08	0.07%	2.37	1.01E-09	2.89E-07	10.08%	0.78	2.41E-10	1.83E-08	0.09%
90	0.25	1.72E-10	5.75E-08	0.09%	1.71	7.94E-10	3.16E-07	11.02%	0.62	2.05E-10	2.50E-08	0.13%

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
4	34.16	1.36E-08	6.46E-08	1.05%	20.46	1.31E-08	6.23E-08	3.03%	5.07	1.44E-09	6.82E-09	1.91%
6	17.70	2.68E-09	8.09E-08	1.32%	14.19	5.56E-09	8.10E-08	3.94%	4.69	9.52E-10	9.21E-09	2.58%
8	12.04	1.62E-09	8.52E-08	1.39%	11.04	4.74E-09	9.13E-08	4.45%	3.85	7.37E-10	1.09E-08	3.05%
10	7.98	3.78E-10	8.72E-08	1.42%	8.86	4.16E-09	1.00E-07	4.88%	3.10	5.91E-10	1.22E-08	3.42%
12	4.55	1.44E-09	8.91E-08	1.45%	7.34	3.17E-09	1.08E-07	5.24%	2.49	5.19E-10	1.33E-08	3.73%
14	3.89	2.06E-09	9.26E-08	1.51%	5.90	2.12E-09	1.13E-07	5.49%	2.07	4.26E-10	1.43E-08	4.00%
16	4.20	2.76E-10	9.49E-08	1.54%	4.46	2.61E-09	1.18E-07	5.72%	1.71	3.69E-10	1.51E-08	4.22%
18	2.48	1.32E-09	9.65E-08	1.57%	4.03	3.18E-09	1.23E-07	6.00%	1.44	6.19E-10	1.61E-08	4.49%
20	2.68	5.65E-10	9.84E-08	1.60%	4.19	2.76E-09	1.29E-07	6.29%	1.67	6.25E-10	1.73E-08	4.84%
22	1.99	1.15E-09	1.00E-07	1.63%	3.99	1.46E-09	1.34E-07	6.50%	1.79	5.33E-10	1.85E-08	5.17%
24	2.25	5.38E-10	1.02E-07	1.66%	3.04	2.00E-09	1.37E-07	6.67%	1.73	5.01E-10	1.95E-08	5.46%
26	1.74	1.80E-09	1.04E-07	1.69%	2.89	1.60E-09	1.41E-07	6.84%	1.64	4.63E-10	2.05E-08	5.72%
28	2.81	7.83E-11	1.06E-07	1.72%	2.56	1.36E-09	1.44E-07	6.99%	1.54	4.03E-10	2.13E-08	5.97%
30	1.54	1.02E-09	1.07E-07	1.74%	2.22	1.47E-09	1.46E-07	7.13%	1.40	4.10E-10	2.21E-08	6.19%
33	2.06	2.84E-10	1.09E-07	1.77%	2.07	1.21E-09	1.50E-07	7.32%	1.31	3.94E-10	2.34E-08	6.53%
36	1.03	-2.22E-10	1.09E-07	1.78%	1.77	1.08E-09	1.54E-07	7.49%	1.24	3.58E-10	2.45E-08	6.85%
39	-0.06	1.81E-10	1.09E-07	1.78%	1.56	1.05E-09	1.57E-07	7.64%	1.15	3.38E-10	2.55E-08	7.14%
45	0.60	2.69E-10	1.10E-07	1.80%	1.38	9.12E-10	1.63E-07	7.93%	1.00	3.05E-10	2.75E-08	7.68%
60	0.57	2.70E-10	1.15E-07	1.86%	0.90	6.11E-10	1.74E-07	8.49%	0.79	2.45E-10	3.16E-08	8.84%
90	0.74	3.53E-10	1.24E-07	2.01%	0.45	3.42E-10	1.89E-07	9.18%	0.58	1.96E-10	3.82E-08	10.68%

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
4	26.21	1.78E-08	8.44E-08	9.92%	8.15	4.52E-09	2.15E-08	0.01%	0.31	5.60E-11	2.66E-10	0.27%
6	3.54	6.12E-10	1.03E-07	12.09%	6.49	2.61E-09	2.86E-08	0.01%	0.20	2.44E-11	3.46E-10	0.36%
8	2.22	4.98E-10	1.04E-07	12.22%	5.35	2.51E-09	3.37E-08	0.02%	0.16	1.95E-11	3.90E-10	0.40%
10	1.46	-1.89E-10	1.04E-07	12.25%	4.69	2.08E-09	3.83E-08	0.02%	0.13	1.95E-11	4.29E-10	0.44%
12	0.64	1.50E-10	1.04E-07	12.25%	4.02	1.40E-09	4.18E-08	0.02%	0.11	1.19E-11	4.61E-10	0.47%
14	0.43	4.70E-11	1.04E-07	12.27%	3.16	2.61E-09	4.58E-08	0.02%	0.09	8.67E-12	4.81E-10	0.50%
16	0.25	3.20E-10	1.05E-07	12.31%	3.62	7.11E-10	4.92E-08	0.02%	0.07	1.29E-11	5.03E-10	0.52%
18	0.33	2.22E-10	1.05E-07	12.38%	2.42	1.23E-09	5.11E-08	0.02%	0.06	1.33E-11	5.29E-10	0.54%
20	0.31	-4.15E-10	1.05E-07	12.35%	2.19	1.32E-09	5.36E-08	0.02%	0.07	1.35E-11	5.56E-10	0.57%
22	-0.10	1.50E-11	1.05E-07	12.31%	2.15	1.05E-09	5.60E-08	0.03%	0.07	1.03E-11	5.80E-10	0.60%
24	-0.04	1.98E-10	1.05E-07	12.33%	1.91	8.23E-10	5.79E-08	0.03%	0.06	8.71E-12	5.98E-10	0.62%
26	0.10	9.12E-11	1.05E-07	12.37%	1.62	1.52E-09	6.02E-08	0.03%	0.05	5.80E-12	6.13E-10	0.63%
28	0.11	1.06E-10	1.05E-07	12.39%	2.00	6.16E-11	6.18E-08	0.03%	0.04	1.05E-11	6.29E-10	0.65%
30	0.12	5.16E-11	1.06E-07	12.41%	1.09	4.96E-10	6.24E-08	0.03%	0.05	7.66E-12	6.47E-10	0.67%
33	0.08	-1.67E-10	1.05E-07	12.39%	0.87	6.85E-10	6.41E-08	0.03%	0.04	6.82E-12	6.69E-10	0.69%
36	-0.13	4.06E-10	1.06E-07	12.43%	1.02	2.65E-10	6.56E-08	0.03%	0.04	5.08E-12	6.87E-10	0.71%
39	0.34	1.18E-10	1.06E-07	12.52%	0.59	4.58E-10	6.67E-08	0.03%	0.03	5.23E-12	7.02E-10	0.72%
45	0.07	9.94E-11	1.07E-07	12.60%	0.78	5.24E-10	6.96E-08	0.03%	0.02	4.31E-12	7.31E-10	0.75%
60	0.28	2.80E-10	1.09E-07	12.87%	0.95	5.35E-10	7.76E-08	0.03%	0.01	2.06E-12	7.79E-10	0.80%
90	0.18	1.48E-10	1.15E-07	13.50%	0.22	1.43E-10	8.77E-08	0.04%	0.00	1.16E-13	8.12E-10	0.84%

Expérience n°23:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Niger
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL/min)</i>	17,2	<i>Irradiation</i>	Avant sur sol sec

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2	2.37	2.36E-09	6.50E-09	0.01%	71.53	4.80E-08	1.32E-07	4.61%	1.66	8.01E-10	2.20E-09	0.01%
3.75	2.37	3.49E-10	8.88E-09	0.01%	42.21	8.17E-09	1.81E-07	6.33%	1.05	5.94E-10	3.43E-09	0.02%
5.5	1.63	1.06E-09	1.01E-08	0.02%	32.78	6.70E-09	1.94E-07	6.78%	1.41	-1.04E-10	3.85E-09	0.02%
7.25	1.64	5.99E-10	1.16E-08	0.02%	25.80	6.92E-09	2.06E-07	7.20%	0.70	1.67E-10	3.91E-09	0.02%
9	1.35	1.18E-09	1.31E-08	0.02%	21.87	4.47E-09	2.16E-07	7.54%	0.63	1.10E-10	4.15E-09	0.02%
10.75	1.56	-1.20E-11	1.41E-08	0.02%	17.21	4.90E-09	2.24E-07	7.83%	0.52	1.04E-10	4.34E-09	0.02%
12.5	0.92	6.02E-10	1.46E-08	0.02%	14.85	3.81E-09	2.32E-07	8.10%	0.45	1.19E-10	4.53E-09	0.02%
14.25	0.93	-2.82E-10	1.49E-08	0.02%	12.42	3.15E-09	2.38E-07	8.31%	0.42	8.50E-11	4.71E-09	0.02%
16	0.37	1.23E-10	1.48E-08	0.02%	10.36	3.36E-09	2.44E-07	8.51%	0.36	8.59E-11	4.86E-09	0.02%
17.75	0.30	7.62E-10	1.56E-08	0.02%	9.33	2.48E-09	2.49E-07	8.69%	0.33	8.43E-11	5.01E-09	0.03%
19.5	0.66	5.46E-10	1.67E-08	0.03%	7.89	2.44E-09	2.53E-07	8.84%	0.31	1.29E-10	5.20E-09	0.03%
22	0.78	-2.94E-10	1.70E-08	0.03%	6.61	2.08E-09	2.59E-07	9.03%	0.37	5.60E-11	5.43E-09	0.03%
24	0.20	3.73E-10	1.71E-08	0.03%	5.79	1.84E-09	2.63E-07	9.17%	0.28	4.47E-11	5.53E-09	0.03%
26	0.38	4.17E-10	1.79E-08	0.03%	5.10	1.71E-09	2.66E-07	9.29%	0.22	1.03E-10	5.68E-09	0.03%
28	0.51	1.32E-10	1.84E-08	0.03%	4.58	1.99E-09	2.70E-07	9.42%	0.27	2.05E-10	5.98E-09	0.03%
30	0.37	2.79E-10	1.88E-08	0.03%	4.60	1.71E-09	2.74E-07	9.55%	0.46	1.11E-10	6.30E-09	0.03%
45	0.61	3.57E-10	2.36E-08	0.04%	2.47	9.42E-10	2.94E-07	10.25%	0.12	3.55E-11	7.40E-09	0.04%
60	0.43	1.97E-10	2.78E-08	0.04%	1.52	6.12E-10	3.05E-07	10.65%	0.09	2.73E-11	7.87E-09	0.04%
75	0.01	1.74E-10	3.06E-08	0.05%	1.20	6.02E-10	3.14E-07	10.97%	0.08	2.60E-11	8.27E-09	0.04%
90	0.92	6.16E-10	3.65E-08	0.06%	1.92	8.62E-10	3.25E-07	11.36%	0.09	2.94E-11	8.69E-09	0.04%

