

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ PARIS VII

pour obtenir

LE DOCTORAT DE 3^e CYCLE

Spécialité : CHIMIE

Option : CHIMIE DE LA POLLUTION
PHYSIQUE, ENERGETIQUE ET
CHIMIE DE L'ATMOSPHERE

par

Abdallah SEGHAIER

Sujet de la thèse :

« ABONDANCE ET ORIGINE DE QUELQUES MÉTAUX
(Al, Fe, Zn, Cu, Cd, Pb) DANS L'AÉROSOL MARIN
DE LA MÉDITERRANÉE OCCIDENTALE »

Soutenue le 17 Avril 1984 devant la Commission composée de :

MM. G. MOUVIER Président
P. BUAT-MENARD
R. CHESSELET
M. PINTA
R. VIÉ LE SAGE

C.N.R.S - ORSTOM
PARIS 1984

A MES PARENTS

REMERCIEMENTS

A Monsieur le Professeur G.MOUVIER, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de cette thèse. En le remerciant vivement pour les enseignements reçus.

A Monsieur le Professeur R.VIE LE SAGE, qui a bien voulu accepter de participer à ce jury. En le remerciant très sincèrement pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail.

A Monsieur M.PINTA, Directeur de Recherche à l'O.R.S.T.O.M. Je tiens à lui témoigner toute ma gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et ses enseignements qui m'ont permis petit à petit de maîtriser la technique d'analyse par absorption atomique. Sa patience et sa disponibilité m'ont été très précieuses tout au long de mon séjour dans son laboratoire.

A Monsieur R.CHESSOLET, Directeur de Recherche au C.N.R.S., Directeur du PIROCEAN, C.N.R.S., qui m'a proposé ce sujet intéressant et m'a donné le goût de la recherche. Sa largeur de vue, sa passion de la recherche, la confiance dont il a fait preuve à mon égard, son aide continue et inconditionnelle pendant les moments difficiles m'ont permis de progresser et de terminer ce travail. En le remerciant très chaleureusement pour tout ce qu'il a fait pour moi.

A Monsieur P.BUAT-MENARD, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui a bien voulu me prendre en charge pour mener à bien cette étude. Sa clairvoyance, son sens pratique, ses précieux conseils, sa patience m'ont aidé à terminer cette thèse. En l'assurant de ma grande sympathie.

A Monsieur M.MENIF, Chef de Cabinet du Premier Ministre du Gouvernement Tunisien et Secrétaire Général de la Commission Nationale d'Environnement qui a facilité ma participation aux campagnes océanographiques PHYCEMED et ALBORANO en 1981. En le remerciant pour ses constants encouragements.

A Monsieur M.ARNOLD, qui m'a initié aux techniques d'échantillonnage en mer et a mis à ma disposition l'ensemble de ses résultats. J'ai beaucoup apprécié sa collaboration toujours sans faille.

Mes remerciements s'adressent aussi à Madame M.L. RICHARD, Madame AMIOT, Monsieur C. RIANDEY, Monsieur G. GAVINELLI et Monsieur PANSU. En les remerciant pour leurs conseils, leur aide, leur amitié tout au long de mon séjour à Bondy.

Je remercie les officiers et les équipages du N.O. LE SUROÏT (CNEXO) et du N.O. LE CORNIDE DE SAVEDRA (Institut Océanographique Espagnol), pour le concours qu'ils m'ont apporté au cours des campagnes en mer. Je remercie en particulier Monsieur J. ROSS, Directeur de l'Institut Océanographique Espagnol, qui a grandement facilité ma participation à la campagne ALBORANO.

Je voudrais aussi remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont pris part à cette étude, en particulier Monsieur G. DECADT, pour sa collaboration au cours de la campagne ALBORANO et Madame J. BUAT-MENARD qui m'a aidé pour la présentation matérielle de ce travail.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	4
PREMIERE PARTIE : Collection des aérosols marins	7
1-1. Types d'échantillons	8
1-2. Différentes étapes de la collection des échantillons.	9
1-2-1. Sur Whatman 41	9
1-2-2. Sur Impacteur	12
DEUXIEME PARTIE : Méthode d'analyse	15
2-1. Mise en solution	16
2-1-1. Technique de préparation de l'échantillon	16
2-1-2. Solubilisation des particules sur filtre	16
2-1-3. Traitement des blancs.	18
2-2. Principe de l'absorption atomique sans flamme	19
2-3. Appareillage	20
2-4. Protocole expérimental	20
2-5. Recherche des conditions thermiques optimales	23
2-5-1. Généralités	23
2-5-2. Pour le plomb	23
2-5-3. Pour le cadmium	26
2-5-4. Pour le cuivre	27
2-5-5. Pour le zinc	28
2-5-6. Pour l'aluminium	29
2-5-7. Pour le fer	30
2-6. Problèmes liés à l'analyse par absorption atomique des prélèvements atmosphériques	31
2-6-1. Préparation des solutions étalons - Gamme d'étalonnage.	31
2-6-2. Contaminations	31
2-6-3. Ordre de passage des éléments	34
2-6-4. Effet de matrice	35
2-6-5. Absorption non spécifique - correction	36

	Pages
2-7. Effet ZEEMAN	38
2-7-1. Rappel de l'effet Zeeman	38
2-7-2. Principe du spectromètre Zeeman de Erdman et Crün-Siemens	39
2-7-3. Application pratique et avantages du procédé Zeeman	43
2-8. Contrôle des résultats	48
TROISIEME PARTIE : Résultats	50
3-1. Présentation des campagnes.	51
3-2. Concentrations atmosphériques des éléments étudiés.	54
3-2-1. Tableaux de résultats.	54
3-2-2. Concentrations moyennes, variances, écart-type, médiane de chaque élément.	58
3-3. Comparaison des résultats des concentrations atmosphériques obtenus par les deux méthodes d'analyse pour le fer et le zinc.	63
3-3-1. Introduction.	63
3-3-2. Comparaison des résultats.	63
3-3-2-1. Généralités.	63
3-3-2-2. MED-ETNA.	64
3-3-2-3. PHYCEMED.	70
3-3-2-4. ALBORANO.	76
3-4. Résultats normés par rapport au Fe(A.N)	82
3-5. Variations temporelles des concentrations	82
QUATRIEME PARTIE : Origine des métaux en "trace" dans les aérosols marins de la Méditerranée Occidentale.	90
4-1. Introduction.	91
4-2. Calcul des Facteurs d'Enrichissement.	92
4-2-1. Calcul des EFcroûte.	92
4-2-2. Calcul des EFmer.	92
4-3. Mise en évidence de l'Enrichissement du Pb, du Cu et du Cd par rapport à la composante marine.	94
4-4. Mise en évidence de l'Enrichissement du Pb, du Cu et du Cd par rapport à la source continentale détritique.	96
4-4-1. Enrichissement du Pb.	96
4-4-2. Enrichissement du Cu par rapport à la croûte terrestre.	99

	Pages
4-4-3. Enrichissement du Cd par rapport à la croûte terrestre	103
4-5. Répartition granulométrique des particules en suspension dans l'atmosphère marine.	106
4-5-1. Pour l'aluminium.	106
4-5-2. Pour le fer	108
4-5-3. Pour le plomb	110
4-5-4. Pour le cuivre	113
4-5-5. Pour le cadmium	115
4-6. Contributions respectives du volcanisme aérien et des émissions industrielles	119
4-6-1. Contributions volcaniques	119
4-6-2. Contribution anthropogène	120
4-6-3. Confirmation de l'origine anthropogène du plomb	125
4-6-4. Représentativité des résultats obtenus	126
CINQUIEME PARTIE : Conclusion	129
BIBLIOGRAPHIE	135
LISTE DES TABLEAUX	139
LISTE DES FIGURES	141
ANNEXE	143

INTRODUCTION

Depuis une dizaine d'années, un effort important a été fait en géochimie atmosphérique, pour l'étude des apports en métaux aux océans par les retombées atmosphériques. Cet apport éolien approvisionne l'océan en éléments nutritifs et en sédiments. A ces apports d'origine naturelle, viennent s'ajouter ceux dus à l'activité humaine, en particulier les métaux lourds qui sont potentiellement toxiques pour le milieu marin (Buat-Ménard 1983). Pour répondre à ce genre de préoccupation, des programmes internationaux, tant à l'échelle globale (programme SEAREX) qu'à l'échelle des mers régionales (programme MED. POL et PHYCEMED) ont été lancés.

A l'échelle globale, on sait maintenant que les cycles du plomb et de l'étain dans les eaux marines de l'hémisphère nord sont significativement affectés par l'activité humaine (Settle and Patterson, 1982; Byrd and Andrae 1982). En ce qui concerne les mers régionales et les zones précontinentales, il a été démontré, que l'apport atmosphérique peut constituer une source comparable, voire supérieure, à l'apport par les rivières et les effluents sous forme dissoute (R.S. Cambray et al., 1975; H. Dedeurwaerder et al., 1982; Arnold et al., 1982).

Mis à part les résultats préliminaires obtenus pour une région côtière située entre Nice et Marseille (Chesselet et al., 1978) et ceux (Chester et al., 1981) concernant l'aluminium, le fer, le cadmium et le plomb dans quelques échantillons d'aérosols collectés en Méditerranée orientale, aucune étude de ce type n'a été jusqu'à ces dernières années, entreprise pour la Méditerranée.

La Méditerranée est un bassin semi-fermé et, à l'opposé de la situation qui règne en océan ouvert, fortement soumise à des perturbations dans son environnement atmosphérique. Ces perturbations sont essentiellement la forte activité anthropogène provenant principalement des pays bordant le bassin occidental (en particulier au nord), le volcanisme important en activité permanente sur ce bassin, l'influence des apports de poussières en provenance des grandes régions désertiques sahariennes. En raison de la proximité de ces

différentes sources, les effets de la retombée atmosphérique sur le cycle des métaux en Méditerranée doivent s'y faire sentir avec plus d'intensité qu'en océan ouvert.

C'est dans ce contexte, que notre équipe du Centre des Faibles Radioactivités a entrepris d'analyser la retombée atmosphérique des aérosols d'origine naturelle et anthropogène au-dessus de la Méditerranée occidentale. Ce programme porte sur les points suivants :

- 1° L'étude du transport et de la retombée sèche des aérosols atmosphériques, principalement des éléments métalliques;
- 2° L'identification et la quantification des sources possibles des éléments présents dans l'atmosphère méditerranéenne ;
- 3° L'estimation du rôle de la retombée atmosphérique sur le cycle des métaux lourds en Méditerranée. Cette étude a porté principalement sur la composition chimique de l'aérosol au-dessus de la Méditerranée déterminée par deux techniques d'analyse.

- L'activation neutronique non destructive (A.N) qui a permis l'analyse des éléments, à savoir : Al, As, Au, Cr, Cd, Na, Fe, Hg, Sb, Sc, Se, Th, Zn (Arnold, 1984). Cette méthode ne permet pas de déterminer certains éléments tels que : Pb, Cd et Cu dont on pense à la lumière de la littérature, qu'ils peuvent avoir une origine anthropogène dans l'atmosphère. Ces métaux sont de plus réputés toxiques pour le milieu marin.

- Pour déterminer ces éléments, on a fait appel à une deuxième technique d'analyse : "l'absorption atomique sans flamme"(A.A). C'est à ce problème que je me suis attaqué dans le présent travail, qui constitue la suite des travaux précédemment entrepris par le C.F.R. et l'Office de la Recherche Scientifique et Technique des Pays d'Outre-mer (O.R.S.T.O.M.), (Baron 1977; Benard 1979). Outre ces éléments, je me suis attaché à mesurer l'aluminium, le fer, et le zinc: l'aluminium, car c'est un élément de référence de la composante continentale détritique (aérosols produits par l'érosion éolienne des sols). Le fer et le zinc parce qu'ils sont également mesurés par A.N, ce qui permet une intercalibration entre les deux méthodes de mesure. En raison des très basses concentrations de ces métaux dans l'atmosphère marine (0,1 à 100ng/m³) et des problèmes qui en découlent, notamment ceux posés par les risques de contaminations, un soin tout particulier a été apporté pour la collection

et l'analyse des échantillons.

Nous exposerons dans la première partie de ce travail les techniques de prélèvements des aérosols marins ainsi que les précautions prises pour la préparation et la conservation des échantillons. Nous étudierons en deuxième partie la mise au point de la technique d'analyse. Nous décrirons pour chaque élément les conditions optimales d'analyse que nous avons choisies. Nous aborderons ensuite les problèmes spécifiques liés à cette méthode : effets de matrice, correction des absorptions non spécifiques. En ce qui concerne le cadmium nous avons également entrepris d'analyser cet élément grâce à une nouvelle méthode, la spectrométrie d'absorption atomique utilisant l'effet Zeeman pour la correction des absorptions non spécifiques.