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2	38.67	2.66E-08	7.32E-08	1.19%	26.20	2.90E-08	7.98E-08	3.88%	6.47	3.17E-09	8.71E-09	2.44%
3.75	22.29	2.66E-09	9.88E-08	1.61%	17.92	5.21E-09	1.10E-07	5.34%	6.94	1.24E-09	1.26E-08	3.51%
5.5	15.68	2.20E-09	1.03E-07	1.68%	13.63	4.86E-09	1.19E-07	5.77%	5.73	9.78E-10	1.45E-08	4.06%
7.25	11.33	1.07E-09	1.06E-07	1.72%	10.88	3.95E-09	1.26E-07	6.15%	4.67	8.65E-10	1.61E-08	4.51%
9	7.71	1.32E-09	1.08E-07	1.76%	8.73	5.13E-09	1.34E-07	6.53%	3.90	6.16E-10	1.74E-08	4.87%
10.75	5.80	6.33E-10	1.10E-07	1.78%	8.13	1.47E-09	1.40E-07	6.82%	3.11	5.64E-10	1.84E-08	5.16%
12.5	4.02	1.23E-09	1.11E-07	1.81%	5.67	2.55E-09	1.44E-07	6.99%	2.58	5.36E-10	1.94E-08	5.43%
14.25	3.52	9.23E-10	1.13E-07	1.84%	4.83	2.04E-09	1.48E-07	7.18%	2.23	4.59E-10	2.03E-08	5.67%
16	2.94	1.04E-09	1.15E-07	1.87%	4.03	1.97E-09	1.51E-07	7.35%	1.92	3.83E-10	2.10E-08	5.88%
17.75	2.71	7.96E-10	1.17E-07	1.90%	3.52	1.29E-09	1.54E-07	7.49%	1.63	3.44E-10	2.17E-08	6.06%
19.5	2.34	4.86E-10	1.18E-07	1.91%	2.83	1.58E-09	1.56E-07	7.61%	1.42	3.10E-10	2.22E-08	6.22%
22	1.62	8.84E-10	1.19E-07	1.94%	2.49	1.19E-09	1.60E-07	7.78%	1.17	2.75E-10	2.30E-08	6.42%
24	1.80	4.02E-10	1.21E-07	1.96%	2.11	1.04E-09	1.62E-07	7.89%	1.03	2.45E-10	2.35E-08	6.57%
26	1.39	7.09E-10	1.22E-07	1.98%	1.81	1.01E-09	1.64E-07	7.99%	0.92	2.27E-10	2.39E-08	6.70%
28	1.49	3.64E-10	1.23E-07	2.00%	1.64	9.47E-10	1.66E-07	8.09%	0.83	2.03E-10	2.44E-08	6.82%
30	1.18	4.26E-10	1.24E-07	2.01%	1.50	9.43E-10	1.68E-07	8.18%	0.74	2.06E-10	2.48E-08	6.93%
45	0.43	1.62E-10	1.28E-07	2.08%	0.92	5.92E-10	1.80E-07	8.74%	0.45	1.28E-10	2.73E-08	7.63%
60	0.20	1.09E-10	1.30E-07	2.12%	0.63	4.04E-10	1.87E-07	9.10%	0.32	9.28E-11	2.89E-08	8.10%
75	0.36	1.28E-10	1.32E-07	2.15%	0.42	5.80E-10	1.94E-07	9.46%	0.24	7.44E-11	3.02E-08	8.45%
90	0.12	5.50E-11	1.33E-07	2.17%	1.82	1.35E-09	2.09E-07	10.17%	0.22	7.32E-11	3.13E-08	8.76%

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2	46.12	5.40E-08	1.48E-07	17.46%	4.89	4.68E-09	1.29E-08	0.01%	0.41	1.26E-10	3.47E-10	0.36%
3.75	4.89	-2.84E-09	1.93E-07	22.72%	3.90	2.08E-09	1.88E-08	0.01%	0.29	3.16E-11	4.85E-10	0.50%
5.5	1.36	2.23E-10	1.91E-07	22.46%	3.69	1.07E-09	2.15E-08	0.01%	0.24	1.93E-11	5.30E-10	0.55%
7.25	0.93	2.49E-10	1.91E-07	22.50%	2.90	5.20E-09	2.70E-08	0.01%	0.18	2.54E-11	5.69E-10	0.59%
9	0.68	-4.85E-10	1.91E-07	22.48%	5.18	1.19E-09	3.26E-08	0.01%	0.16	1.56E-11	6.05E-10	0.62%
10.75	0.14	4.46E-10	1.91E-07	22.48%	3.86	8.15E-10	3.44E-08	0.02%	0.13	1.36E-11	6.30E-10	0.65%
12.5	0.33	-1.01E-10	1.91E-07	22.51%	2.83	1.20E-09	3.61E-08	0.02%	0.10	1.35E-11	6.54E-10	0.67%
14.25	0.14	3.81E-10	1.92E-07	22.54%	2.48	3.43E-10	3.75E-08	0.02%	0.09	1.20E-11	6.76E-10	0.70%
16	0.29	-3.41E-10	1.92E-07	22.54%	1.70	4.97E-10	3.82E-08	0.02%	0.08	1.15E-11	6.97E-10	0.72%
17.75	-0.01	2.96E-10	1.92E-07	22.54%	1.34	2.53E-09	4.09E-08	0.02%	0.07	1.04E-11	7.16E-10	0.74%
19.5	0.15	6.61E-11	1.92E-07	22.58%	2.47	7.28E-10	4.37E-08	0.02%	0.06	8.18E-12	7.32E-10	0.75%
22	0.12	5.45E-12	1.92E-07	22.59%	1.73	5.14E-10	4.53E-08	0.02%	0.05	6.20E-12	7.50E-10	0.77%
24	0.07	-5.19E-11	1.92E-07	22.58%	1.31	1.16E-09	4.69E-08	0.02%	0.04	4.88E-12	7.61E-10	0.78%
26	0.00	2.08E-10	1.92E-07	22.60%	1.58	4.10E-10	4.85E-08	0.02%	0.03	6.99E-12	7.73E-10	0.80%
28	0.13	7.96E-11	1.92E-07	22.63%	1.16	7.87E-10	4.97E-08	0.02%	0.03	5.90E-12	7.86E-10	0.81%
30	0.12	1.14E-10	1.93E-07	22.66%	1.22	6.01E-10	5.11E-08	0.02%	0.03	5.37E-12	7.97E-10	0.82%
45	0.24	1.56E-10	1.95E-07	22.89%	0.40	2.31E-10	5.73E-08	0.03%	0.01	2.51E-12	8.57E-10	0.88%
60	0.14	1.04E-10	1.97E-07	23.12%	0.33	7.77E-11	5.97E-08	0.03%	0.01	1.70E-12	8.88E-10	0.91%
75	0.14	1.71E-10	1.99E-07	23.37%	-0.38	-8.37E-11	5.96E-08	0.03%	0.01	2.09E-12	9.16E-10	0.94%
90	0.46	3.62E-10	2.03E-07	23.84%	0.46	2.94E-10	6.12E-08	0.03%	0.01	2.98E-12	9.55E-10	0.98%

Expérience n°24:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Niger
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄ puis H ₂ O ₂	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	18,5	<i>Irradiation</i>	Oui

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2,43	11,87	1,02E-08	3,25E-08	0,05	43,05	2,50E-08	7,95E-08	2,79	5,49	2,29E-09	7,28E-09	0,04
4,25	10,47	6,01E-09	4,73E-08	0,07	25,07	5,62E-09	1,07E-07	3,77	5,01	1,44E-09	1,07E-08	0,05
6	10,06	3,62E-09	5,58E-08	0,09	20,24	6,02E-09	1,18E-07	4,13	4,88	1,00E-09	1,28E-08	0,07
7,75	8,29	3,43E-09	6,19E-08	0,10	17,74	4,13E-09	1,26E-07	4,44	4,23	8,43E-10	1,44E-08	0,07
9,5	7,12	3,68E-09	6,81E-08	0,11	14,47	4,28E-09	1,34E-07	4,70	3,63	8,33E-10	1,59E-08	0,08
11,25	6,58	1,81E-09	7,30E-08	0,11	12,66	3,23E-09	1,40E-07	4,93	3,26	8,75E-10	1,74E-08	0,09
13	5,07	5,21E-09	7,91E-08	0,12	10,59	2,72E-09	1,46E-07	5,12	3,09	8,74E-10	1,89E-08	0,10
14,75	6,34	2,64E-09	8,60E-08	0,13	8,87	2,82E-09	1,50E-07	5,29	2,99	7,98E-10	2,04E-08	0,10
16,5	5,45	2,40E-09	9,04E-08	0,14	7,95	2,48E-09	1,55E-07	5,45	2,83	7,91E-10	2,18E-08	0,11
18,25	4,78	5,10E-09	9,69E-08	0,15	7,08	2,19E-09	1,59E-07	5,60	2,73	5,65E-10	2,30E-08	0,12
20	6,10	2,67E-09	1,04E-07	0,16	6,29	2,12E-09	1,63E-07	5,73	2,37	2,66E-10	2,37E-08	0,12
22	5,22	-1,79E-10	1,06E-07	0,16	5,68	2,03E-09	1,67E-07	5,87	1,67	4,01E-10	2,44E-08	0,12
24	2,67	2,63E-09	1,09E-07	0,17	5,25	2,06E-09	1,71E-07	6,02	1,50	4,10E-10	2,52E-08	0,13
26	3,35	-1,24E-09	1,10E-07	0,17	5,05	1,78E-09	1,75E-07	6,15	1,43	3,38E-10	2,59E-08	0,13
28	0,89	5,83E-09	1,15E-07	0,18	4,64	1,42E-09	1,78E-07	6,27	1,28	3,63E-10	2,66E-08	0,14
30	4,73	2,42E-09	1,23E-07	0,19	4,02	1,47E-09	1,81E-07	6,37	1,23	3,51E-10	2,73E-08	0,14
45	1,54	7,40E-10	1,47E-07	0,23	2,02	7,78E-10	1,98E-07	6,96	0,92	2,65E-10	3,19E-08	0,16
60	0,25	4,03E-10	1,55E-07	0,24	1,32	5,57E-10	2,08E-07	7,31	0,73	2,23E-10	3,56E-08	0,18
75	1,59	1,07E-09	1,66E-07	0,26	1,25	5,64E-10	2,16E-07	7,61	0,73	2,37E-10	3,91E-08	0,20