Le présent travail porte sur trois campagnes de prélèvement qui donnent à notre avis une bonne image spatiale de la Méditerranée occidentale par la différence de leur situation géographique et par le nombre d'échantillons prélevés. J'ai participé moi-même à deux d'entre-elles. Après avoir détaillé ces campagnes, nous discuterons en troisième partie les résultats de nos analyses en les comparant à ceux obtenus par A.N. Nous identifierons l'origine de ces métaux à la lumière de critères géochimiques et des données météorologiques. Ces dernières ont été obtenues grâce à une collaboration avec D.Martin (EERM, Magny-les-Hameaux) qui a permis pour chaque prélèvement de reconstituer les trajectoires antérieures des masses d'air dans lesquelles ont été collectés les aérosols, (Arnold et al., 1982). Enfin, en nous basant sur une méthode de calcul indirecte de l'intensité des retombées atmosphériques (P.Buat-Ménard, 1979; M.Arnold 1984), nous proposerons une première estimation de l'apport annuel par l'atmosphère des métaux étudiés ici, à la Méditerranée Occidentale.

PREMIERE PARTIE

COLLECTION DES AEROSOLS MARINS

1-1. TYPES D'ECHANTILLONS

Les échantillons que nous avons collectés sont de deux types :

- Aérosols collectés par filtration d'air pendant une durée moyenne de 15 heures pour un volume moyen de 200 m³ sur des filtres Whatman 41 (W41) de diamètre 7 cm. Les échantillons prélevés ont servi à la mesure des concentrations totales des éléments. Ces filtres ont été choisis pour leur bonne efficacité de collection (Buat-Ménard, 1979). Ils sont couramment utilisés dans ce type d'échantillonnage en France et à l'étranger.

- Aérosols collectés par différentes classes de tailles. Des prélèvements de grands volumes, environ 2000 m³, ont été effectués sur des impacteurs à cascade de type Sierra. A noter que les surfaces de collection sont en papier filtre W41 également. Ce type de prélèvement permet de connaître les distributions des concentrations des éléments en fonction de la taille des particules. Cette information est extrêmement précieuse si l'on veut séparer la fraction la plus fine, inférieure à 1 µm, où se trouve en général, et de façon prédominante, la composante anthropogène des aérosols (Duce et al., 1976; Buat-Ménard, 1983).

En raison des basses concentrations auxquelles on peut s'attendre, un soin très particulier a été apporté à la préparation de ces filtres avant l'échantillonnage. Bien que ces filtres soient en fibres de cellulose présentant de faibles teneurs en impuretés métalliques (Buat-Ménard, 1979), ils ont été systématiquement prélavés dans un équi-mélange d'acide nitrique 1 N et chlorhydrique 1 N suprapur pendant 48 h environ et rincés plusieurs fois, jusqu'à neutralisation complète de l'acide, dans de l'eau bi-désionisée filtrée. Ce pré-lavage permet d'abaisser d'un facteur 2 à 40, suivant les éléments, les teneurs moyennes en impuretés de ces filtres, tout en réduisant la variabilité de ces teneurs, sans toutefois altérer d'une manière sensible leur efficacité de collection (Wallace et al., 1977).

Cette opération s'effectue au laboratoire et chaque échantillon est emballé dans un sachet en polyéthylène qui est ensuite scellé à chaud et numéroté.

1-2. DIFFERENTES ETAPES DE LA COLLECTION DES ECHANTILLONS

1-2-1. Sur Whatman 41

A bord du navire, pendant toutes nos campagnes et juste avant l'échantillonnage, le filtre est retiré du sachet dans une hotte à flux laminaire d'air dépoussiéré avec des pinces en plastique préalablement nettoyées avec l'alcool éthylique, puis monté dans un porte filtre (figure 1) en lucoflex constitué de deux parties coniques assemblées l'une contre l'autre. Une grille en nylon sert de support au filtre, un joint en caoutchouc synthétique assurant l'étanchéité. Tout cet ensemble qui constitue le porte filtre est nettoyé à l'eau bidistillée et à l'alcool puis séché dans la hotte avant de monter le filtre. Une fois le filtre monté sur son porte filtre, l'ensemble est alors emballé dans un sachet en polyéthylène pour l'amener à l'avant du navire où il sera déballé à la dernière minute pour être monté dans un emplacement conçu à cet effet à l'aide de tendeurs élastiques rigides sur une plateforme en lucoflex, fixée au sommet de l'échelle. L'ensemble est protégé par un couvercle démontable. Cette échelle est placée à l'avant du navire pour éviter les contaminations éventuelles dues au bateau (peinture, fumée). Elle peut se rabattre facilement pour enlever ou mettre le porte-filtre (fig. 2).

Durant l'échantillonnage, le porte-filtre se trouve à 3m au dessus de la proue à environ huit mètres au dessus de la surface de la mer et à quelques mètres à l'avant du navire. Ceci permet d'échantillonner avec une grande probabilité en dehors de la zone de turbulence d'air créée par le mouvement du navire (P.Buat-Ménard 1979) (fig.3). L'échelle est recouverte de ruban adhésif plastique pour éviter au maximum les sources de contaminations dues à la corrosion. Le porte-filtre est relié à une pompe aspirante volumétrique du type Dolby par 20 mètres de tuyau flexible en vinyl armé à

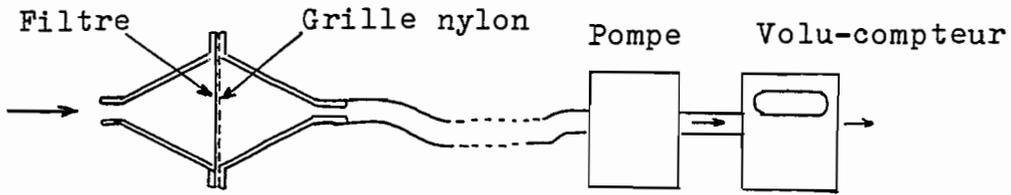


Figure 1.

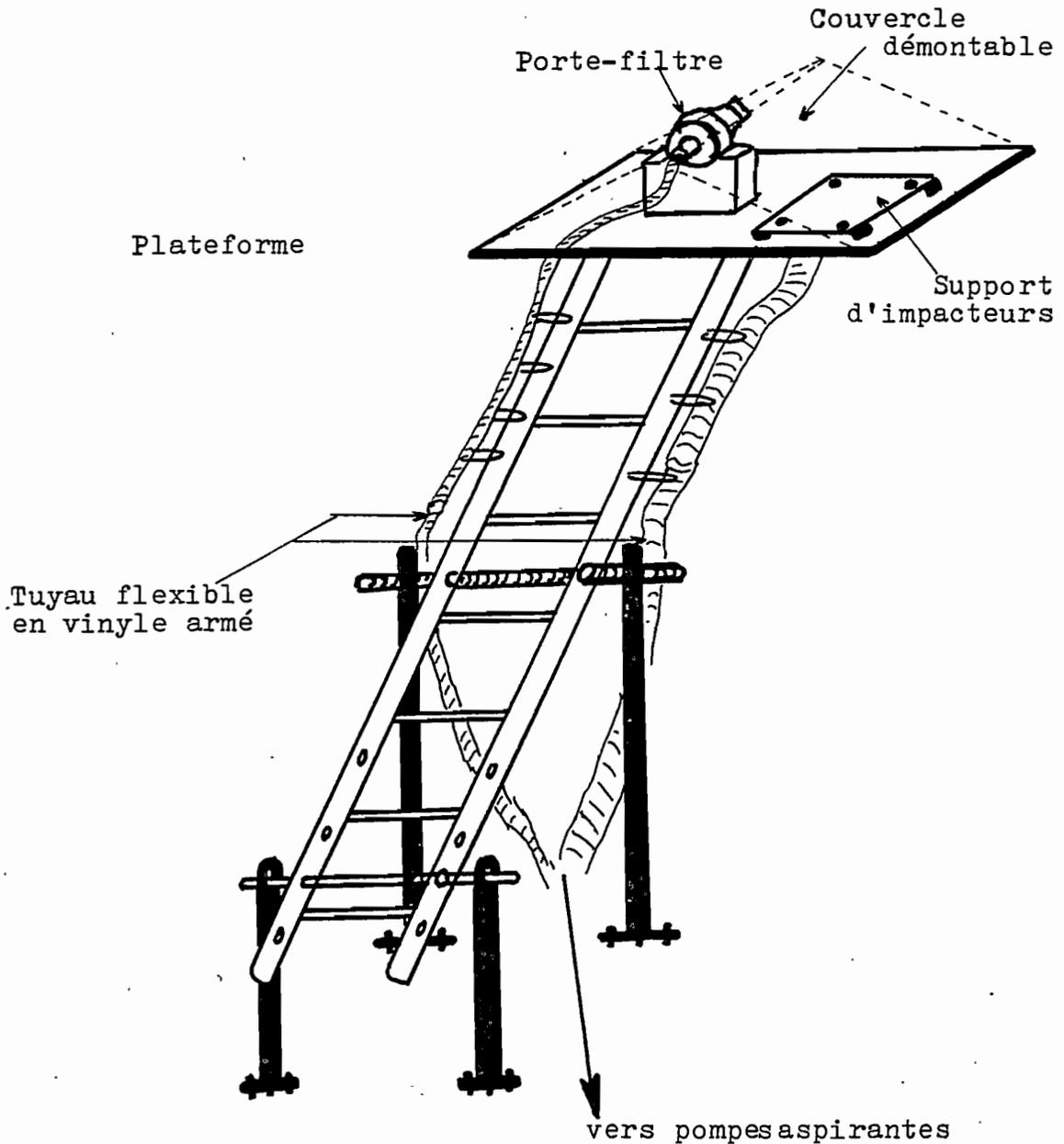


Figure 2. Echelle servant de support pour l'ensemble du système d'échantillonnage.

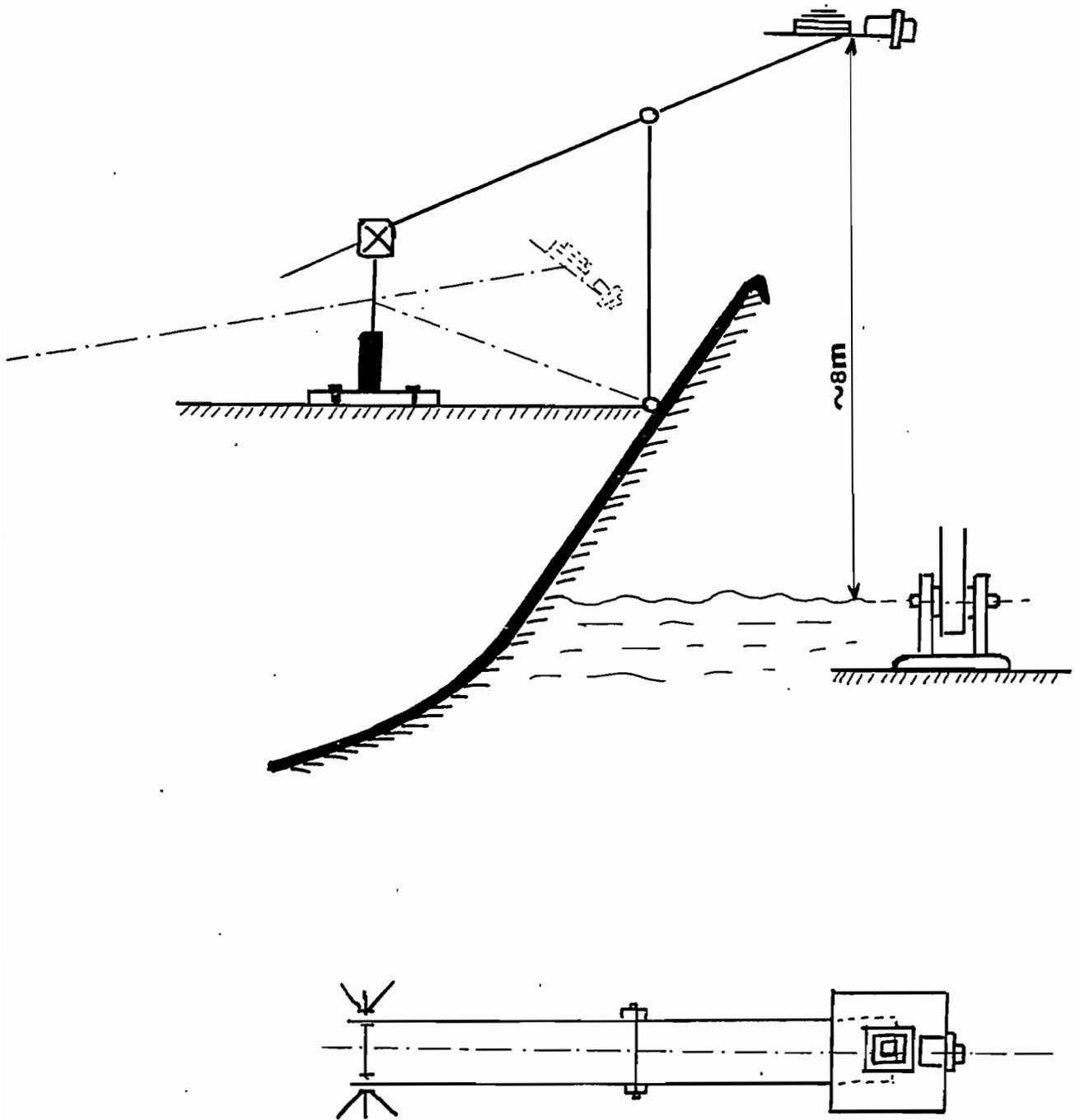


Figure 3. Position de l'échelle par rapport au navire océanographique.

bord du N.O. le Suroît (campagne MED-ETNA et PHYCEMED) et par 10 mètres du même tuyau lors de la campagne ALBORANO à bord du N.O le Cornide de Savedra.