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2,43	26,55	1,58E-08	5,02E-08	0,82	24,71	2,37E-08	7,53E-08	3,66	6,02	2,55E-09	8,11E-09	2,27
4,25	17,03	4,87E-09	6,91E-08	1,13	16,56	6,03E-09	1,02E-07	4,97	6,06	1,47E-09	1,18E-08	3,30
6	14,63	1,34E-09	7,45E-08	1,21	13,31	6,43E-09	1,13E-07	5,50	5,51	1,27E-09	1,42E-08	3,97
7,75	9,94	7,06E-10	7,63E-08	1,24	11,61	4,29E-09	1,23E-07	5,96	4,93	1,03E-09	1,62E-08	4,54
9,5	6,57	4,67E-10	7,73E-08	1,26	9,37	3,78E-09	1,30E-07	6,30	4,27	8,92E-10	1,79E-08	5,01
11,25	4,34	2,68E-09	8,01E-08	1,30	7,74	3,48E-09	1,36E-07	6,61	3,70	8,29E-10	1,94E-08	5,43
13	5,06	1,36E-09	8,36E-08	1,36	6,60	2,82E-09	1,41E-07	6,88	3,28	6,98E-10	2,07E-08	5,80
14,75	4,26	1,11E-09	8,58E-08	1,40	5,55	2,40E-09	1,46E-07	7,10	2,85	6,37E-10	2,19E-08	6,13
16,5	3,56	1,49E-09	8,80E-08	1,43	4,68	2,26E-09	1,50E-07	7,29	2,52	6,26E-10	2,30E-08	6,44
18,25	3,49	-2,39E-10	8,91E-08	1,45	4,08	2,39E-09	1,54E-07	7,49	2,31	7,34E-10	2,42E-08	6,77
20	1,86	7,92E-11	8,90E-08	1,45	3,80	2,00E-09	1,58E-07	7,68	2,33	8,27E-10	2,55E-08	7,16
22	1,08	5,59E-10	8,96E-08	1,46	3,35	1,71E-09	1,62E-07	7,86	2,48	8,37E-10	2,72E-08	7,62
24	1,17	2,16E-09	9,24E-08	1,50	2,92	2,11E-09	1,66E-07	8,05	2,57	7,94E-10	2,88E-08	8,08
26	2,91	3,53E-10	9,49E-08	1,55	2,96	1,64E-09	1,69E-07	8,23	2,56	6,72E-10	3,03E-08	8,49
28	1,94	1,43E-09	9,67E-08	1,57	2,67	1,46E-09	1,72E-07	8,38	2,37	6,08E-10	3,16E-08	8,85
30	2,55	9,17E-10	9,90E-08	1,61	2,39	1,41E-09	1,75E-07	8,52	2,17	5,80E-10	3,28E-08	9,18
45	0,94	5,52E-10	1,10E-07	1,79	1,04	6,89E-10	1,91E-07	9,28	1,07	3,00E-10	3,93E-08	11,03
60	2,04	8,85E-10	1,21E-07	1,97	0,83	5,28E-10	2,00E-07	9,73	0,68	2,00E-10	4,31E-08	12,08
75	1,98	9,16E-10	1,34E-07	2,19	0,54	4,06E-10	2,07E-07	10,07	0,54	1,77E-10	4,59E-08	12,87

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2,43	39,08	3,96E-08	1,26E-07	14,76	20,14	1,67E-08	5,31E-08	0,02	0,35	9,35E-11	2,97E-10	0,33
4,25	5,85	-2,60E-09	1,59E-07	18,70	14,96	6,78E-09	7,44E-08	0,03	0,23	2,92E-11	4,09E-10	0,45
6	2,06	-9,04E-10	1,56E-07	18,34	13,40	4,51E-09	8,43E-08	0,04	0,20	3,19E-11	4,62E-10	0,51
7,75	0,74	-5,82E-10	1,55E-07	18,19	10,97	4,16E-09	9,19E-08	0,04	0,18	2,32E-11	5,11E-10	0,56
9,5	0,12	1,69E-09	1,56E-07	18,30	9,29	2,99E-09	9,82E-08	0,04	0,16	1,08E-11	5,40E-10	0,59
11,25	0,99	1,34E-10	1,58E-07	18,49	7,51	3,37E-09	1,04E-07	0,05	0,12	2,16E-11	5,69E-10	0,62
13	0,66	-6,04E-10	1,57E-07	18,44	6,70	4,09E-09	1,10E-07	0,05	0,11	8,46E-12	5,95E-10	0,65
14,75	0,06	-2,17E-09	1,55E-07	18,16	6,70	3,19E-09	1,17E-07	0,05	0,09	1,69E-11	6,17E-10	0,68
16,5	-1,14	2,88E-10	1,53E-07	17,96	6,11	2,65E-09	1,22E-07	0,05	0,09	1,19E-11	6,42E-10	0,70
18,25	-0,52	-2,07E-10	1,53E-07	17,97	5,39	1,48E-09	1,25E-07	0,06	0,08	1,66E-11	6,67E-10	0,73
20	-0,42	1,72E-10	1,53E-07	17,97	4,19	3,73E-10	1,27E-07	0,06	0,08	1,45E-11	6,95E-10	0,76
22	-0,12	3,06E-10	1,54E-07	18,03	2,53	7,78E-10	1,28E-07	0,06	0,08	5,66E-12	7,15E-10	0,78
24	0,13	-1,41E-09	1,53E-07	17,90	1,95	8,92E-10	1,30E-07	0,06	0,05	1,27E-11	7,33E-10	0,80
26	-0,81	1,52E-09	1,53E-07	17,91	1,72	1,33E-10	1,31E-07	0,06	0,06	1,18E-11	7,58E-10	0,83
28	0,51	-3,98E-11	1,54E-07	18,08	1,03	-3,29E-10	1,31E-07	0,06	0,06	5,83E-12	7,75E-10	0,85
30	0,25	1,23E-10	1,54E-07	18,09	0,30	-9,30E-11	1,30E-07	0,06	0,05	8,33E-12	7,90E-10	0,86
45	-0,04	-1,32E-10	1,54E-07	18,08	-1,27	-1,06E-09	1,22E-07	0,05	0,03	5,91E-12	8,96E-10	0,98
60	-0,51	-3,47E-10	1,51E-07	17,66	-2,87	-1,68E-09	1,01E-07	0,05	0,02	3,92E-12	9,70E-10	1,06
75	-0,36	-2,82E-10	1,46E-07	17,11	-2,45	-1,58E-09	7,66E-08	0,03	0,02	3,96E-12	1,03E-09	1,13

Expérience n°25:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Niger
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄ et H ₂ O ₂	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	18,5	<i>Irradiation</i>	Sans puis avec

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2	10.49	1.05E-08	2.88E-08	0.01%	39.60	2.66E-08	7.31E-08	2.29%	3.57	1.72E-09	4.73E-09	0.01%
3.75	8.62	2.47E-09	4.01E-08	0.02%	21.07	5.15E-09	1.01E-07	3.17%	3.16	8.41E-10	6.97E-09	0.02%
5.5	6.39	1.04E-09	4.32E-08	0.02%	16.64	3.91E-09	1.09E-07	3.41%	2.88	5.50E-10	8.18E-09	0.02%
7.25	4.23	1.81E-09	4.57E-08	0.02%	12.99	3.40E-09	1.15E-07	3.62%	2.33	2.05E-10	8.84E-09	0.02%
9	3.51	3.24E-09	5.01E-08	0.02%	10.46	4.82E-09	1.22E-07	3.84%	1.57	1.30E-10	9.14E-09	0.02%
10.75	4.02	-9.66E-10	5.21E-08	0.02%	10.41	2.00E-09	1.28E-07	4.03%	1.05	3.31E-11	9.28E-09	0.02%
12.5	1.63	9.09E-10	5.20E-08	0.02%	7.70	2.48E-09	1.32E-07	4.15%	0.63	1.75E-10	9.46E-09	0.02%
14.25	1.49	-2.96E-09	5.02E-08	0.02%	6.65	2.01E-09	1.36E-07	4.27%	0.58	3.20E-10	9.90E-09	0.02%
16	-1.06	3.17E-09	5.04E-08	0.02%	5.61	3.65E-09	1.41E-07	4.43%	0.75	2.18E-10	1.04E-08	0.02%
17.75	1.00	9.60E-12	5.27E-08	0.02%	6.42	2.63E-09	1.46E-07	4.57%	0.71	1.67E-10	1.06E-08	0.02%
19.5	0.49	1.60E-09	5.43E-08	0.03%	6.01	2.49E-09	1.51E-07	4.74%	0.60	1.46E-10	1.10E-08	0.02%
22	1.41	2.50E-10	5.62E-08	0.03%	5.67	2.13E-09	1.56E-07	4.88%	0.52	1.46E-10	1.13E-08	0.03%
24	0.88	-5.98E-10	5.59E-08	0.03%	5.12	1.86E-09	1.60E-07	5.01%	0.48	1.36E-10	1.15E-08	0.03%
26	0.00	1.31E-09	5.66E-08	0.03%	4.54	1.63E-09	1.63E-07	5.12%	0.44	1.53E-10	1.18E-08	0.03%
28	0.96	1.07E-09	5.90E-08	0.03%	4.01	1.20E-09	1.66E-07	5.21%	0.45	8.92E-11	1.21E-08	0.03%
30	1.26	-2.90E-09	5.71E-08	0.03%	3.28	1.30E-09	1.68E-07	5.28%	0.36	4.89E-11	1.22E-08	0.03%
45	-2.18	-1.55E-09	5.16E-08	0.02%	2.97	1.24E-09	1.72E-07	5.38%	0.22	6.50E-11	1.24E-08	0.03%
60	-2.54	-1.22E-09	2.11E-08	0.01%	1.25	5.58E-10	1.91E-07	6.01%	0.06	1.68E-11	1.33E-08	0.03%
75	1.63	1.19E-09	2.08E-08	0.01%	0.98	4.80E-10	2.02E-07	6.35%	0.01	3.84E-12	1.35E-08	0.03%
90	0.92	6.16E-10	3.65E-08	0.06%	1.92	8.62E-10	3.25E-07	11.36%	0.09	2.94E-11	8.69E-09	0.04%

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2	28.71	1.98E-08	5.43E-08	0.58%	22.33	2.47E-08	6.80E-08	1.09%	4.81	2.35E-09	6.47E-09	1.57%
3.75	21.10	-1.14E-10	7.15E-08	0.76%	14.44	5.61E-09	9.45E-08	1.52%	5.39	1.55E-09	9.89E-09	2.40%
5.5	11.66	3.94E-09	7.49E-08	0.80%	11.28	4.76E-09	1.04E-07	1.67%	5.02	1.34E-09	1.24E-08	3.02%
7.25	10.14	1.37E-09	7.95E-08	0.85%	9.02	3.66E-09	1.11E-07	1.78%	4.55	1.01E-09	1.45E-08	3.52%
9	6.93	8.00E-10	8.14E-08	0.87%	7.14	4.01E-09	1.18E-07	1.89%	3.85	8.65E-10	1.61E-08	3.92%
10.75	4.60	-1.20E-09	8.11E-08	0.86%	6.29	2.41E-09	1.23E-07	1.98%	3.27	6.68E-10	1.75E-08	4.25%
12.5	1.46	2.55E-09	8.22E-08	0.87%	4.89	2.49E-09	1.28E-07	2.05%	2.69	6.69E-10	1.86E-08	4.53%
14.25	3.17	-1.08E-09	8.35E-08	0.89%	4.16	1.57E-09	1.31E-07	2.11%	2.37	8.28E-10	1.99E-08	4.85%
16	0.76	5.12E-09	8.71E-08	0.93%	3.22	3.85E-09	1.36E-07	2.18%	2.40	1.07E-09	2.16E-08	5.25%
17.75	4.40	-2.82E-10	9.06E-08	0.96%	3.87	2.31E-09	1.40E-07	2.26%	2.67	8.01E-10	2.30E-08	5.58%
19.5	1.82	9.61E-11	9.04E-08	0.96%	3.42	2.30E-09	1.45E-07	2.33%	2.51	7.09E-10	2.45E-08	5.96%
22	1.00	9.39E-10	9.14E-08	0.97%	3.20	1.74E-09	1.49E-07	2.40%	2.29	6.40E-10	2.59E-08	6.29%
24	1.49	-5.40E-10	9.18E-08	0.98%	2.73	1.60E-09	1.52E-07	2.45%	2.08	5.93E-10	2.71E-08	6.59%
26	0.16	1.66E-09	9.29E-08	0.99%	2.40	1.54E-09	1.56E-07	2.50%	1.91	5.55E-10	2.82E-08	6.86%
28	1.83	1.37E-09	9.59E-08	1.02%	2.20	1.17E-09	1.58E-07	2.54%	1.77	4.38E-10	2.92E-08	7.11%
30	2.36	-2.08E-09	9.52E-08	1.01%	1.86	1.25E-09	1.61E-07	2.58%	1.53	3.41E-10	3.00E-08	7.30%
45	-1.87	-7.08E-10	9.18E-08	0.98%	1.71	1.15E-09	1.64E-07	2.63%	1.20	3.67E-10	3.09E-08	7.51%
60	0.32	2.52E-10	8.68E-08	0.92%	0.52	4.01E-10	1.81E-07	2.91%	0.54	1.74E-10	3.68E-08	8.96%
75	1.43	7.20E-10	9.70E-08	1.03%	0.54	4.36E-10	1.90E-07	3.05%	0.38	1.35E-10	4.01E-08	9.74%
90	0.12	5.50E-11	1.33E-07	2.17%	1.82	1.35E-09	2.09E-07	10.17%	0.22	7.32E-11	3.13E-08	8.76%