Le débit nominal de cette pompe est de $12 \text{ m}^3/\text{h}$. Un volucompteur du type Gallus branché à l'échappement de la pompe permet de connaître exactement le volume d'air échantillonné. L'alimentation du moteur électrique qui entraîne la pompe est reliée à une girouette à contact. Cette girouette, placée à l'endroit le plus haut du navire pour être au libre vent, permet de n'échantillonner que sous certains secteurs de vent. Nous l'avons réglée de manière à interrompre les prélèvements dès que l'angle entre la direction du vent et l'axe de la route du navire est supérieure à 80° (fig.4). Ce système nous a permis d'échantillonner même en station, lorsque la vitesse du vent était supérieure à 3m/s .

A la fin de l'échantillonnage, le porte-filtre est démonté dans le laboratoire du bord sous la hotte avec les mêmes précautions qu'au montage. Le filtre enlevé est ensuite plié en quatre, face collectante à l'intérieur, avant d'être placé dans une boîte de Petri en plastique préalablement nettoyée.

1-2-2. Sur Impacteur

Nous avons utilisé l'impacteur Sierra à grand volume, modèle, 235. Il comprend six étages d'impaction en aluminium. Chaque étage est percé de 10 fentes parallèles à l'exception du premier qui n'en a que neuf. Ces fentes ont toutes la même dimension. La largeur des fentes diminue à mesure que l'on avance vers le dernier étage.

On dispose sur chacun des cinq premiers étages un filtre découpé en W41 de dimensions extérieures $12 \times 15 \text{ cm}$, adapté au dispositif de collection. Les dimensions du dernier filtre sont $20 \times 25 \text{ cm}$. Selon le fabricant, pour un débit de $68 \text{ m}^3/\text{h}$ et à 25°C sous une pression de 760 mm de Hg, cet appareil permet de séparer les particules en 6 classes de taille dont les diamètres aérodynamiques équivalents donnés pour des sphères de densité $1\text{g}/\text{cm}^3$, sont présentés dans le tableau suivant :

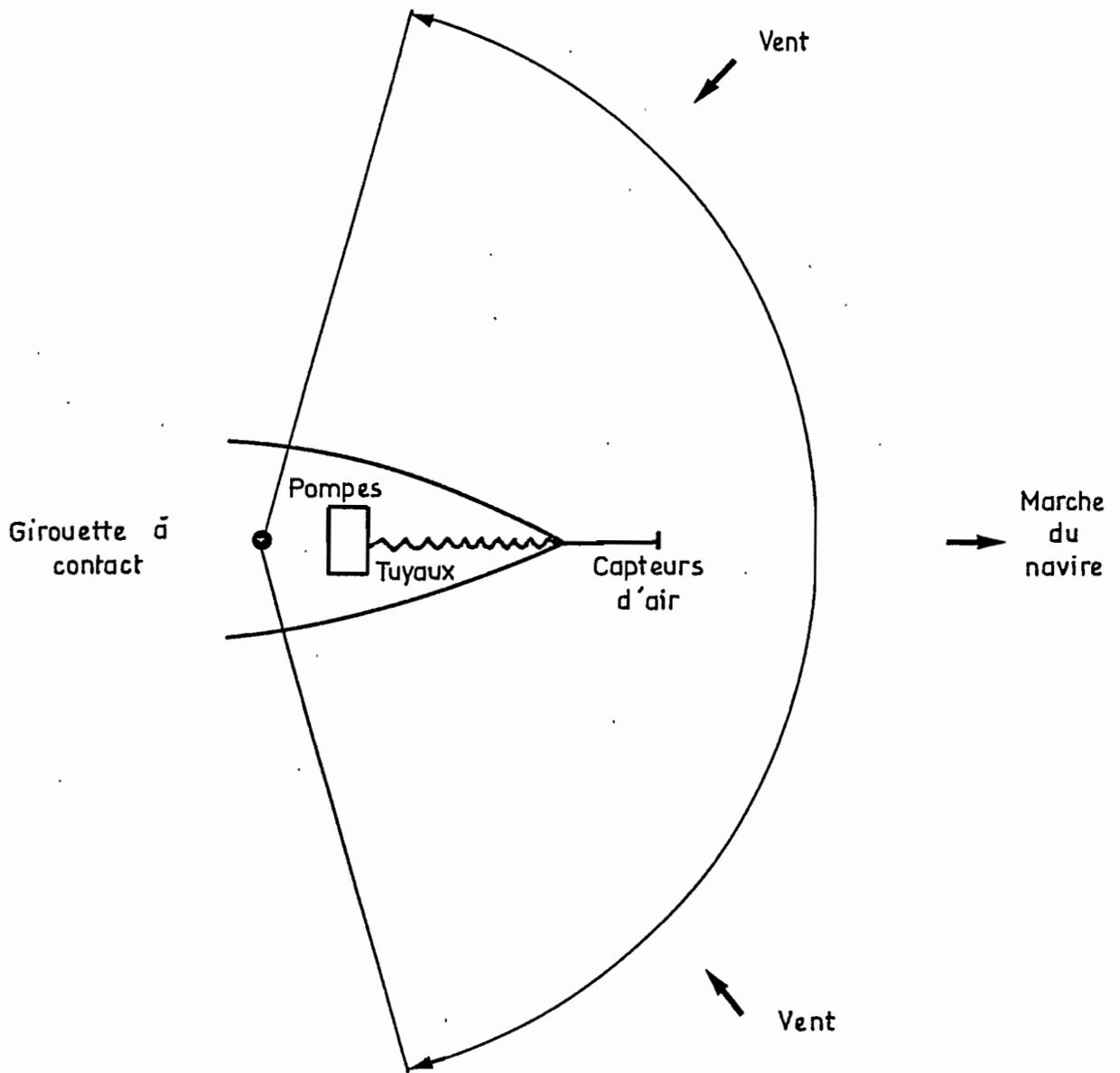


Figure 4. Secteur de vent autorisé pour l'échantillonnage dans l'atmosphère

Etage	Particules dont le diamètre est :
1	$\geq 7,2 \mu\text{m}$
2	$\geq 3,0 \mu\text{m}$
3	$\geq 1,5 \mu\text{m}$
4	$\geq 0,95 \mu\text{m}$
5	$\geq 0,49 \mu\text{m}$
6	$< 0,49 \mu\text{m}$

Les valeurs données dans ce tableau pourraient être légèrement différentes : en effet dans l'atmosphère marine les différents types d'aérosols présents peuvent avoir des formes non sphériques et des densités différentes de 1. Il est cependant établi que ce type d'appareil permet de séparer convenablement la fraction "grosses particules" supérieures à $2 \mu\text{m}$ (sels marins, poussières des sols) de la fraction ultra-fine.

L'échantillonnage sur impacteur a été entouré des mêmes précautions que pour l'échantillonnage sur filtres totaux.

Il est à noter que lors de la campagne MED-ETNA 80 on a procédé à des prélèvements simultanés de même durée sur les deux types d'échantillonnage. Par contre pendant la campagne PHYCEMED 81 et ALBORANO 81, le prélèvement sur impacteur est plus long (2 à 3 cycles sur W41) pour améliorer les limites de détection des impacteurs.

DEUXIEME PARTIE

METHODE D'ANALYSE

2-1. MISE EN SOLUTION

2-1-1. Technique de préparation de l'échantillon

Comme chaque échantillon doit être analysé à la fois par les deux méthodes d'analyse, à savoir l'absorption atomique sans flamme et l'activation neutronique non destructive, on est amené à découper l'échantillon. En effet : un demi-filtre est destiné à l'analyse par activation neutronique, un quart de filtre pour l'absorption atomique, le dernier quart restant est stocké au laboratoire pour d'éventuels contrôles.

Le découpage des filtres constitue une opération importante dans cette phase de la préparation de l'échantillon avant analyse. En effet, le filtre doit être manipulé dans son sachet puis retiré avec des pinces en plastique préalablement nettoyées à l'alcool dans une hotte à flux laminaire d'air dépoussiéré. Le filtre est découpé à l'aide d'un scalpel propre. Il est ensuite remis avec précautions dans sa boîte de Pétri.

2-1-2. Solubilisation des particules sur filtres

L'analyse par absorption atomique nécessite la mise en solution de l'échantillon. Notre objectif est d'extraire la totalité des métaux recueillis sur le filtre. Etant donné les faibles quantités de matière se trouvant sur le filtre, Baron (1977) a mis au point une méthode d'attaque qui autorise une prise d'essai très faible. Nous avons utilisé cette méthode "attaque à la bombe" au cours de nos analyses en apportant quelques améliorations non pas sur le plan analytique proprement dit, mais surtout sur les précautions supplémentaires à prendre pour diminuer les contaminations. La première opération consiste à s'assurer que le filtre est bien mis à plat au fond d'une bombe en teflon possédant un couvercle à vis hermétique qui permet d'améliorer l'extraction des éléments à des températures raisonnables. Ces bombes sont préalablement nettoyées et contrôlées pour s'assurer que les effets de mémoire sont inexistants en particulier pour les éléments les plus contaminants. Le protocole expérimental se résume ainsi :

- On ajoute un mélange de quantités égales de HCl et HNO₃ à 50%

suprapur en s'assurant que les acides recouvrent entièrement le filtre.

- On laisse en contact toute une nuit, bombe bien fermée.
- On agite aux ultra-sons pendant 10 à 30 mn.
- On place les bombes fermées dans un bain-marie à 60-80°. On vérifie souvent le niveau de l'eau et après une journée on refait une agitation aux ultra-sons pendant 15 mn.
- On remplace les bombes au bain-marie pendant une journée encore.
- On les retire et on les laisse refroidir puis on les ouvre sous la hotte à flux laminaire et on les dispose sur une plaque chauffante.
- On procède à l'évaporation tout en vérifiant que la température à l'intérieur n'excède pas 100 °C.
- Les échantillons sont amenés à sec. La durée de cette opération est fonction des volumes utilisés. Au cours de cette opération, on doit s'assurer de la bonne marche de la ventilation.
- On reprend le résidu sec par un volume approprié de HNO_3 à 1% et on ferme les bombes.
- On agite aux ultra-sons pendant 15 mn
- On passe ensuite les bombes dans la centrifugeuse en prenant toutes les précautions pour les équilibrer avec de la mousse.
- Enfin l'échantillon est prêt à analyser.

Cette méthode permet d'extraire plus de 95% de cd, Cu, Pb et Zn. Elle est insuffisante pour l'aluminium et le fer. Pour ces deux éléments la solubilisation se fait en deux temps : la première attaque, qui est la même pour les autres métaux. Après le dosage de tous les éléments y compris le fer et l'aluminium, on vide le contenu de la bombe en prenant soin de ne pas enlever le filtre. On réattaque le filtre par acide chlorhydrique suprapur à 50% (2 à 6 ml selon le filtre) et l'on procède aux mêmes opérations que pour la première attaque. On reprend le résidu sec après évaporation par de l'acide nitrique à 1%. En effet, l'attaque par l'acide chlorhydrique permet de mieux solubiliser le fer et l'aluminium, mais il est nécessaire de reprendre le résidu par l'acide nitrique car les nitrates de fer et d'aluminium sont plus stables au four.

Bien entendu le calcul de la concentration totale du fer et de l'aluminium se fait en ajoutant les valeurs trouvées de la première attaque à celle de la deuxième.

Remarques : 1° Le volume d'acide peut être variable selon les dimensions du filtre et la concentration des éléments (entre 2 et 10 ml).

2° Lorsqu'une grande quantité de filtres est présente dans la bombe avec un volume d'acide approprié, il est préférable après l'attaque au bain-marie de faire une centrifugation pour plaquer au fond de la bombe les morceaux de filtre. Le prélèvement de la solution lors du dosage par absorption atomique est plus aisé et il n'y a pas de morceau de filtre dans la prise d'essai.

2-1-3. Traitement des blancs.

Pour nos analyses on a disposé de trois sortes de blancs :
1° Blanc réactif : c'est la solution obtenue en n'utilisant pour l'attaque, que les réactifs nécessaires.

2° Blanc filtre vierge : c'est la solution obtenue en attaquant dans les mêmes conditions que les échantillons un filtre vierge retiré du paquet afin de déterminer son degré d'impureté en éléments trace.

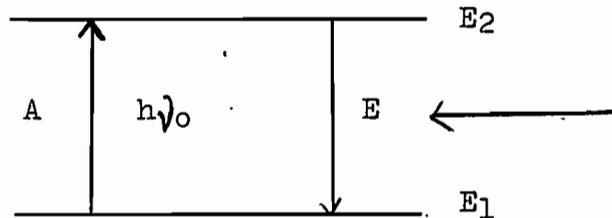
3° Blanc filtre de bord : c'est une solution obtenue en attaquant un filtre qui a subi avant et pendant la campagne, les mêmes manipulations que les échantillons, à l'exception du prélèvement proprement dit.

Ceci nous a permis d'évaluer les contaminations introduites par les réactifs, la teneur en impuretés des filtres vierges ainsi que les contaminations durant l'échantillonnage. Les tableaux de résultats qui seront présentés plus loin tiennent compte des corrections de blanc, celles-ci ne représentant en général que quelques pour cent de la quantité totale présente sur l'échantillon.

2-2. PRINCIPE DE L'ABSORPTION ATOMIQUE SANS FLAMME

La spectrométrie d'absorption atomique tient son origine d'une propriété fondamentale de la matière : "Un atome ne peut absorber que les radiations qu'il est capable d'émettre", dit Kirchhoff pour la première fois en 1859. En effet un atome peut être excité par apport d'une énergie extérieure sous une forme quelconque. Un ou plusieurs électrons peuvent ainsi passer à des niveaux d'énergie minimum en libérant leur énergie excédentaire sous la forme d'un rayonnement caractéristique de l'élément. Inversement, un élément dispersé à l'état de vapeur atomique peut absorber le rayonnement caractéristique identique à celui qu'il émet lorsqu'il est soumis à une excitation énergétique : les électrons sont alors amenés à un niveau d'énergie supérieur.

$$E_1 = E_i \quad \begin{array}{l} \text{absorption} \\ \text{émission} \end{array} \quad E_2 = E_1 + h\nu_0$$



Dans le cas d'absorption, l'atome absorbe un quantum d'énergie : $h\nu_0 = E_2 - E_1$
 h est la constante de Planck, ν_0 la fréquence de la radiation qui est caractéristique de l'élément.

Donc, le principe d'absorption atomique n'est autre que cette faculté d'absorption d'énergie apportée par des photons de longueur d'onde bien déterminée.

En spectrométrie d'absorption atomique, un faisceau de lumière monochromatique d'intensité I_0 traverse un nuage d'atomes neutre formé à partir de l'échantillon à analyser. Ce rayon est émis par une lampe à décharge dont la cathode est un cylindre creux, conçue pour émettre des radiations particulièrement fines caractéristiques du gaz contenu dans le cylindre.

Soit I_0 l'intensité de la radiation caractéristique incidente, I l'intensité du faisceau transmis, l'absorbance $A = \text{Log} \frac{I_0}{I}$ est proportionnelle au nombre d'atomes présents dans le faisceau, donc dans l'échantillon. La sensibilité du dosage est donc fonction de la production d'atomes neutres présents dans l'échantillon et dépend de l'analyseur et des conditions thermiques d'atomisation. La concentration d'un échantillon est obtenue en comparant son signal d'absorption au signal d'absorption donné par une solution étalon.

2-3. APPAREILLAGES UTILISES

Toutes les analyses ont été effectuées à l'Office de Recherche Scientifique et Technique des Pays d'Outre-Mer (O.R.S.T.O.M.) à Bondy au service de Spectrométrie sous la direction de M. Pinta. Pour nos analyses, nous avons utilisé les fours Perkin-Elmer, type HGA 72 et un modèle plus récent, programmable, le HGA 500. Ces types de four en graphite, permettent une montée de température allant de 0°C à 2700°C par un passage de courant électrique (effet Joule). Ils sont équipés de la correction de fond d'absorption non spécifique (arc au deutérium). Ce chauffage est programmable de manière à pouvoir sécher, calciner puis atomiser l'échantillon dans les conditions de température et de temps variables. (Voir schéma du principe - fig. 5)

2-4. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Le protocole expérimental est semblable à celui développé par Baron (1977) et Benard (1979). La détermination du volume optimum de microéchantillonnage (5, 10, 20, 50 μl) et la répétabilité de la manière d'introduction de l'échantillon dans le four à l'aide d'une micro-pipette constituent les premières difficultés.

Pour nos analyses le volume adapté était de 10 μl , $\pm 0,05$, car des tests de représentativité de la prise d'essai ont montré qu'en dessous de 10 μl le prélèvement n'est pas toujours fiable;

Spectrométrie d'Absorption Atomique. Electrothermique

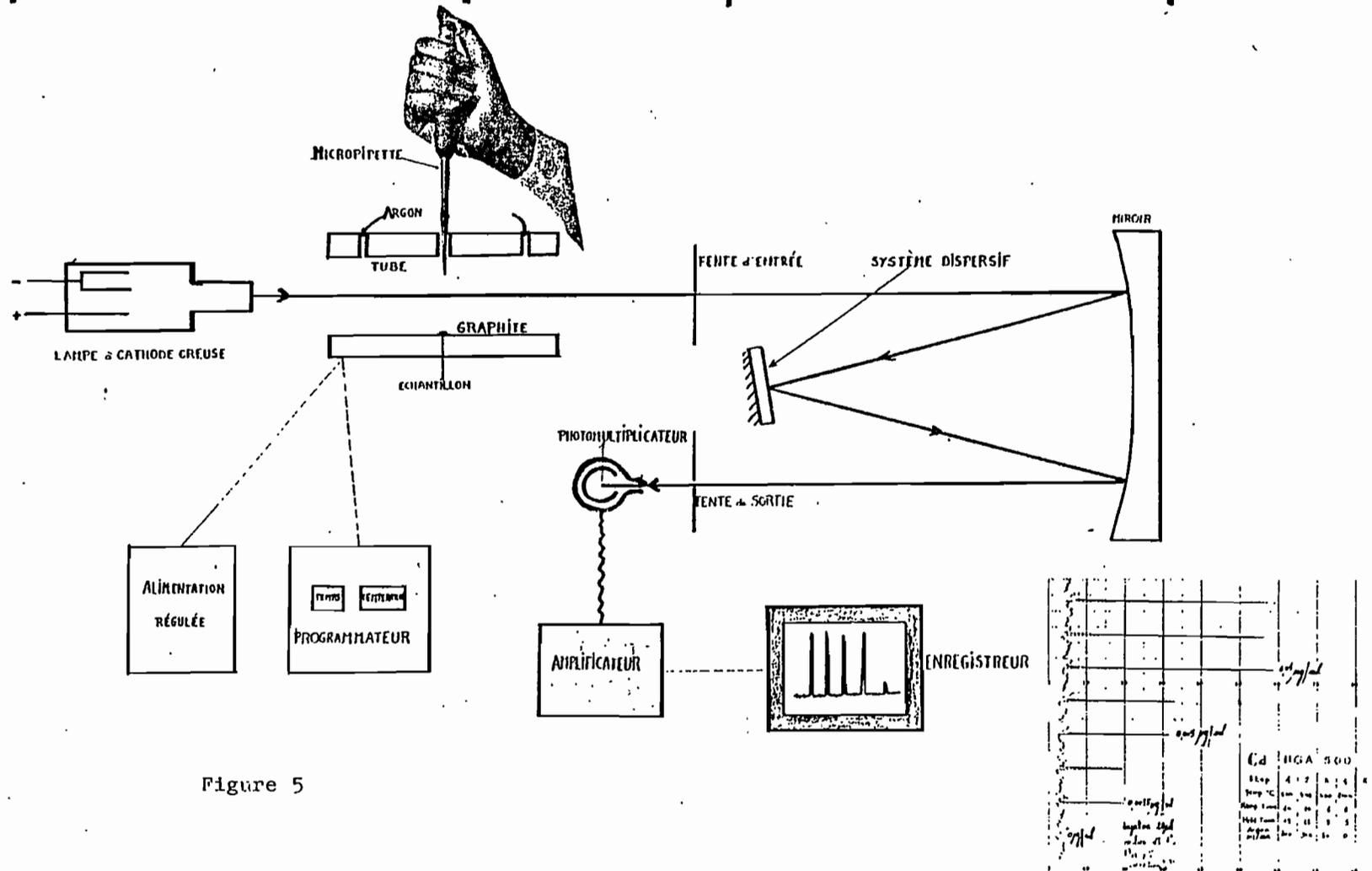


Figure 5

Au dessus de 20 μ l, la goutte introduite dans le four a tendance à diffuser à l'intérieur du tube de graphite et l'absorption risque d'être sous-estimée et moins reproductible.

L'analyse est faite dans une atmosphère inerte d'argon pour éviter la formation d'oxydes et les combustions à des températures élevées. On peut distinguer plusieurs étapes, ou cycles de chauffage programmés en temps et en température :

Premier cycle : le séchage. Il permet d'éliminer le solvant et de le déshydrater à une température voisine de 100 °C. Cette évaporation ne doit pas être rapide, elle doit être totale, pour que la reproductibilité soit correcte.

Deuxième cycle : la décomposition ou calcination. Grâce à une montée de température en atmosphère inerte, la matière dans laquelle se trouve l'élément est simplifiée au maximum ou détruite complètement.

Troisième cycle : l'atomisation. Elle est également obtenue par une montée de température suffisamment rapide pour que l'élément à doser et ses composés soient volatilisés en atomes neutres qui absorbent le faisceau cathodique. Cette absorbance est mesurée par un signal qui est enregistré par un pic. Par convention on admet que les enregistrements sont reproductibles lorsque la variabilité ne dépasse pas 15%. (Baron 1977).

Quatrième cycle : le nettoyage et le refroidissement.

- Un nettoyage thermique à une température plus élevée que celle de l'atomisation fait disparaître les résidus qui pourraient subsister. Il n'est pas obligatoire pour toutes les matrices ; il est indispensable pour les éléments réfractaires.

- Le refroidissement dure de 25 à 40". Il est en fonction de la température appliquée au cycle précédent.

2-5. RECHERCHE DES CONDITIONS THERMIQUES OPTIMALES

2-5-1. Généralités

La température maximale de décomposition ainsi que la température optimale d'atomisation sont fonction des températures de fusion et d'ébullition du composé formé lors de l'atomisation de l'élément à doser.

Pour déterminer les conditions thermiques c'est à dire le programme thermique pour chaque élément, on fait appel à l'examen des courbes de variation de l'absorbance en fonction des températures de décomposition et d'atomisation (fig. 6).

Pour cela on procède à l'analyse de 10 μ l de solution étalon dans un milieu nitrique à 1 % pour chaque élément. Ces doubles courbes ont été obtenues selon une méthode déjà utilisée par Gaillot (1974), Pinta (1975), Baron (1977), et Benard (1979) de la façon suivante :

La température d'atomisation étant fixée arbitrairement au delà du point d'ébullition de l'élément en question, nous faisons varier régulièrement la température de décomposition par intervalles de 50 °C en mesurant à chaque fois l'absorbance. A la dernière valeur pour laquelle la diminution de l'absorbance n'a pas été encore observée correspond la température de décomposition optimale. Au-delà de cette valeur il y aura perte de l'élément par volatilisation. Pour la température optimale d'atomisation, il suffit de procéder de façon analogue en fixant la température de décomposition déjà retenue. La valeur optimale d'atomisation est obtenue lorsque le palier d'atomisation est atteint.

2-5-2. Pour le plomb.

Le dosage du plomb dans une matrice nitrique est difficile; en effet, l'instabilité du nitrate de plomb peut provoquer une perte de plomb lors de l'atomisation. Sa température de fusion étant faible (327 °C) elle ne permet pas d'éliminer thermiquement la totalité de la matrice. Pour ne pas perdre une partie de l'élément, on forme un sel de plomb (phosphate de plomb) qui a une température de fusion plus élevée (1014 °C) en ajoutant dans le four 10 μ l d'acide phosphorique à 0,1 % à chaque introduction.

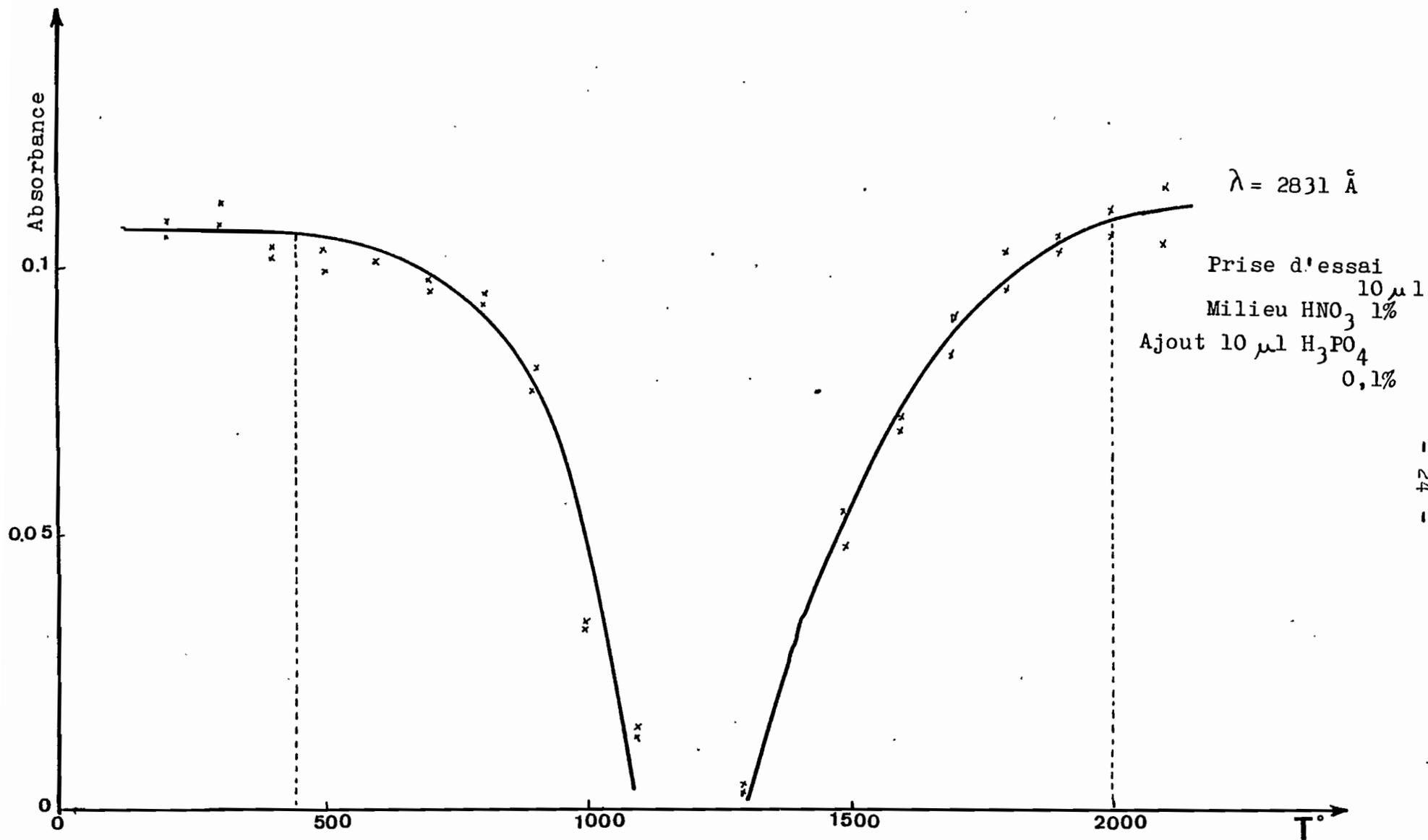


Figure 6. Détermination des températures optimales de décomposition et d'atomisation du plomb. Cette courbe est tracée point par point en effectuant une montée de température de 100° en 100°C .