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2	43.33	5.07E-08	1.39E-07	6.50%	15.62	1.50E-08	4.12E-08	0.01%	0.32	9.74E-11	2.68E-10	0.28%
3.75	6.06	-2.52E-09	1.82E-07	8.46%	13.43	6.31E-09	5.98E-08	0.02%	0.20	2.42E-11	3.74E-10	0.39%
5.5	2.01	-4.60E-10	1.79E-07	8.34%	11.68	4.30E-09	6.91E-08	0.02%	0.16	1.89E-11	4.12E-10	0.42%
7.25	0.87	1.10E-09	1.80E-07	8.37%	9.38	9.14E-10	7.37E-08	0.02%	0.13	1.49E-11	4.41E-10	0.45%
9	1.08	1.81E-09	1.82E-07	8.49%	5.84	-1.06E-10	7.44E-08	0.02%	0.10	1.73E-11	4.69E-10	0.48%
10.75	1.59	-1.34E-09	1.83E-07	8.51%	3.19	3.19E-10	7.45E-08	0.02%	0.09	9.97E-12	4.93E-10	0.51%
12.5	0.15	1.22E-10	1.81E-07	8.46%	1.99	9.60E-10	7.57E-08	0.02%	0.07	2.08E-11	5.20E-10	0.54%
14.25	0.15	-1.07E-09	1.81E-07	8.42%	1.75	1.78E-10	7.67E-08	0.02%	0.08	1.17E-11	5.49E-10	0.56%
16	-0.49	1.78E-09	1.81E-07	8.45%	1.09	-6.08E-11	7.68E-08	0.02%	0.07	1.60E-11	5.73E-10	0.59%
17.75	0.49	-7.70E-10	1.82E-07	8.48%	0.66	-1.76E-10	7.66E-08	0.02%	0.07	1.26E-11	5.94E-10	0.61%
19.5	-0.26	1.50E-09	1.83E-07	8.51%	0.18	1.26E-10	7.65E-08	0.02%	0.07	1.46E-11	6.22E-10	0.64%
22	0.80	3.89E-10	1.85E-07	8.60%	0.19	-7.44E-10	7.59E-08	0.02%	0.07	7.85E-12	6.44E-10	0.66%
24	0.64	-8.16E-10	1.84E-07	8.58%	-0.47	-5.91E-10	7.46E-08	0.02%	0.05	1.12E-11	6.63E-10	0.68%
26	-0.19	-2.21E-10	1.83E-07	8.53%	-0.68	2.01E-10	7.42E-08	0.02%	0.05	9.81E-12	6.84E-10	0.70%
28	-0.23	-2.01E-10	1.83E-07	8.51%	-0.18	-8.15E-10	7.36E-08	0.02%	0.05	8.07E-13	6.95E-10	0.72%
30	-0.24	6.66E-11	1.83E-07	8.51%	-0.71	-5.01E-10	7.23E-08	0.02%	0.03	8.34E-12	7.04E-10	0.72%
45	-0.04	3.12E-12	1.83E-07	8.51%	-0.74	-5.81E-10	7.09E-08	0.02%	0.03	6.81E-12	7.23E-10	0.74%
60	0.19	1.20E-10	1.84E-07	8.58%	-1.49	-1.05E-09	5.30E-08	0.01%	0.02	3.96E-12	8.41E-10	0.87%
75	-0.03	-2.24E-11	1.85E-07	8.62%	-1.93	-1.35E-09	2.78E-08	0.01%	0.01	1.79E-12	9.02E-10	0.93%
90	0.46	3.62E-10	2.03E-07	23.84%	0.46	2.94E-10	6.12E-08	0.03%	0.01	2.98E-12	9.55E-10	0.98%

Expérience n°26:

<i>pH</i>	4,7	<i>Phase solide</i>	Niger
<i>Espèces ajoutées</i>	H ₂ SO ₄ et H ₂ O ₂	<i>Masse de particules (mg)</i>	20,0
<i>Débit moyen (mL)</i>	18,5	<i>Irradiation</i>	Oui

Tps (min)	Al				Ca				Fe			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2,5	0,05	4,56E-11	1,48E-10	0,00	82,81	4,70E-08	1,53E-07	5,38	1,46	5,95E-10	1,93E-09	0,01
4	0,44	-5,66E-11	1,40E-10	0,00	52,11	1,43E-08	1,99E-07	6,99	1,55	7,48E-11	2,44E-09	0,01
6	0,19	1,17E-09	1,25E-09	0,00	43,50	9,33E-09	2,23E-07	7,83	0,94	3,34E-10	2,85E-09	0,01
8	0,95	-5,12E-10	1,90E-09	0,00	33,45	9,21E-09	2,41E-07	8,48	1,01	1,29E-10	3,31E-09	0,02
10	0,14	1,12E-09	2,51E-09	0,00	27,94	5,95E-09	2,56E-07	9,01	0,74	5,29E-10	3,97E-09	0,02
12	0,89	1,65E-10	3,79E-09	0,01	21,44	7,38E-09	2,70E-07	9,48	1,19	1,55E-10	4,65E-09	0,02
14	0,60	6,09E-10	4,56E-09	0,01	19,50	6,95E-09	2,84E-07	9,98	0,88	1,94E-10	5,00E-09	0,03
16	0,76	3,38E-09	8,55E-09	0,01	17,99	2,73E-09	2,94E-07	10,32	0,76	2,17E-10	5,41E-09	0,03
18	2,87	-1,72E-09	1,02E-08	0,02	12,62	4,35E-09	3,01E-07	10,57	0,74	1,55E-10	5,78E-09	0,03
20	0,29	4,29E-10	8,92E-09	0,01	11,48	3,92E-09	3,09E-07	10,86	0,63	3,09E-10	6,25E-09	0,03
22	0,47	-4,27E-10	8,92E-09	0,01	10,41	5,01E-09	3,18E-07	11,18	0,80	1,30E-10	6,69E-09	0,03
24	-0,06	-7,75E-11	8,41E-09	0,01	11,02	1,77E-09	3,25E-07	11,42	0,63	1,36E-10	6,95E-09	0,04
26	-0,09	6,76E-09	1,51E-08	0,02	7,83	3,47E-09	3,30E-07	11,60	0,54	1,94E-10	7,28E-09	0,04
28	4,88	-3,64E-09	1,82E-08	0,03	7,96	1,78E-09	3,35E-07	11,78	0,58	1,83E-10	7,66E-09	0,04
30	-0,04	1,63E-10	1,47E-08	0,02	6,21	2,23E-09	3,39E-07	11,92	0,59	2,03E-10	8,05E-09	0,04
45	0,98	4,59E-10	1,94E-08	0,03	2,75	1,09E-09	3,64E-07	12,80	0,83	2,23E-10	1,12E-08	0,06
60	0,09	5,94E-11	2,33E-08	0,04	2,03	9,30E-10	3,79E-07	13,33	0,46	1,53E-10	1,41E-08	0,07

Tps (min)	K				Mg				Mn			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2,5	36,84	2,15E-08	6,97E-08	1,14	28,47	2,67E-08	8,67E-08	4,21	7,32	3,03E-09	9,85E-09	2,76
4	24,03	3,34E-09	8,83E-08	1,44	20,21	8,93E-09	1,13E-07	5,51	8,66	2,50E-09	1,40E-08	3,92
6	16,43	2,32E-09	9,40E-08	1,53	16,71	6,69E-09	1,29E-07	6,27	8,36	1,92E-09	1,84E-08	5,16
8	11,27	1,72E-09	9,80E-08	1,60	13,36	6,08E-09	1,42E-07	6,89	7,33	1,61E-09	2,19E-08	6,15
10	7,87	1,21E-09	1,01E-07	1,64	11,16	3,67E-09	1,52E-07	7,36	6,33	1,43E-09	2,50E-08	7,00
12	5,50	1,57E-09	1,04E-07	1,69	8,40	4,74E-09	1,60E-07	7,77	5,52	1,22E-09	2,76E-08	7,75
14	4,61	9,49E-10	1,06E-07	1,73	7,62	4,68E-09	1,69E-07	8,23	4,77	1,11E-09	3,00E-08	8,40
16	3,48	8,35E-10	1,08E-07	1,76	7,16	1,01E-08	1,84E-07	8,95	4,20	8,94E-10	3,20E-08	8,96
18	2,75	6,27E-10	1,09E-07	1,78	10,45	-1,63E-09	1,93E-07	9,36	3,58	8,56E-10	3,37E-08	9,45
20	2,14	5,54E-10	1,11E-07	1,80	4,54	2,58E-09	1,93E-07	9,40	3,19	7,63E-10	3,53E-08	9,90
22	1,73	1,72E-09	1,13E-07	1,84	4,13	1,70E-09	1,98E-07	9,61	2,85	6,73E-10	3,68E-08	10,31
24	2,75	-2,08E-10	1,14E-07	1,86	3,33	2,03E-09	2,01E-07	9,79	2,53	6,29E-10	3,81E-08	10,67
26	1,26	9,93E-10	1,15E-07	1,88	3,13	1,22E-08	2,16E-07	10,48	2,29	5,50E-10	3,92E-08	11,00
28	1,72	-1,64E-10	1,16E-07	1,89	9,67	-4,15E-09	2,24E-07	10,87	2,05	5,75E-10	4,04E-08	11,32
30	0,75	2,01E-10	1,16E-07	1,89	2,46	1,48E-09	2,21E-07	10,74	1,95	5,37E-10	4,15E-08	11,63
45	-0,27	-1,48E-10	1,16E-07	1,90	1,17	7,84E-10	2,38E-07	11,57	1,15	3,40E-10	4,81E-08	13,47
60	-0,51	-2,39E-10	1,14E-07	1,85	0,96	7,26E-10	2,49E-07	12,12	0,95	3,19E-10	5,30E-08	14,86

Tps (min)	Na				Si				Sr			
	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)	C (ppb)	v (mol/min)	ζ (mol)	s (%)
2,5	71,70	7,10E-08	2,31E-07	27,07	15,62	1,27E-08	4,12E-08	0,02	0,45	1,16E-10	3,77E-10	0,41
4	26,80	5,84E-10	2,84E-07	33,37	13,43	5,90E-09	5,51E-08	0,02	0,33	4,49E-11	4,98E-10	0,55
6	14,75	-3,05E-10	2,85E-07	33,40	11,68	4,09E-09	6,51E-08	0,03	0,28	2,84E-11	5,72E-10	0,63
8	7,73	7,28E-10	2,85E-07	33,45	9,38	1,06E-09	7,02E-08	0,03	0,22	2,84E-11	6,28E-10	0,69
10	4,60	-1,23E-09	2,85E-07	33,39	5,84	6,92E-11	7,14E-08	0,03	0,18	2,15E-11	6,78E-10	0,74
12	1,70	5,39E-10	2,84E-07	33,31	3,19	3,67E-10	7,18E-08	0,03	0,15	2,33E-11	7,23E-10	0,79
14	1,25	-6,84E-10	2,84E-07	33,29	1,99	8,95E-10	7,31E-08	0,03	0,14	2,24E-11	7,69E-10	0,84
16	0,24	-2,07E-09	2,81E-07	32,97	1,75	2,04E-10	7,42E-08	0,03	0,13	1,15E-11	8,03E-10	0,88
18	-1,15	-1,81E-09	2,77E-07	32,51	1,09	9,53E-11	7,45E-08	0,03	0,09	1,40E-11	8,28E-10	0,91
20	-1,74	-1,22E-09	2,74E-07	32,16	0,66	-2,28E-10	7,43E-08	0,03	0,08	1,59E-11	8,58E-10	0,94
22	-1,69	1,97E-09	2,75E-07	32,25	0,18	1,16E-10	7,42E-08	0,03	0,08	1,12E-11	8,85E-10	0,97
24	0,32	-3,55E-09	2,73E-07	32,06	0,19	-7,54E-10	7,36E-08	0,03	0,07	8,60E-12	9,05E-10	0,99
26	-2,03	-3,58E-10	2,69E-07	31,61	-0,47	-5,65E-10	7,23E-08	0,03	0,06	1,09E-11	9,24E-10	1,01
28	-1,31	-2,45E-09	2,67E-07	31,28	-0,68	2,39E-10	7,19E-08	0,03	0,06	1,05E-11	9,46E-10	1,04
30	-2,23	-1,64E-09	2,63E-07	30,79	-0,18	-2,05E-10	7,20E-08	0,03	0,06	8,83E-12	9,65E-10	1,06
45	-2,14	-1,51E-09	2,39E-07	28,02	-0,71	-4,38E-10	6,71E-08	0,03	0,02	3,99E-12	1,06E-09	1,16
60	-1,75	-1,40E-09	2,17E-07	25,45	-0,74	-4,82E-10	6,02E-08	0,03	0,02	4,71E-12	1,13E-09	1,23

Annexe VII.

Valeurs d'initialisation du modèle numérique.

Constituants:

H2O2:	5.0E-05
HO2:	1.0E-15
O2-:	1.0E-15
OH:	1.0E-13
H2O:	1.0E+00
H+:	1.99E-05
OH-:	5.01E-10
Fe2+:	2.0E-08
Fe3+:	2.0E-08
MnII:	1.50E-07
MnIII:	0
CuII:	3.00E-09
CuI:	0

Invariables:

H2O:	1.00E+00
H+:	1.99E-05
hv:	1.00E+00

Couples Acide/Base:

H2O / OH-	pKa= 14.00
HO2 / O2-	pKa= 4.68
Fe3+ / FeOH2+	pKa= 2.04
Fe2+ / FeOH+	pKa= 9.50

Réactions

(01)	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$	$\rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$k=1.30\text{E}-04$
(02)	$\text{HO}_2 + \text{OH}$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$k=5.87\text{E}+09$
(03)	$\text{O}_2^- + \text{OH}$	$\rightarrow \text{OH}^-$	$k=8.40\text{E}+09$
(04)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$	$\rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k=2.21\text{E}+07$
(05)	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k=6.52\text{E}+05$
(06)	$\text{HO}_2 + \text{O}_2^-$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k=8.40\text{E}+07$
(07)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2$	$\rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$k=5.00\text{E}-01$
(08)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^-$	$\rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$k=1.30\text{E}-01$
(09)	$\text{OH} + \text{Mn}^{\text{II}}$	$\rightarrow \text{OH}^- + \text{Mn}^{\text{III}}$	$k=2.78\text{E}+07$
(10)	$\text{HO}_2 + \text{Mn}^{\text{II}}$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{Mn}^{\text{III}}$	$k=4.62\text{E}+06$
(11)	$\text{O}_2^- + \text{Mn}^{\text{II}}$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{OH}^- + \text{Mn}^{\text{III}}$	$k=9.25\text{E}+07$
(12)	$\text{HO}_2 + \text{Mn}^{\text{III}}$	$\rightarrow \text{H}^+ + \text{Mn}^{\text{II}}$	$k=1.27\text{E}+04$
(13)	$\text{O}_2^- + \text{Mn}^{\text{III}}$	$\rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$	$k=1.26\text{E}+08$
(14)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Mn}^{\text{III}}$	$\rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}^+ + \text{Mn}^{\text{II}}$	$k=2.06\text{E}+04$
(15)	$\text{HO}_2 + \text{Fe}^{3+}$	$\rightarrow \text{H}^+ + \text{Fe}^{2+}$	$k=1.27\text{E}+04$
(16)	$\text{HO}_2 + \text{FeOH}_2^+$	$\rightarrow \text{H}^+ + \text{Fe}^{2+}$	$k=2.00\text{E}+04$
(17)	$\text{O}_2^- + \text{Fe}^{3+}$	$\rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$k=1.50\text{E}+08$
(18)	$\text{O}_2^- + \text{FeOH}_2^+$	$\rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$k=1.50\text{E}+08$
(19)	$h\nu + \text{Fe}^{3+}$	$\rightarrow \text{OH} + \text{Fe}^{2+}$	$k=6.42\text{E}-07$
(20)	$h\nu + \text{FeOH}_2^+$	$\rightarrow \text{OH} + \text{Fe}^{2+}$	$k=3.90\text{E}-04$
(21)	$\text{HO}_2 + \text{Fe}^{2+}$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{FeOH}^{2+}$	$k=8.73\text{E}+05$
(22)	$\text{O}_2^- + \text{Fe}^{2+}$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{OH}^- + \text{FeOH}^{2+}$	$k=7.87\text{E}+06$
(23)	$\text{OH} + \text{Fe}^{2+}$	$\rightarrow \text{OH}^- + \text{FeOH}^{2+}$	$k=2.52\text{E}+08$
(24)	$\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{\text{III}}$	$\rightarrow \text{FeOH}_2^+ + \text{Mn}^{\text{II}}$	$k=1.33\text{E}+04$
(25)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeOH}^+$	$\rightarrow \text{OH} + \text{OH}^- + \text{OH}^- + \text{FeOH}^{2+}$	$k=9.17\text{E}+05$
(26)	$\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{\text{I}}$	$\rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{\text{II}}$	$k=1.00\text{E}+07$
(27)	$\text{FeOH}_2^+ + \text{Cu}^{\text{I}}$	$\rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{\text{II}}$	$k=1.00\text{E}+07$
(28)	$\text{OH} + \text{Cu}^{\text{I}}$	$\rightarrow \text{OH}^- + \text{Cu}^{\text{II}}$	$k=2.52\text{E}+08$
(29)	$\text{HO}_2 + \text{Cu}^{\text{I}}$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cu}^{\text{II}}$	$k=1.26\text{E}+09$
(30)	$\text{O}_2^- + \text{Cu}^{\text{I}}$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{Cu}^{\text{II}}$	$k=8.40\text{E}+09$
(31)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cu}^{\text{I}}$	$\rightarrow \text{OH} + \text{OH}^- + \text{Cu}^{\text{II}}$	$k=2.77\text{E}+05$
(32)	$\text{Mn}^{\text{III}} + \text{Cu}^{\text{I}}$	$\rightarrow \text{Mn}^{\text{II}} + \text{Cu}^{\text{II}}$	$k=1.33\text{E}+04$
(33)	$\text{HO}_2 + \text{Cu}^{\text{II}}$	$\rightarrow \text{H}^+ + \text{Cu}^{\text{I}}$	$k=8.40\text{E}+07$
(34)	$\text{O}_2^- + \text{Cu}^{\text{II}}$	$\rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$	$k=4.14\text{E}+09$

Liste des figures, tableaux et photographies

Liste des figures

[Introduction](#)

FIGURE 0-1 : SCHEMA DES DIFFERENTES INTERACTIONS MULTIPHASIQUES QUI SE DEROULENT DANS LA GOUTTE D'EAU NUAGEUSE.	9
--	---

[CHAPITRE I](#)

FIGURE I-1 : ETAPES SUCCESSIVES SCHEMATISANT LA DISSOLUTION DANS LE CAS D'UN ECHANGE Na^+/H^+	20
FIGURE I-2 : EVOLUTION DE LA SOLUBILITE DU VANADIUM AU COURS DU TEMPS POUR CHACUN DES DIFFERENTS TYPES DE PARTICULES. LES CENDRES VOLANTES (1) SILICATEES ET (2) CARBONEES ONT ETE RECUPEREES RESPECTIVEMENT A PORCHEVILLE ET A VITRY. (FIGURE ADAPTEE DE DESBOEUF ET AL., 2005).....	27
FIGURE I-3 : RELATION ENTRE LA FRACTION DISSOUTE DU METAL DANS L'EAU DE PLUIE, L'ORIGINE DES AEROSOLS ET LA SPECIATION DES METAUX ATTACHES AUX AEROSOLS. MODIFIEE A PARTIR DE GUIEU ET AL., 1997....	28
FIGURE I-4 : VARIATION DES CONCENTRATIONS EN AL INSOLUBLE EN FONCTION DE LA CHARGE PARTICULAIRE INSOLUBLE TOTALE DANS LES PLUIES (GATZ ET AL., 1984).....	30
FIGURE I-5 : POURCENTAGE DE ZINC SOLUBLE DANS DES ECHANTILLONS DE PLUIE PRELEVES EN MEDITERRANEE EN FONCTION DU pH (LOSNO ET AL., 1993).	34
FIGURE I-6 : QUANTITE DE FER DISSOUS A PARTIR D'AEROSOLS MINERAUX EN FONCTION DU pH DE LA PHASE AQUEUSE ALTERANTE (ZHUANG ET AL., 1992).....	35
FIGURE I-7 : SOLUBILITE DU Fe(III) EN MOL/L EN FONCTION DU pH DANS L'EAU DE MER (LIU ET MILLERO, 2002).	36
FIGURE I-8 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA DISSOLUTION DES (HYDR)OXYDES DE FER (III) PAR PROTONATION. (ADAPTE DE SULZBERGER ET AL., 1989 ET HERING ET STUMM, 1990)	37
FIGURE I-9 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA DISSOLUTION DES (HYDR)OXYDES DE FER (III) PAR FORMATION DE COMPLEXES BIDENTATES (OXALATE). (ADAPTE DE SULZBERGER ET AL., 1989 ET HERING ET STUMM, 1990).....	39
FIGURE I-10 : FORMATION D'UN COMPLEXE BINUCLEAIRE A LA SURFACE DE L'OXYDE AVEC LE PHOSPHATE. INHIBITION DE LA DISSOLUTION DU METAL M.	40
FIGURE I-11 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA DISSOLUTION DES (HYDR)OXYDES DE FER (III) EN PRESENCE DE REDUCTEURS (LIGANDS AVEC ATOMES DONNEURS D'OXYGENE) TEL QUE L'ASCORBATE QUI PEUVENT FORMER DES COMPLEXES DE SURFACE (ADAPTE DE SULZBERGER ET AL., 1989 ET HERING ET STUMM, 1990).	41
FIGURE I-12 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA DISSOLUTION CATALYTIQUE DES (HYDR)OXYDES DE FER (III) PAR LE FER (II) EN PRESENCE D'UNE ESPECE CAPABLE DE FORMER UN COMPLEXE (OXALATE). AAPTE DE SULZBERGER ET AL., 1989 ET HERING ET STUMM, 1990.	43
FIGURE I-13 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA DISSOLUTION PHOTOCHIMIQUEMENT INDUITE DES (HYDR)OXYDES DE FER (III) EN PRESENCE D'UN COMPLEXANT. (ADAPTE DE SULZBERGER ET AL., 1989 ET HERING ET STUMM, 1990).....	54