Le programme retenu sur le HGA 500 est le suivant :

Cycle	Température en °C	Temps de montée en s	Temps de stabilisation en s	Argon ml/mn
1	100	10	30	300
2	600	10	30	300
3	1 800	10	5	0

On peut mettre au cours du troisième cycle un débit d'argon de 50 ml/mn, aucune différence notable n'est enregistrée.

On peut aussi travailler avec une montée très rapide en température appelée dans le langage technique "Max Power" sans que la sensibilité soit modifiée. Dans ces conditions il faut s'attendre à ce que la répétabilité soit moins bonne. Pour le dosage du plomb au four HGA 72 le programme thermique retenu pour l'ensemble de nos analyses est le suivant :

Cycle	Température	Temps en s
1	100	30
2	450	60
3	2 000	5
4	2 600	5

Le dosage du plomb se fait en supprimant le gaz de balayage (gaz stop) car l'analyse sans gaz de balayage du plomb a pour effet, comme pour le cadmium, (voir plus loin) de provoquer une exaltation du signal d'un facteur 3, donc d'augmenter la sensibilité et la limite de détection. En effet ce gaz, qui par sa présence évite la formation d'oxydes et les combustions à des hautes températures, permet aussi de rénover le revêtement pyrolytique. Des débits élevés permettent d'évacuer rapidement les produits pyrolysés de la matrice (eau, cendre, molécules diverses).

De faibles débits conduisent parfois à des dépôts sur les fenêtres. Un programme adéquat élimine graduellement et efficacement la matrice, ce qui évite de sérieux problèmes avec les fenêtres du four.

2-5-3. Pour le cadmium

Le cadmium peut être analysé sur les deux modèles de four. Pour une meilleure sensibilité et une limite de détection plus basse, il est cependant préférable de travailler sur le HGA 500 avec le programme suivant :

Cycle	Température en °C	Temps de montée en s	Temps de stabilisation en s	Argon ml/mn
1	100	10	25	300
2	500	5	30	300
3	1 900	1	5	0

Pour une meilleure conservation du four on peut travailler pendant les trois cycles avec un débit d'argon de 50 ml/mn. La sensibilité sera moins bonne mais demeure excellente. Au cours du cycle "atomisation" on peut utiliser la montée très rapide en température, "Max Power", mais la répétabilité sera moins bonne. Dans le cas d'échantillons de fortes teneurs on peut utiliser le HGA 72, mais pour améliorer les résultats on doit :

- 1°) Ajouter avec l'échantillon de l'acide phosphorique qui doit former avec le cadmium un composé thermiquement plus stable, du type phosphate de cadmium. Son utilisation in situ permet, à la température de décomposition, d'améliorer la reproductibilité. En effet, le point de fusion relativement bas du nitrate de cadmium rend ce composé instable dans le four en graphite (Benard 1979).
- 2°) Supprimer le gaz de balayage pendant le cycle d'atomisation; on provoque ainsi une exaltation du signal d'un facteur 3 qui aura pour effet d'augmenter la limite de détection ainsi que la sensibilité.

Le programme thermique utilisé est le suivant :

Cycle	Température en °C	Temps en s
1	100	30
2	400	60
3	1 900	5
4	2 600	5

Il est nécessaire de rincer abondamment les embouts des pipettes à l'acide nitrique avant utilisation. En effet, les embouts neufs peuvent être contaminants et risquent de libérer du cadmium. Pour ces raisons, il est recommandé d'utiliser les embouts usagés et de commencer à doser les échantillons les plus faibles en concentration (blanc filtre, blanc réactif, bas de gamme étalon).

2-5-4 Pour le cuivre

Comme pour les autres métaux, le dosage du cuivre peut se faire dans les deux fours.

Pour le HGA 500 le programme retenu est le suivant :

Cycle	Température en °C	Temps de montée en s	Temps de stabilisation en s	Argon ml/mn
1	100	10	20	1
2	800	10	20	5
3	2 000	10	5	0

Il est à noter qu'aucune précaution supplémentaire n'est à prendre pour le dosage du cuivre que pour les autres éléments.

Pour le four HGA 72, le programme thermique retenu est le suivant :

Cycle	Température en °C	Temps en s
1	100	30
2	800	40
3	2 000	6
4	2 600	5

L'emploi du gaz de balayage "gaz stop" est facultatif pour le cuivre puisque la sensibilité et la répétabilité ne dépendent pas de son utilisation.

2-5-5 Pour le zinc

Le zinc est un élément difficile à doser en raison des nombreux risques de contamination, par exemple les embouts de micro-pipette mal nettoyés, l'air ambiant, etc.. On évoquera plus loin ces problèmes.

Le zinc n'a été dosé, pour nos échantillons, que sur le four HGA 72 en utilisant le programme suivant :

Cycle	Température en °C	Temps en s
1	100	30
2	500	60
3	2 000	5
4	2 600	5

La sensibilité est excellente, et l'utilisation de l'atmosphère inerte d'argon "gaz stop" est inutile. Il arrive parfois que la température du troisième cycle "atomisation" soit trop élevée et qu'un phénomène d'éblouissement du photomultiplicateur par les parois du four puisse se produire.

Dans ce cas on est amené à diminuer la température d'atomisation de 50 °C à 100 °C, malheureusement cette opération s'accompagne d'une diminution de la sensibilité.

Pour le zinc, il est préférable d'utiliser les pipettes en verre préalablement bien nettoyées au lieu de la "Pip-Dil". Au cas où cette dernière serait utilisée on doit prendre soin de rincer abondamment ses embouts.

2-5-6 Pour l'aluminium

L'aluminium a été analysé sur les deux types de four :

Pour le HGA 500, le programme thermique retenu est le suivant :

Cycle	Température en °C	Temps de montée en s	Temps de stabilisation en s	Argon ml/mn
1	100	10	20	1
2	1 000	10	20	5
3	2 700	1	5	0

Un quatrième cycle "nettoyage" est parfois nécessaire surtout lorsque l'échantillon précédent présente de fortes concentrations. Pour le deuxième four, à savoir le HGA 72, le programme retenu sans utilisation du gaz de balayage est le suivant :

Cycle	Température en °C	Temps en s
1	100	20
2	1 100	45
3	2 600	5
4	0	30

2-5-7 Pour le fer

Le fer aussi a été analysé en utilisant les deux types de four. Pour le HGA 500 le programme thermique retenu est le suivant:

Cycle	Température en °C	Temps de montée en s	Temps de stabilisation en s	Argon ml/mn
1	100	10	20	300
2	800	10	20	300
3	2 700	1	5	0 ou 50

Pour augmenter la durée de vie du four, il est conseillé d'utiliser un débit d'argon de 50 ml/mn durant le troisième cycle du programme. Pour le four HGA 72, le programme sans utilisation du "gaz stop" est le suivant :

Cycle	Température en °C	Temps en s
1	100	20
2	900	45
3	2 500	5
4	0	30

Il est à noter que pour le fer et l'aluminium, ces programmes restent inchangés pour les analyses de ces éléments lors de la première et la deuxième attaque.

2-6. PROBLEMES LIES A L'ANALYSE PAR ABSORPTION ATOMIQUE DES PRELEVEMENTS ATMOSPHERIQUES

2-6-1. Préparation de solutions étalons Gamme d'étalonnage.

Un point capital en spectrométrie d'absorption atomique est l'étalonnage. En tenant compte du milieu étudié, de la gamme utile des dosages, des interactions, de la sensibilité, on est amené à utiliser une solution ayant la même concentration acide que les solutions d'analyse. Pour ce travail on a utilisé des solutions simples; c'est à dire ne contenant que l'élément à doser et l'acide convenable. Pour sa préparation on est obligé d'utiliser des réactifs suprapurs. On doit veiller aussi à la pureté des composés utilisés en particulier pour les contaminants de base du milieu.

Dans le tableau 1 figurent les composés utilisés pour la préparation des solutions de base d'étalonnage. Les quantités indiquées ont été utilisées pour la préparation de solutions mères à 1 000 $\mu\text{g/l}$. Nous indiquons aussi dans ce tableau la gamme d'étalonnage utilisée (fig.7).

2-6-2. Contaminations.

La principale source d'erreur, lors de la mise en solution de l'échantillon et son analyse, notamment au niveau des nanogrammes ou des picogrammes, est la contamination. Les contaminations sont en général causées par :

-La verrerie : l'absorption atomique sans flamme nécessite une verrerie qui lui doit être exclusivement réservée. Elle doit être spécialement nettoyée : trempage d'une journée dans une solution d'acide nitrique à 20 % suivi de 3 à 5 rinçages à l'eau bi-permutée. Il faut éviter l'emploi de verrerie rodée, de bouchons caoutchouc (utiliser de préférence ceux en "versilic" ou en résines similaires).

Les cônes neufs des micropipettes doivent être rincés plusieurs fois avec la solution à analyser. Dans le cas du cadmium, il faut rincer les embouts plusieurs fois avec de

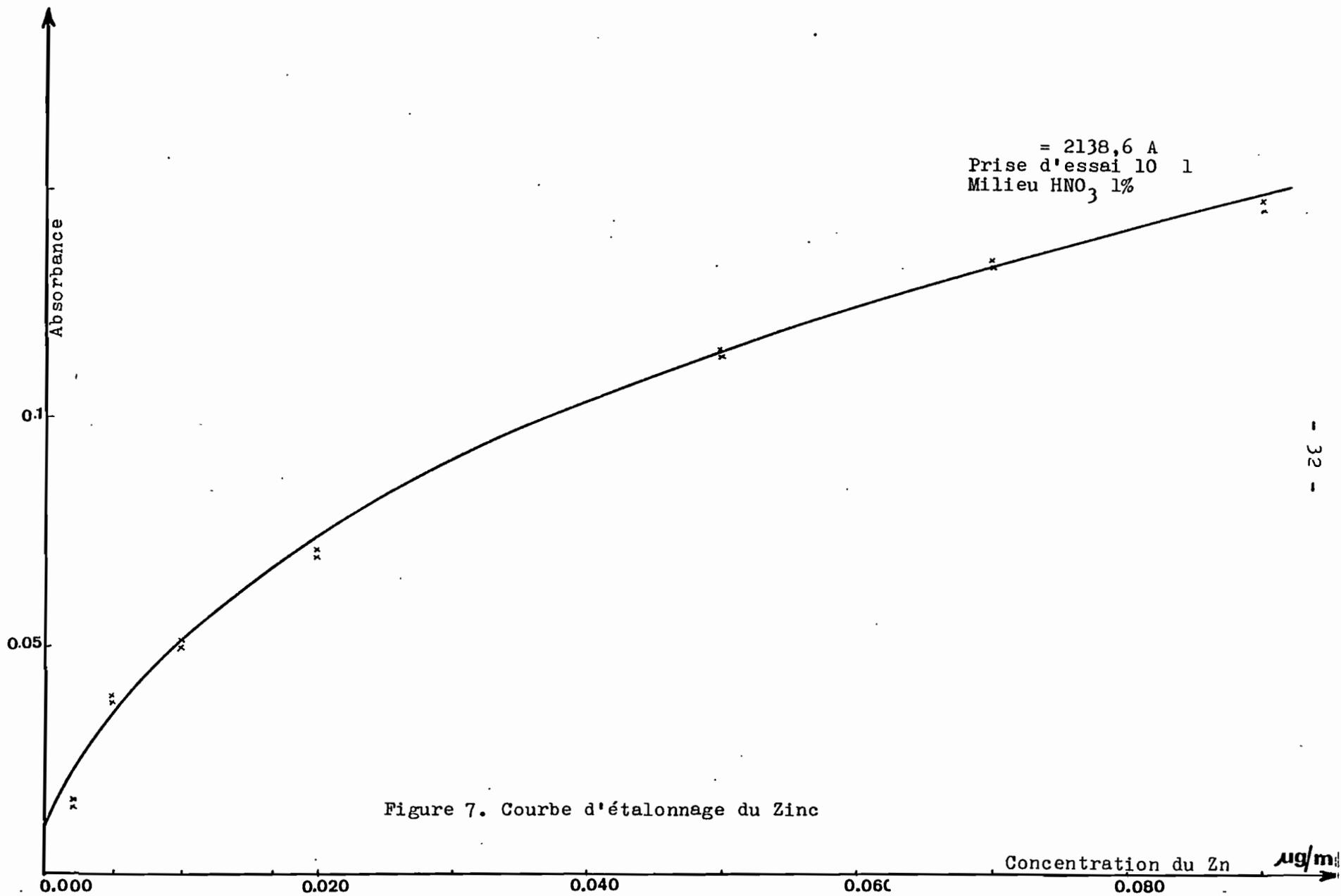


Figure 7. Courbe d'étalonnage du Zinc

TABLEAU 1.

ELEMENTS	COMPOSES
Plomb	1,28g acétate de plomb + H ₂ O biéchangée q.s.p. 1000 ml Gamme : 0,00 - 0,02 - 0,05 - 0,07 - 0,10 µg/ml
Cadmium	1,63 g de chlorure de cadmium CdCl ₂ + H ₂ O biéchangée q.s.p. 1000 ml Gamme : 0,000-0,002 - 0,005 - 0,007 - 0,010 µg/ml
Cuivre	1g de Cu + HCl concentré 2,55 ml + 10 ml + H ₂ O 110 volumes 5 ml + H ₂ O ² biéchangée q.s.p. 1000 ml Gamme : 0,00 - 0,02 - 0,05 - 0,07 - 0,1 µg/ml
Zinc	1g de Zn métal + HCl concentré 2,5 ml + 1 ml + H ₂ O biéchangée q.s.p. 1000 ml Gamme : 0,000-0,002 - 0,005 - 0,007 - 0,010 µg/ml
Aluminium	14,30g de Al ₂ (SO ₄) ₃ , 18 H ₂ O + H ₂ O biéchangée q.s.p. 1000 ml Gamme : 0,0 - 0,2 - 0,5 - 0,7 - 1,0 µg/ml
Fer	1g de fer métal + HCl concentré 2,5 ml + H ₂ O ₂ 110 volumes 5 ml + H ₂ O biéchangée q.s.p. 1000 ml Gamme : 0,0 - 0,2 - 0,5 - 0,7 - 1,0 µg/ml

l'acide nitrique dilué à 10 ou 20 % puis avec la solution à analyser. Dans ce cas, il est même recommandé de conserver le même cône pour toute une série d'analyses. Pour le zinc, il est conseillé, surtout dans le cas de faibles concentrations de rincer abondamment les embouts neufs avec de l'acide nitrique à 10 ou 20 % avant de prélever l'échantillon dans la bombe. Pendant l'introduction de l'échantillon dans le four, il est plus prudent d'éviter le contact entre la pointe de la micropipette et les parois du four.

- L'environnement : les opérations doivent se dérouler sous hotte dépoussiérée ou dans une salle dépoussiérée, en légère surpression; cette pièce appelée "salle blanche" est exclusivement réservée à l'absorption atomique. La hotte ou la salle doivent être "classe 100" c'est à dire qu'elles ne doivent contenir que des poussières inférieures à $0,5 \mu\text{m}$ (3,5 particules par litre d'air filtré).

- Réactifs : eau bipermutée ou eau "Milli-Q"

- Pour tous les autres réactifs, en particulier les acides, nous avons utilisé la qualité "Suprapur". Les attaques, la gamme, les dilutions doivent être préparées avec les mêmes réactifs, provenant des mêmes flacons. L'absorption atomique étant une méthode comparative, les mesures (échantillons-étalons) doivent être faites à partir de milieux comparables.

2-6-3. Ordre de passage des éléments

Le dosage du zinc doit être fait en priorité, en effet les contaminations possibles par les embouts de pipette, l'atmosphère, les manipulations, rendent difficile l'analyse de cet élément.

L'autre élément sujet à de nombreuses contaminations est le cadmium; pour cela, il est préférable de l'analyser en second. Il est conseillé pour le reste des éléments de respecter l'ordre de passage suivant : plomb, cuivre, fer et aluminium.

2-6-4. Effet de matrice

Avant d'effectuer une analyse, il est donc indispensable d'étudier les effets des éléments contenus dans l'échantillon ainsi que ceux apportés par leur prétraitement chimique.

- Influence des acides : les aérosols marins recueillis sur filtre sont solubilisés dans des acides en vue de leur dosage. Ces acides pourraient avoir une influence sur l'absorbance au moment de l'analyse. Les essais et les recherches entrepris par Pinta et Rianday (1974), ensuite par Baron (1977) et Benard (1979) à l'O.R.S.T.O.M. n'ont démontré aucun effet significatif pour des solutions de zinc, de cadmium, de cuivre, de fer et d'aluminium en milieu chlorhydrique et nitrique.

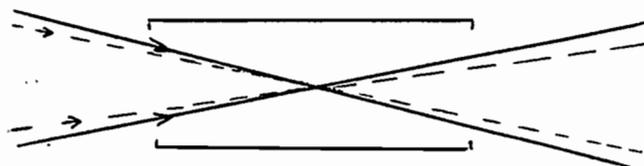
L'utilisation de l'acide phosphorique en particulier pour le dosage des éléments volatils, permet comme on l'a mentionné précédemment, de former des sels dont la température de fusion est supérieure à celle de l'élément correspondant. Ceci permet l'éliminer thermiquement presque la totalité de la matrice, dont la présence pendant l'atomisation risquerait d'être à l'origine de certaines interférences.

- Influence du milieu : les éléments se trouvant dans la matrice risqueraient de provoquer d'importantes variations de l'absorbance. Pour le cas du cadmium par exemple, une dépression du signal est observée dès que la concentration de l'élément interférent dépasse $100\mu\text{g/ml}$ dans le cas de l'aluminium et $1\mu\text{g/ml}$ dans le cas du fer (Benard, 1979). Caillot (1974) a montré qu'un choix judicieux des températures de décomposition et d'atomisation permet également de rendre négligeables ces perturbations. D'autres influences du milieu sont dues à la nature de l'élément à analyser, aux différentes réactions chimiques, aux ionisations et aux interactions moléculaires qui ont lieu en phase condensée où elles conduisent à la formation de composés difficilement dissociables.

2-6-5. Absorptions non spécifiques - Correction.

L'absorption des atomes neutres de l'élément à doser est appelée absorption spécifique. L'absorption provoquée le long du trajet optique par tout composé formé au moment de l'atomisation autre que celui de l'élément à analyser est une absorption non spécifique. D'autres absorptions non spécifiques sont dues aux phénomènes de réémission ou d'absorption sur le trajet optique. En effet le rayonnement propre du four sature parfois le photomultiplicateur et fausse ainsi la mesure. Pour obtenir une mesure significative et juste de l'élément à mesurer en absorption atomique, il faut donc que l'absorption mesurée soit spécifique de l'élément à doser. Toutes les sources évoquées des absorptions parasites (non spécifiques) doivent être corrigées, voire supprimées.

Depuis plusieurs années, on corrige convenablement cette erreur introduite par les absorptions non spécifiques en utilisant une lampe à émission continue (lampe à hydrogène ou au deutérium). A l'O.R.S.T.O.M., et pour nos analyses on a adjoint un correcteur de fond au spectrophomètre. Il est composé d'une lampe au deutérium qui émet un fond continu de 190 à 325 nm. La méthode de correction est basée sur la comparaison des absorptions mesurées en employant alternativement cette lampe et une lampe à cathode creuse de l'élément à analyser. Pour cela, il faut que la focalisation du fond continu et celle du rayonnement cathodique coïncident avec des énergies équivalentes au centre du four, chose qui n'est pas évidente à réaliser.



Cette méthode de correction n'est utilisable que si le rapport de l'intensité de l'absorption non spécifique à celle de l'absorption spécifique n'est pas trop important.

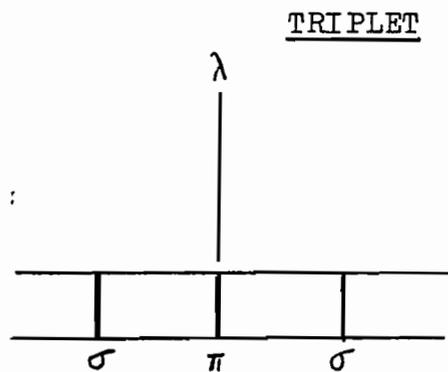
Pour certains éléments, en particulier pour ceux qui sont moins volatils que la matrice, on peut réduire une grande partie de celle-ci par une montée de température lors du séchage et de la calcination : ceci diminue les causes des absorptions non spécifiques.

TABLEAU 2.

EFFET ZEEMAN "NORMAL"

NORMAL ZEEMAN EFFECT.

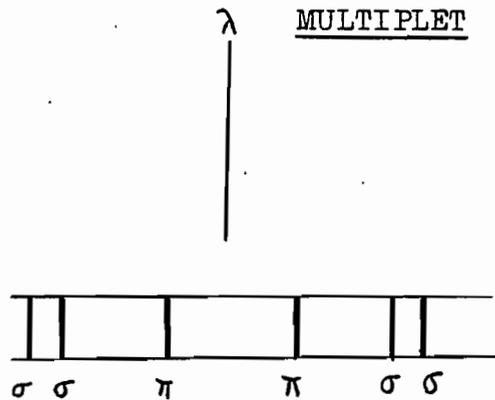
Ba	553,6 nm
Cd	228,8 nm
Pb	283,3 nm
	217,0 nm
Zn	213,8 nm



EFFET ZEEMAN "ANORMAL"

ANOMALOUS ZEEMAN EFFECT.

As	193,7 nm
Bi	223,1 nm
Cu	324,8 nm
Mn	279,5 nm
Se	196,0 nm
Hg	435,8 nm
Na	589,9 nm



Pour vérifier lors des dosages, l'absence des absorptions non spécifiques, on utilise trois méthodes mises au point par Pinta et Riandey (1974), à savoir :

- mesure à la longueur d'onde non absorbable de l'élément,
- mesure de la densité optique uniquement sur la lampe au deutérium,
- mesure à la longueur d'onde de l'élément d'un blanc avec une matrice synthétique.

Ce type de correction n'est cependant pas entièrement satisfaisant (Pinta et al., 1982). Aussi de nombreux travaux ont conduit récemment à envisager l'exploitation de l'effet Zeeman comme moyen de correction des absorptions non spécifiques en spectrométrie d'absorption atomique. Nous avons essayé pour la première fois au cours de ce travail cette méthode pour le cadmium.

2-7. EFFET ZEEMAN

2-7-1 Rappel de l'effet Zeeman

L'effet Zeeman est la décomposition des raies spectrales que l'on observe lorsqu'une source lumineuse est placée dans un champ magnétique. Les raies d'absorption (ou d'émission) du spectre sont "divisées" en multiplets répartis symétriquement par rapport à la fréquence de la raie pour laquelle le champ magnétique est nul. Ce champ peut être mis en évidence à partir d'une source lumineuse placée dans l'entrefer d'un aimant ou d'un électro-aimant bien conçu pour permettre l'observation parallèlement aux lignes de force du champ magnétique.

- a) Si le champ est nul ($H = 0$), on observe la raie de longueur d'onde λ .
- b) Si l'on fait l'observation dans la direction du champ magnétique, on observe alors un doublet dont les composantes sont polarisées circulairement à la place de la raie primitive λ qui disparaît.
- c) Si on fait l'observation dans la direction perpendiculaire à celle du champ magnétique on observe un triplet composé d'une raie centrale appelée π de longueur d'onde λ qui transporte les

vibrations parallèles à la direction du champ et de deux raies symétriques σ et σ' de longueur d'onde $\lambda - \Delta\lambda$ et $\lambda + \Delta\lambda$ et qui transportent les vibrations perpendiculaires à la direction du champ.

L'absorption spécifique, c'est à dire celle due à l'élément dosé, ne se produit que sur la composante centrale π tandis que les absorptions non spécifiques ou parasites interviennent à la fois sur σ et σ' . La direction d'observation perpendiculaire à celle du champ magnétique est la seule retenue pour l'exploitation de l'effet Zeeman au profit de l'analyse par absorption atomique. (fig.8).

Dans le cas où l'on obtient un triplet symétrique, le phénomène est appelé généralement effet Zeeman "normal". Dans le cas où l'on obtient des multiplets, plus difficiles à interpréter, le phénomène est appelé effet Zeeman "anormal" (tableau 2).

2-7-2. Principe du spectromètre Zeeman de Erdmann et Grün-Siemens (fig.9 et 10)

1) Source d'émission : c'est une lampe à vapeur métallique à décharge entre électrodes. L'aimant permanent qui crée le champ magnétique au centre duquel est placé la décharge, est disposé de manière à ce que ce champ magnétique soit perpendiculaire à l'axe optique. Il a pour rôle : a) de décomposer la raie d'analyse en un triplet ou un multiplet,

b) de polariser linéairement les composantes π dans une direction perpendiculaire au champ σ et dans une direction parallèle au champ.