FIGURE I-14: POURCENTAGE DE MN (II) DISSOUS DANS L'EAU DE MER CONTENANT 10MG/L D'ACIDE HUMIQUE. COMPARAISON DU COMPORTEMENT AVEC ET SANS IRRADIATION. (SPOKES ET LISS, 1995)	56
FIGURE I-15 : DEPENDANCE A LA LONGUEUR D'ONDE DE LA PHOTOREDUCTION D'HYDROXYDE DE FER (III) AMORPHE EN PRESENCE DE FORMATE. (A PARTIR DE PEKHONEN ET AL., 1993).....	59
 CHAPITRE II	
FIGURE II-1: SCHEMA DU REACTEUR PHOTOCHEMIE.	64
FIGURE II-2: REFLECTANCE DU PTFE (D'APRES WEIDNER ET HSIA, 1981). (A) : FACTEUR DE REFLECTANCE HEMISPHERIQUE (RELATIVEMENT A UN DIFFUSEUR PARFAIT) D'UNE POUDRE DE PTFE PRESSEE DE 10-MM D'EPaisseur ET D'UNE DENSITE DE 1G/CM ³ . (B) : REFLECTANCE RELATIVE DE LA POUDRE DE PTFE PRESSEE EN FONCTION DE LA DENSITE DE LA POUDRE (EPaisseur DE 10-MM).	66
FIGURE II-3: CALIBRATION DU DISPOSITIF LUMINEUX PAR RAPPORT AU SPECTRE SOLAIRE. A GAUCHE : SPECTRE DE LA LAMPE ET SPECTRE SOLAIRE. A DROITE : RAPPORT SPECTRE LAMPE SUR SPECTRE SOLAIRE.....	68
FIGURE II-4: EVOLUTION DU DEBIT AU COURS D'UNE EXPERIENCE TYPE DE DISSOLUTION SUR LE SOL DU NIGER.	69
FIGURE II-5 : EVOLUTION DU pH EN SORTIE DE CELLULE PREALABLEMENT REMPLIE D'ACIDE EN FONCTION DU TEMPS DE RINÇAGE PAR L'EAU MILLIQ.	72
FIGURE II-6 : SCHEMA DU SYSTEME EXPERIMENTAL AVEC LES DEUX POINTS DE PRELEVEMENT EN SORTIE DE BOUTEILLE (A) ET EN SORTIE DE REACTEUR (B).	76
FIGURE II-7: CONCENTRATIONS EN [H ₂ O ₂] DANS LA SOLUTION EN ENTREE ET SORTIE DE REACTEUR POUR LES DIFFERENTS DEBITS EXPERIMENTES.	77
FIGURE II-8 : DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE PHOTOLYSE DE H ₂ O ₂ DU REACTEUR.	78
FIGURE II-9: EXEMPLE DE DOSAGE CONDUCTIMETRIQUE DE H ₂ SO ₄ PAR NaOH (0,1N). LE VOLUME EQUIVALENT CALCULE A L'INTERSECTION DES DEUX SEGMENTS DE DROITE EST DE 2,33 mL CE QUI CORRESPOND A UNE CONCENTRATION DE 0.93.10 ⁻² MOL/L.....	81
FIGURE II-10: SCHEMA DES DIFFERENTES ETAPES PERMETTANT LE PASSAGE D'UN ECHANTILLON LIQUIDE A DES ELEMENTS SOUS FORME ATOMIQUE.	82
FIGURE II-11: TORCHE A PLASMA AXIALE.	83
FIGURE II-12: SCHEMA DU NEBULISEUR ULTRASONIQUE.	84
FIGURE II-13 : ANALYSE D'UN ECHANTILLON CERTIFIE. CONCENTRATIONS MESUREES PAR ICP-AES EN FONCTION DES CONCENTRATIONS CERTIFIEES POUR DIFFERENTS ELEMENTS. LA DROITE Y=X QUI REPRESENTE LE CAS IDEAL EST TRACEE EN ROSE. LES AXES SONT DONNES AVEC UNE ECHELLE LOGARITHMIQUE.	89
FIGURE II-14: CARTE DE LOCALISATION DES TROIS SITES DE PRELEVEMENTS DE SOL : AU NIGER, EN TUNISIE ET EN CHINE. LES COULEURS DU FOND DE CARTE CORRESPONDENT AUX INDICES D'HUMIDITE, DONT LA DETERMINATION EST BASEE SUR UN RAPPORT ANNUEL DE PRECIPITATION ET D'EVAPOTRANSPIRATION POTENTIELLE OBTENUE A PARTIR DE DONNEES DISPONIBLES SUR LA PERIODE 1951-1980 (SOURCE : GRID- NAIROBI ET UNIVERSITY OF EAST ANGLIA'S CLIMATE RESEARCH UNIT ; HTTP://WWW.GRID.UNEP.CH/DATA/GRID)	90
FIGURE II-15: TENEURS EN FER LIBRE DES FRACTIONS FINES DES SOLS DE TUNISIE, DE CHINE ET DU NIGER EN POURCENTAGES PAR RAPPORT A LA MASSE DE FER TOTAL. LES FRACTIONS ARGILES ET LIMONS FINS SONT NOTÉES RESPECTIVEMENT –ARG ET –LF. (LAFON THESE 2004).....	97

FIGURE II-16: LOG DES CONCENTRATIONS EN FER TOTAL TROUVEES DANS NOS DIVERSES EXPERIENCES EN FONCTION DU PH. LA LIGNE PLEINE CORRESPOND A LA SATURATION EN FER POUR LA FERRIHYDRITE. 110

CHAPITRE III

FIGURE III-1 : TABLEAU PERIODIQUE AVEC LES ELEMENTS ANALYSES (CASES GRISES) ET LES ELEMENTS AU DESSUS DE LA LIMITE DE DETECTION (CASES ROUGES)..... 115

FIGURE III-2 : INTER-COMPARAISON DES AVANCEMENTS DE REACTION POUR LE FER ET LE MANGANESE DU CAP-VERT ENTRE LE SYSTEME "DESBOEUFS" ET CELUI UTILISE DANS CE TRAVAIL..... 119

FIGURE III-3: PH EN SORTIE DE REACTEUR DURANT LES EXPERIENCES DE DISSOLUTION POUR CHACUN DES QUATRE TYPES DE PARTICULES ETUDIES EN L'ABSENCE D'IRRADIATION. 121

FIGURE III-4: EVOLUTION DU PH LORS DE 5 EXPERIENCES DE DISSOLUTION REALISEES SUR LE SOL TUNISIEN DANS LES MEMES CONDITIONS DE REFERENCE. 122

FIGURE III-5 : VITESSES DE NEUTRALISATION ET DE DISSOLUTION DE Ca DANS LE LOESS DU CAP-VERT ET DANS LE SOL TUNISIEN DANS LES CONDITIONS DE REFERENCE. 124

FIGURE III-6 : VITESSES DE NEUTRALISATION ET DE DISSOLUTION DE Ca DANS LES SOLS DE CHINE ET DU NIGER DANS LES CONDITIONS DE REFERENCE..... 125

FIGURE III-7 : VITESSES DE DISSOLUTION DU SODIUM DANS LE LOESS DU CAP VERT (A), DU STRONTIUM DANS LE LOESS DU CAP-VERT (B) ET DU MANGANESE DANS LE SOL TUNISIEN (C) EN FONCTION DU TEMPS. 127

FIGURE III-8: EVOLUTION DU PH ET DE LA VITESSE DE DISSOLUTION DE Mn ISSUS DU SOL TUNISIEN AVEC LE TEMPS..... 127

FIGURE III-9 : EVOLUTION PH-METRIQUE DE LA DISSOLUTION DES PARTICULES DU NIGER (A), DU CAP-VERT (B) ET DE CHINE (C), EN FONCTION DES CONDITIONS D'IRRADIATION..... 130

FIGURE III-10: EVOLUTION DES VITESSES DE DISSOLUTION DU MANGANESE DANS LE SOL DU NIGER, DU FER DANS LE LOESS DU CAP-VERT ET DU POTASSIUM DANS LE SOL CHINOIS DANS LES CONDITIONS DE REFERENCE. . 132

FIGURE III-11 : VITESSE DE DISSOLUTION DANS L'OBSCURITE ET LA LUMIERE POUR CHACUN DES SOLS DE CHINE, DU CAP-VERT ET DU NIGER 134

FIGURE III-12: AUGMENTATION EN POURCENTAGE, DE LA VITESSE DE DISSOLUTION DU FER ET DU MANGANESE, ENTRE L'EXPERIENCE SANS LUMIERE ET CELLE AVEC LUMIERE..... 136

FIGURE III-13 : SOLUBILITE CINETIQUE DU MANGANESE ET DU FER DANS LES CONDITIONS DE REFERENCE POUR CHACUN DES TROIS SOLS ETUDIES. 139

FIGURE III-14: EVOLUTION DE LA SOLUBILITE DU MANGANESE PRESENT DANS LE SOL CHINOIS DANS LES CONDITIONS D'OBSCURITE ET LUMINEUSE..... 141

FIGURE III-15: EVOLUTION DE LA SOLUBILITE DE Mn ET Fe DES SOLS DU NIGER (EN HAUT) ET DU CAP-VERT (EN BAS) DANS LES CONDITIONS DE REFERENCE ET EN PRESENCE DE LUMIERE. 142

FIGURE III-16: VITESSES DE DISSOLUTION DU Mn DU CAP-VERT (HAUT) ET DU NIGER (BAS) APRES IRRADIATION DU SOL SEC COMPARE A LA DISSOLUTION DE REFERENCE DANS L'OSBCURITE..... 143

FIGURE III-17 : VITESSES DE DISSOLUTION DE Mn ET Fe POUR LES ECHANTILLONS DU NIGER (A GAUCHE) ET DU CAP VERT (A DROITE). LA COURBE EN POINTILLE REPRESENTE L'EXPERIENCE DE REFERENCE DANS L'OBSCURITE ET LA COURBE COLOREE REPRESENTE L'EXPERIENCE AVEC IRRADIATION RETARDEE : LE POINT BLEU SIGNALANT LE DEBUT DE L'IRRADIATION..... 145

FIGURE III-18: VITESSES DE DISSOLUTION DU MN DU CAP-VERT (A) ET DU FER DU NIGER (B) DANS LES DIFFERENTES CONDITIONS D'IRRADIATION.....	147
FIGURE III-19: SOLUBILITE DU MANGANESE PRESENT DANS LE SOL DU CAP-VERT DANS LES DIFFERENTES CONDITIONS D'IRRADIATION: (A) SANS DECALAGE TEMPOREL ET (B) AVEC DECALAGE TEMPOREL DE 15 MINUTES POUR LA COURBE D'IRRADIATION RETARDEE.....	149
FIGURE III-20 : RAPPORT DES VITESSES DE DISSOLUTION DU MANGANESE AVEC ET SANS LUMIERE AU COURS DU TEMPS DANS L'ECHANTILLON DU NIGER	154
FIGURE III-21 : AVANCEMENT DE LA DISSOLUTION DU MANGANESE DU NIGER EN PRESENCE DE LUMIERE ET DANS L'OBSCURITE. LES TEMPS $T_{1,LUM}$ ET $T_{1,OBS}$ SONT LES TEMPS A AVANCEMENT EQUIVALENT \square_1 RESPECTIVEMENT, EN PRESENCE DE LUMIERE ET DANS L'OBSCURITE (POINTILLES ROUGES).....	155
FIGURE III-22 : EVOLUTION DU RAPPORT DES VITESSES DE DISSOLUTION DE MN EN PRESENCE ET EN L'ABSENCE DE LUMIERE (FIGURE A) ET EVOLUTION DE CHACUNE DE CES VITESSES AINSI QUE LEUR DIFFERENCE (FIGURE B) EN FONCTION DE L'AVANCEMENT DE LA DISSOLUTION DE MN.	156
FIGURE III-23 : REPRESENTATION DU LOGARITHME NEPERIEN DE LA VITESSE EN FONCTION DU TEMPS POUR LE MANGANESE NIGERIEN.....	159

CHAPITRE IV

FIGURE IV-1: VITESSE DE DISSOLUTION DU FER CONTENU DANS LE SOL DU NIGER, SOUS IRRADIATION ET AVEC AJOUT DE H_2O_2 A T = 15 MIN.	165
FIGURE IV-2: VITESSE DE DISSOLUTION DU FER CONTENU DANS LE SOL DU NIGER, EN PRESENCE CONTINUE DE H_2O_2 EN FAISANT VARIER L'IRRADIATION.	165
FIGURE IV-3 : COMPARAISON DES VITESSES DE DISSOLUTION DU FER DU NIGER DANS LE CAS DE REFERENCE, EN PRESENCE DE LUMIERE SANS AJOUT DE PEROXYDE ET EN PRESENCE DE PEROXYDE SANS IRRADIATION (POINTS BLEUS FONCES) ET AVEC IRRADIATION (POINTS BLEUS CIEL ENCERCLES EN ROUGE).....	166
FIGURE IV-4 : VITESSES DE DISSOLUTION DU FER DANS LE SOL DU NIGER EN FONCTION DE DIFFERENTS AVANCEMENTS DE REACTION.	167
FIGURE IV-5 : EVOLUTION DU RAPPORT DES CONCENTRATIONS EN FER (II) SUR FER TOTAL DANS L'OBSCURITE ET EN PRESENCE DE LUMIERE SIMULEE PAR UN MODELE CINETIQUE (LOSNO, 1999).	169
FIGURE IV-6 : VITESSE DE DISSOLUTION DU MANGANESE DU SOL DU NIGER SOUS IRRADIATION SANS (PARTIE BLEUE) PUIS EN PRESENCE DE PEROXYDE D'HYDROGENE (PARTIE ROUGE).....	170
FIGURE IV-7: COMPARAISON DES VITESSES DE DISSOLUTION DU MANGANESE DU NIGER DANS LE CAS DE REFERENCE, EN PRESENCE DE LUMIERE SANS AJOUT DE PEROXYDE ET EN PRESENCE DE PEROXYDE SANS IRRADIATION (POINTS BLEUS FONCES) ET AVEC IRRADIATION (POINTS BLEUS CIEL ENCERCLES EN ROUGE).	171
FIGURE IV-8 : COMPARAISON DES VITESSES DE DISSOLUTION DU MANGANESE DU NIGER EN FONCTION DE L'AVANCEMENT DE SA DISSOLUTION ET POUR DIFFERENTES CONDITIONS OPERATOIRES.....	172

Annexes

FIGURE A-1: SCHEMA ILLUSTRANT LA CIRCULATION DES REACTIFS DANS LE SYSTEME D'ANALYSE DE H_2O_2	207
FIGURE A-2: SCHEMA SIMPLIFIE DE L'ANALYSEUR AUTOMATIQUE D' H_2O_2	207

FIGURE A-3: REACTION DE FORMATION DU DIMERE FLUORESCENT.	208
FIGURE A-4: DROITE D'ETALONNAGE, OBTENUE A PARTIR DE L'ANALYSEUR AUTOMATIQUE DE H ₂ O ₂ SUR UNE GAMME DE CONCENTRATIONS ALLANT DE 2.10 ⁻⁷ A 10 ⁻⁵ MOL/L	209

Liste des tableaux

CHAPITRE I

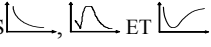
TABLEAU I-1: SIMULATIONS DE LA SOLUBILISATION DES PARTICULES ATMOSPHERIQUES EN LABORATOIRE. (*CORRESPOND AUX EXPERIENCES REALISEES EN SYSTEME OUVERT).	15
TABLEAU I-2: ENSEMBLE DES TRAVAUX MENES PAR COLLECTE D'EAUX ATMOSPHERIQUES	17
TABLEAU I-3: VALEURS DE SOLUBILITE ELEMENTAIRE CALCULEES A PARTIR DE L'ENSEMBLE DES ARTICLES RECENSES CONSIDERANT AUSSI BIEN LES MESURES DE TERRAIN QUE LES EXPERIENCES EN LABORATOIRES. (ADAPTE DE LA THESE DE DESBOEUF, K. 1999)	18
TABLEAU I-4 : RESUME DES EXPERIENCES DE DISSOLUTION MENEES EN PRESENCE D'IRRADIATION SUR DES PHASES PURES (HEMATITE = H ; GOETHITE = G ; LEPIDOCROCITE = L ; MAGHEMITE = M). * SIGNALE LES OXYDES DE MANGANESE.	51
TABLEAU I-5 : RESUME DES EXPERIENCES DE DISSOLUTION MENEES EN PRESENCE D'IRRADIATION SUR DES PHASES COMPLEXES.	57

CHAPITRE II

TABLEAU II-1: PARAMETRES D'ANALYSE EN ICP-AES EN MODE SIMULTANE.	83
TABLEAU II-2 : LIMITES DE DETECTION DE CERTAINS ELEMENTS	86
TABLEAU II-3: ECART RELATIF SUR DIX MESURES DE CONCENTRATIONS ELEMENTAIRES EXPRIME EN %.....	87
TABLEAU II-4: CONCENTRATIONS ELEMENTAIRES CERTIFIEES ET MEASUREES PAR ICP-AES SELON NOS CONDITIONS D'ANALYSE D'UN ECHANTILLON SRLS. L'EXACTITUDE DES RESULTATS OBTENUS PAR ANALYSE EN COMPARAISON DES DONNEES FOURNISSEURS EST DONNEE DANS LA DERNIERE COLONNE DU TABLEAU.	89
TABLEAU II-5: ANALYSES PEDOLOGIQUES CLASSIQUES DES TROIS SOLS UTILISES (ADAPTE DE LA THESE DE S. LAFON). EN ROUGE, LES FRACTIONS GRANULOMETRIQUES CONCERNEES PAR LES EXPERIENCES DE DISSOLUTION.	96
TABLEAU II-6: RESULTATS QUALITATIFS DES ANALYSES MINERALOGIQUES PAR DRX DES FRACTIONS <20 µm DES SOLS DU NIGER, DE TUNISIE, DE CHINE ET DU CAP-VERT. LE NOMBRE DE (+) CORRESPOND AUX INTENSITES RELATIVES DES PICS EVALUEES PAR COMPARAISONS DE LEURS SURFACES (ADAPTE DES THESES DE LAFON 2004 ET DE DESBOEUF, 2001).....	99
TABLEAU II-7: COMPOSITION ELEMENTAIRE DES DIFFERENTS SOLS OBTENUE : (1) PAR DESBOEUF (THESE 2001), (2) DANS LA LITTERATURE ET (3) PAR LAFON (THESE 2004). LES RESULTATS SONT DONNES EN POURCENTAGE D'ELEMENT.	102
TABLEAU II-8: ANALYSES ELEMENTAIRES REALISEES DANS CE TRAVAIL SUR LES QUATRE ECHANTILLONS DE PARTICULES AVEC LA TECHNIQUE DES PERLES.	103
TABLEAU II-9: RESUME DU PROTOCOLE DE LAVAGE DE TOUT LE MATERIEL UTILISE AU COURS DES EXPERIENCES DE DISSOLUTION ET POUR LES ANALYSES. LE DECON® CORRESPOND A DU DECON®90 CONCENTRE (PROLABO) ET LES ACIDES CHLORHYDRIQUES CORRESPONDENT A DU HCL 36% R.P. NORMAPUR™ AR (PROLABO) ET HCL 30% NORMATOM™ ULTRAPUR (PROLABO).....	106

TABLEAU II-10: PRODUITS DE SOLUBILITE DE PRINCIPAUX MINERAUX POUVANT ETRE EN EQUILIBRE AVEC LES IONS DISSOUS DANS UNE EAU PURE (A 25°C) (STUMM & MORGAN, 1996).	107
TABLEAU II-11: PRODUITS DE SOLUBILITE DES PRINCIPAUX SULFATES MINERAUX POUVANT ETRE EN EQUILIBRE AVEC LES IONS DISSOUS DANS UNE EAU CONTENANT DU SO_4^{2-} (A 25°C) (JOHSON, ET AL., 1981; STUMM & MORGAN, 1996).	107
TABLEAU II-12: CONSTANTES DE STABILITE DES COMPLEXES POUVANT SE FORMER EN PHASE AQUEUSE ENTRE LES ELEMENTS DISSOUS ET LES IONS PRESENTS DANS LA SOLUTION ALTERANTE (STUMM & MORGAN, 1996).	108
TABLEAU II-13: CONCENTRATIONS TOTALES D'ELEMENT DISSOUS A L'EQUILIBRE AVEC LES PHASES MINERALES DONNEES POUR DIFFERENTES CONDITIONS D'EXPERIENCES.	109