2) Le changeur de phase : c'est un quartz piézoélectrique, oscillant à la fréquence de 80 Hz. Il a pour but de faire tourner à cette fréquence les plans de polarisation π et σ .

3) Le générateur d'atomes : c'est un four en graphite à chauffage programmable en trois cycles. L'échantillon doit être disposé dans une coupelle en graphite. L'utilisation de l'argon pour le balayage et le principe du refroidissement sont comparables à ceux utilisés dans le cas d'un four en absorption atomique classique.

4) L'analyseur : il est composé d'un ensemble de lames minces en quartz, placées obliquement par rapport à l'axe optique, sous

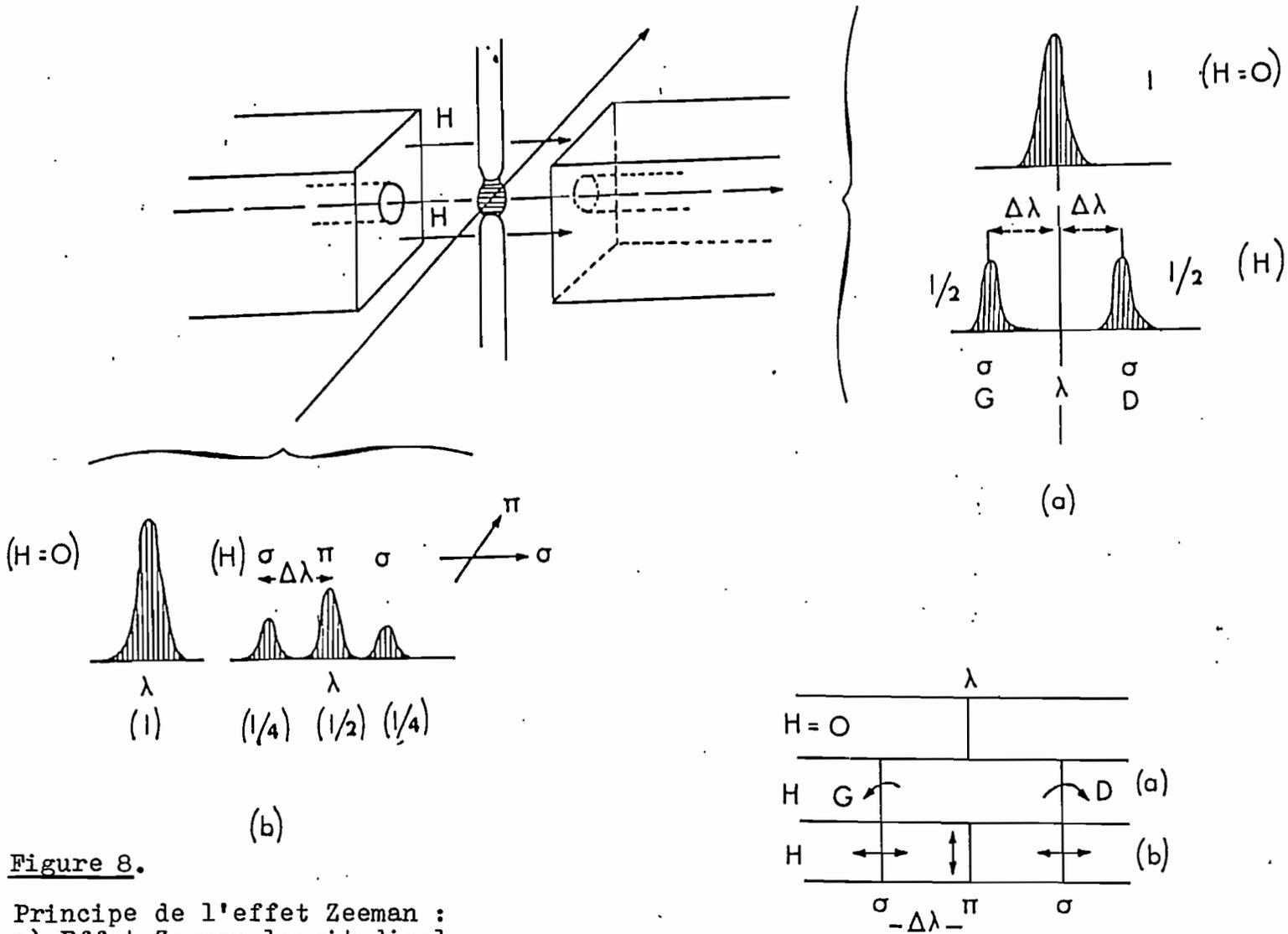


Figure 8.

Principe de l'effet Zeeman :
 a) Effet Zeeman longitudinal
 b) Effet Zeeman transversal

SCHEMA D'UN SPECTROMETRE "ZEEMAN"
A EFFET ZEEMAN TRANSVERSAL ET DIRECT
(ERDMANN ET GRUN)

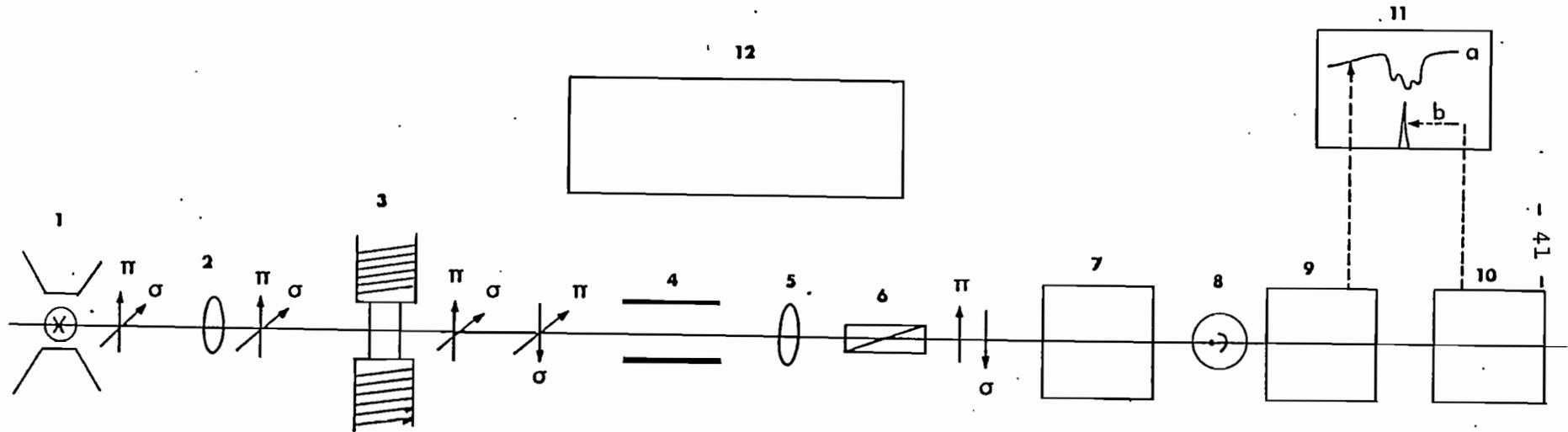


Figure 9.

- 1. Source et champ magnétique
- 2. Lentille
- 3. Chargeur de phase
- 4. Source d'atomisation
- 5. Lentille
- 6. Polariseur
- 7. Monocromateur

- 8. Photomultiplicateur
- 9. Amplificateur logarithmique
- 10. Amplificateur Lock-in
- 11. Recepteur a : absorbance totale (π)
b : absorbance spécifique ($\pi - 6$)
- 12. Microprocesseur

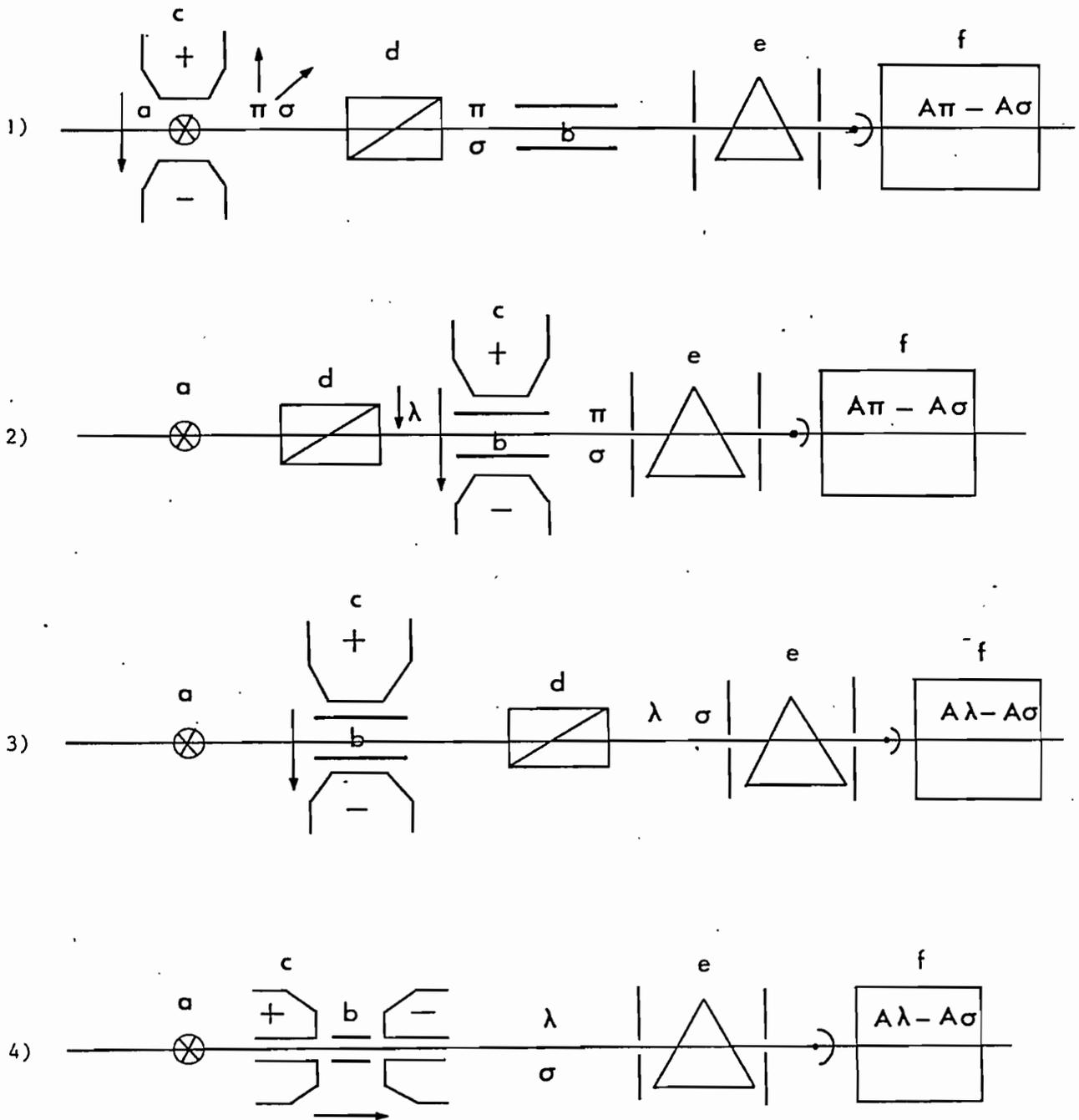


Figure 10.

Principales configurations en spectrométrie Zeeman

- | | |
|-------------------------|------------------------|
| a) Source d'émission | d) Polariseur |
| b) Source d'atomisation | e) Monochromateur |
| c) Champ magnétique | f) Récepteur de mesure |

un angle d'incidence de 56° . Il a pour but d'éliminer par réflexion la composante horizontale de manière à ne laisser passer que la composante verticale. Ces deux composantes sont alternativement π et σ .

5) Le monocromateur : l'appareil est équipé d'un réseau concave présentant une dispersion de 8 nm/mm (fente de 0,1-0,25-0,5 mm) avec une bande passante minimale de 0,8 nm.

6) Le récepteur de mesure : il est composé d'un photomultiplicateur (190 - 800 nm) relié à un amplificateur logarithmique synchronisé avec un chargeur de phase qui reçoit toutes les radiations de manière à sortir sur l'enregistreur toutes les absorbances totales. Un second amplificateur de type Lock-in est synchronisé avec le chargeur de phase pour mesurer alternativement les signaux π et σ et la différence $\pi - \sigma$ caractéristique de la mesure d'absorption atomique spécifique.

2-7-3. Applications pratiques et avantages du procédé Zeeman.

La spectroscopie Zeeman est une méthode à double faisceau. Le faisceau de mesure et le faisceau de référence sont produits par la même lampe et passent par le même axe optique. Donc, les effets de fond qui résultent d'absorption non spécifique sont éliminés puisque la composante non décalée π de la raie de résonance, seule touchée par l'absorption spécifique, est continuellement comparée aux composantes σ . Ceci nous permet d'espérer par cette méthode, une correction pratiquement totale des absorptions non spécifiques.

Pour tester cette méthode de correction on a procédé à l'analyse simultanée de 41 échantillons sur deux appareils différents, à savoir le HGA 72 avec comme correction la lampe à deutérium et le spectromètre de Erdmann et Grün-Siemens qui corrige les absorptions non spécifiques par effet Zeeman. Il est à noter que dans le cas de cette méthode, il n'y a pas lieu de rajouter d'acide phosphorique. Le tableau n°3 montre les résultats comparatifs obtenus en spectrométrie Zeeman et en spectrométrie classique (HGA 72 avec introduction manuelle de l'échantillon dans le four).