CHAPITRE III

TABLEAU III-1: LIMITES DE DETECTION EXPERIMENTALES DES ELEMENTS ANALYSES PAR ICP-AES.	114
TABLEAU III-2 : INCERTITUDE LIEE A LA LIMITE DE DETECTION (Δv_{LD}) ET INCERTITUDE RELATIVE DE CHAQUE ELEMENT AU DESSUS DE LA LIMITE DE DETECTION EN DISTINGUANT LE PREMIER POINT DE L'ENSEMBLE DES AUTRES.	117
TABLEAU III-3 : ECART RELATIF EN % ENTRE LES VALEURS DE CONCENTRATIONS DES DIFFERENTS ELEMENTS SE TROUVANT AU DESSUS DES LIMITES DE DETECTION SUR TROIS EXPERIENCES MENEES DANS LES MEMES CONDITIONS.	118
TABLEAU III-4: FACTEURS DE PROPORTIONNALITE ENTRE LES AVANCEMENT OBTENUS DANS LA CONFIGURATION DESBOEUF ET DANS LA CONFIGURATION DE CE TRAVAIL POUR LES ELEMENTS DETECTABLES.	119
TABLEAU III-5 : PHMAX, TEMPS CORRESPONDANT AU PHMAX POUR LES QUATRE SOLS ETUDIES.	122
TABLEAU III-6 : VARIATION MAXIMALE DE PH OBSERVEE POUR CHACUN DES SOLS, ASSOCIEE A LA TENEUR EN CALCIUM ET A LA CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE (METHODE DE METSON).	123
TABLEAU III-7: ALLURE DES COURBES DE DISSOLUTION DES QUATRE TYPES DE PARTICULES EN FONCTION DE L'ELEMENT ETUDIE. LES ICONES  CORRESPONDENT RESPECTIVEMENT AUX ALLURES DE COURBES MONOTONES, EN PSEUDO-CLOCHE ET EN V.	128
TABLEAU III-8: VALEUR DES SOLUBILITES CINETIQUES POUR CHAQUE ELEMENT APRES 90 MINUTES DE DISSOLUTION POUR LES DIFFERENTS SOLS DANS LES CONDITIONS EXPERIMENTALES DE REFERENCE. LE SOL TUNISIEN AINSI QUE LA VALEUR DE Na DANS L'ECHANTILLON DU NIGER NE SONT PAS REPRESENTEES POUR DES RAISONS DE REPRODUCTIBILITE.	138
TABLEAU III-9: VALEUR DES SOLUBILITES CINETIQUES POUR CHAQUE ELEMENT APRES 90 MINUTES DE DISSOLUTION SOUS IRRADIATION POUR LES DIFFERENTS SOLS.	141
TABLEAU III-10: COMPARAISON POUR LE SOL DU NIGER ET LES LOESS DU CAP-VERT DES DIFFERENTES VITESSES DE DISSOLUTION AINSI QUE DES POURCENTAGES D'AUGMENTATION SELON LES CONDITIONS EXPERIMENTALES. LE (A) REPRESENTE LE TEMPS AUQUEL LA VITESSE MAXIMALE DE LA COURBE « IRRADIATION RETARDEE » EST ATTEINTE ; (B) EST LA VITESSE DE DISSOLUTION POUR L'EXPERIENCE DE REFERENCE AU TEMPS (A) ; (C) EST LA VITESSE DE DISSOLUTION POUR L'EXPERIENCE SOUS IRRADIATION CONTINUE AU MEME TEMPS ; (D) EST LA VITESSE DE DISSOLUTION POUR L'EXPERIENCE DE DISSOLUTION IRRADIATION RETARDEE AU MEME TEMPS ; (E) ET (F) SONT LES POURCENTAGES D'AUGMENTATION DES	

VITESSES DE DISSOLUTION RESPECTIVEMENT EN PRESENCE DE LUMIERE CONTINUELLEMENT ET RETARDEE PAR RAPPORT A LA VITESSE DE DISSOLUTION DE L'EXPERIENCE DE REFERENCE.....	147
TABLEAU III-11 : SOLUBILITES MAXIMALES OBTENUES APRES 90 MINUTES DE DISSOLUTION DANS LES DIFFERENTES CONDITIONS D'IRRADIATION POUR LE MANGANESE ET LE FER.	152
TABLEAU III-12 : VALEURS DE X CALCULEES POUR CHAQUE CINETIQUE D'ORDRE 1 ET TOTALES COMPAREES AUX VALEURS DE X TROUVEES EXPERIMENTALEMENT ET A LA QUANTITE TOTALE DE L'ELEMENT X DANS LE SOL DU NIGER POUR UNE DISSOLUTION A PH 4,7. LES VALEURS SONT EXPRIMEES EN MOL.....	160

CHAPITRE IV

TABLEAU IV-1: REACTIONS EN PHASE AQUEUSE. (ADAPTE DE WALCEK ET AL., 1997).....	164
TABLEAU IV-2: CONCENTRATIONS DES DIFFERENTES ESPECES FOURNIES EN ENTREE DU MODELE CINETIQUE....	173
TABLEAU IV-3: VITESSES DE REACTIONS APRES 5 MINUTES FOURNIES PAR LE MODELE. LES CONSTANTES CINETIQUES SONT ISSUES DE WALCEK ET AL., 1997, SAUF * ISSUE DE CE TRAVAIL.	174

Annexes

TABLEAU A-1: COMPOSITIONS DES SOLUTIONS UTILISEES LORS DE L'ANALYSE DE H ₂ O ₂	203
TABLEAU A-2: MASSE DES REACTIFS NECESSAIRES A LA PREPARATION DES SOLUTIONS.....	204

Liste des photographies

CHAPITRE II

PHOTO II-1: DISPOSITIF EXPERIMENTAL AVEC IRRADIATION. □ BOUTEILLE TEFLON 2L. □ SYSTEME DE TUYAUTERIE EN TEFLON. □ POMPE A DEBIT CONSTANT. □ VANNE 3 VOIES. □ POUBELLE. □ AGITATEUR MAGNETIQUE. □ FIBRE OPTIQUE. □ REACTEUR PHOTOCHEMIQUE. □ TUYAUTERIE POST-REACTEUR ET ZONE D'ECHANTILLONNAGE.	65
PHOTO II-2: PHOTOGRAPHIES DES SITES DE PRELEVEMENT DES SOLS : (A) MAOUNA, TUNISIE ; (B) ULAN BUH, CHINE ; (C) BANIZOUMBOU, NIGER ET (D) L'ILE DE SAL, CAP-VERT. ON NOTE, EN PARTICULIER EN (B), LA PRESENCE DE RIDES ENTRE LES BUTTES SABLEUSES QUI MONTRENT QUE CE SITE SUBIT UNE FORTE EROSION EOLIENNE.	93
PHOTO II-3: LIEUX DE PRELEVEMENTS : (A) MISE EN EVIDENCE DE ZONE D'EROSION EOLIENNE PAR LA PRESENCE DE RIDES EN SURFACE DU SOL (NIGER) ET (B) PRELEVEMENTS DE LA COUCHE DE SURFACE D'UN SOL DE CHINE.....	94
PHOTO II-4: PHOTOGRAPHIES AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE DE PARTICULES MINÉRALES DES LOESS DU CAP-VERT, DES AÉROSOLS DU NIGER ET DE CHINE PRÉSENTANT DES FORMES ET DES ÉTATS D'AGRÉGATION VARIÉS : (A) PARTICULE DU CAP-VERT (MEB), (B) AGRÉGAT DE GRANDE TAILLE COMPOSÉ DE NOMBREUX MINÉRAUX DE MINÉRALOGIE TRÈS VARIÉE (MEB), (C) AGRÉGAT DE COMPOSITION HÉTÉROGÈNE (MEB), (D) AGRÉGAT DE KAOLINITE DE GRANDE TAILLE (MEB), (E) KAOLINITE ISOLÉE DE GRANDE TAILLE (MEB), (F) KAOLINITE ISOLÉE DE TRÈS PETITE TAILLE (PLAQUETTES HEXAGONALES) (MET), (G) ILLITE ISOLÉE DE TRÈS PETITE TAILLE (MET), (H) AGRÉGATS DE KAOLINITE DE PETITE TAILLE (MET). ADAPTÉ DE LA THÈSE DE LAFON.....	100
PHOTO II-5 : REALISATION DE PERLES GEOCHIMIQUES. (A) COULEE DU MELANGE ECHANTILLON/FONDANT A 1050°C; (B) ET (C) COUPELLE CHAUFFEE A 900°C ENVIRON, CONTENANT LE MELANGE PRECEDENT; (D) PERLE FINALE OBTENUE APRES REFROIDISSEMENT DU MELANGE.....	104

Annexes

PHOTO A-1: DISPOSITIF DE CIRCULATION DES REACTIFS DANS LE SYSTEME D'ANALYSE DE H ₂ O ₂	206
---	-----

RÉSUMÉ

Dans le domaine de la chimie atmosphérique, peu de données relatent l'impact de la photochimie lors de la dissolution des aérosols dans les gouttes d'eau nuageuse. Pour combler en partie ce manque d'information, ce travail propose, par le biais de simulations expérimentales en laboratoire, d'étudier l'influence de l'irradiation sur les vitesses de dissolution de 9 éléments chimiques (Na, K, Mg, Ca, Sr Mn, Fe, Al, Si) contenus dans 4 types de particules analogues à des aérosols désertiques (particules originaires de Chine, de Tunisie, du Cap-Vert et du Niger). Un réacteur de dissolution permettant de contrôler l'irradiation ainsi que le flux de phase aqueuse a été mis au point puis validé. Les expériences de dissolution ont ensuite été conduites avec deux orientations. Une première partie a eu pour objectif d'étudier l'effet direct de l'irradiation à la surface de la particule: c'est l'effet constaté avec une solution aqueuse la plus inerte photochimiquement possible. La seconde partie concerne les possibles répercussions photochimiques sur une phase aqueuse plus complexe. Dans ce cas, une étude préliminaire avec du peroxyde d'hydrogène a été réalisée.

Concernant l'effet direct ce travail a montré que l'irradiation favorisait en général la dissolution du fer et du manganèse avec un effet d'autant plus important que le métal est peu soluble. La thèse avancée ici pour expliquer cet effet photochimique est la réduction des métaux oxydés en une forme plus soluble sous l'effet de la lumière. Une étude cinétique a par ailleurs montré que l'effet de l'action de l'irradiation ne porte pas sur la réactivité mais sur la quantité de matière potentiellement soluble laissant penser que la lumière ne solubilise pas de nouvelles phases mais rend plus soluble une phase qui l'était peu dans l'obscurité.

L'étude préliminaire menée en présence de H_2O_2 sur le sol du Niger, montre une variation antagoniste de la vitesse de dissolution du fer et du manganèse. Le passage en solution du fer est inhibé alors que dans le même temps la dissolution du manganèse est accentuée. Il semble que H_2O_2 joue alors un rôle d'oxydant vis-à-vis du fer et un rôle de réducteur vis-à-vis du manganèse. Dans les deux cas la lumière accentue les vitesses de dissolution.

Ce travail montre que les effets de la photochimie atmosphérique doivent être pris en compte pour évaluer la composition chimique de la goutte nuageuse et de la pluie qui en découle.

Mots-Clés : Nuages, Dissolution, Solubilité, Photochimie, Cinétique, Fer, Manganèse, H_2O_2 , Radicaux, Particules terrigènes, ICP-AES, pH, Carbonates