TABLEAU 3

Comparaison des résultats concernant les concentrations en cadmium des 41 échantillons atmosphériques obtenus par les deux méthodes d'absorption atomique (spectrométrie ZEEMAN et spectrométrie classique).

n° échantillon	concentration en $\mu\text{g}/\text{éch.}$ (classique)	concentration en $\mu\text{g}/\text{éch.}$ Zeeman
1	$< 0,005 \pm 15\%$	$0,0025 \pm 15\%$
2	0,029	0,015
3	$< 0,005$	0,0025
4	$< 0,005$	0,0025
5	0,025	0,010
6	0,0575	0,045
7	0,065	0,055
8	0,0425	0,031
9	0,015	0,011
10	0,047	0,045
11	0,062	0,055
12	0,030	0,020
13	0,036	0,030
14	0,110	0,124
15	0,125	0,108
16	0,097	0,088
17	0,053	0,042
18	0,111	0,104
19	0,095	0,075
20	0,050	0,036
21	0,005	$< 0,0025$
22	0,043	0,032
23	0,036	0,017
24	0,029	0,019
25	0,063	0,051
26	0,022	0,017
27	0,021	0,012
28	0,023	0,014
29	0,071	0,044
30	0,100	0,078
31	0,088	0,051
32	0,072	0,045
33	0,033	0,017
34	0,058	0,032
35	0,048	0,028
36	0,068	0,049
37	0,810	0,575
38	0,012	0,007
39	0,033	0,021
40	0,184	0,140
41	0,039	0,026
\bar{x}_g	0,041	0,028

Incontestablement les résultats montrent que les concentrations en cadmium de ces échantillons obtenus par spectrométrie Zeeman sont inférieures en moyenne de 30 % à celles obtenues par spectrométrie classique. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'en spectrométrie classique, les absorptions non spécifiques sont insuffisamment corrigées voir difficiles à corriger.

On peut donc estimer que cette baisse des concentrations en cadmium de ces échantillons atmosphériques est due à une meilleure correction des absorptions non spécifiques. Ceci confirme les travaux de M.Pinta et al., 1982, qui considèrent que la correction des absorptions non spécifiques n'est en fait valable que si l'absorbance ne dépasse pas 0,5 (environ 70 % d'absorption) lorsque l'on utilise une lampe au deutérium comme correcteur de fond. Par contre, l'application du procédé Zeeman permet de corriger des absorbances non spécifiques atteignant 1,3 soit 95% d'absorption (fig.11).

Cette méthode paraît très intéressante, il faudrait l'étendre à d'autres éléments car elle semble susceptible d'améliorer la précision analytique au niveau des mesures d'absorbance. En effet, par la méthode de spectrométrie classique on sait que l'ionisation du cadmium à partir des solutions atmosphériques exigeait l'addition d'acide phosphorique afin d'éviter des pertes à l'étape "décomposition". Par contre par la méthode de spectrométrie Zeeman, le cadmium est atomisé à 150 °C avant volatilisation ou décomposition de la matrice, si bien que l'acide phosphorique n'est plus nécessaire.

Par ailleurs, dans l'essai précédent, la répétabilité est très bonne (fig.12) et le coefficient de variation des mesures d'absorbance est négligeable. En raison de l'acquisition récente du matériel, les résultats présentés plus loin pour le cadmium n'ont pu être obtenus par cette méthode et pourront donc être à juste titre considérés comme étant légèrement surestimés. Il ne semble pas que dans nos conditions opératoires ce problème d'insuffisance de correction des absorptions non spécifiques par spectrométrie classique soit aussi important pour les autres éléments étudiés que pour le cadmium.

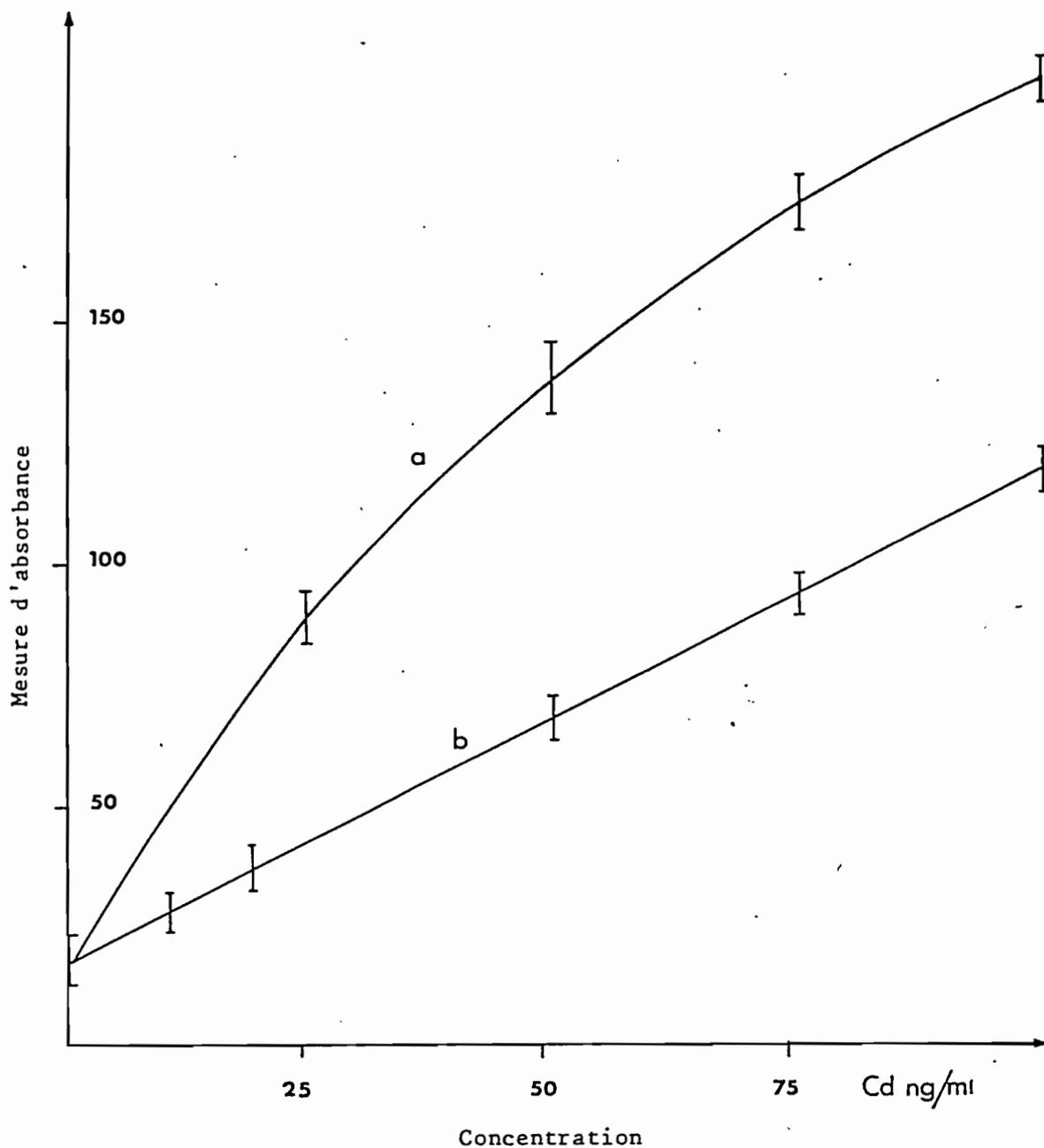


Figure 11. a) Courbe d'étalonnage du cadmium par absorption atomique en utilisant le deutérium comme correcteur de fond.
b) Courbe d'étalonnage du cadmium par absorption atomique en utilisant l'effet Zeeman.

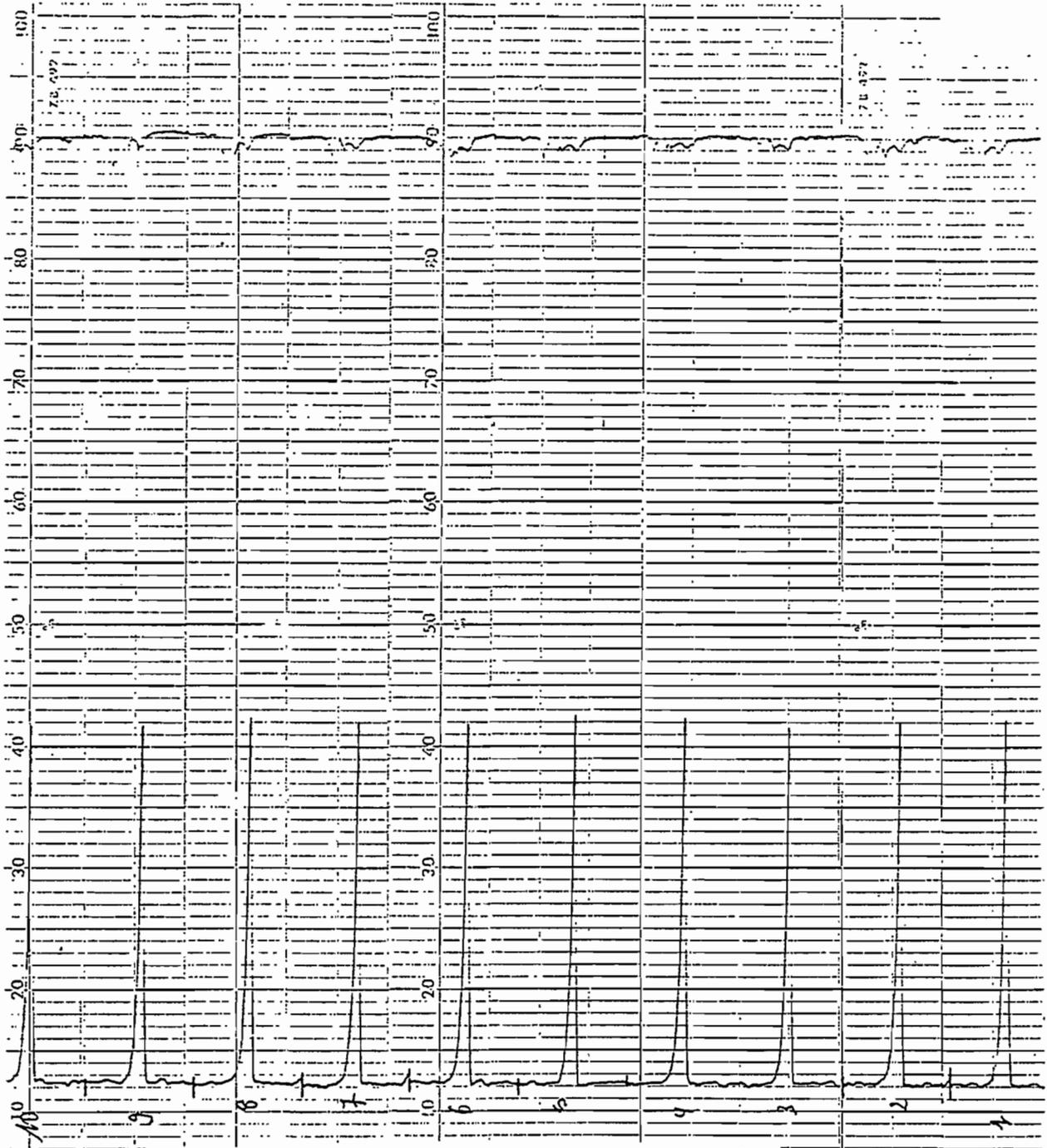


Figure 12. Diagramme de répétabilité pour le cadmium

2-8. CONTRÔLE DES RESULTATS

Le contrôle de la précision, de la sensibilité et de la justesse nous permet de vérifier la validité de nos résultats.

- Contrôle de la précision : on procède à dix répétitions de la mesure d'un même échantillon. A partir de ces mesures, nous calculons l'écart-type et le coefficient de variation. Plus l'écart-type est faible, plus la mesure est précise.
- Contrôle de la sensibilité : la sensibilité est définie comme étant la concentration correspondant à 1 % d'absorbance (exprimée en g pour une prise d'essai de $10 \mu\text{l}$).
- Contrôle de la justesse : deux méthodes pour contrôler la justesse : a) à l'aide d'étalons naturels; on fait appel ainsi à des standards de référence du National Bureau of Standard (N.B.S.) et du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (C.R.P.G. - Nancy);

b) à l'aide de la méthode des ajouts dosés : la dilution et les ajouts doivent être choisis de telle sorte que les absorbances se situent dans la partie rectiligne de la courbe d'étalonnage.

Pour le plomb, le fer, le cuivre et le cadmium nous avons contrôlé les résultats obtenus par Baron (1977) et Benard (1979). Pour l'aluminium et le zinc on applique les mêmes méthodes de contrôle. On obtient ainsi dans le tableau 4 les caractéristiques du dosage des éléments faisant l'objet de cette étude par absorption atomique.

TABLEAU 4

Caractéristiques du dosage du plomb, du cadmium, du cuivre, du zinc, du fer et de l'aluminium par spectrométrie d'absorption atomique par voie électrothermique

Eléments	Limite de détection en g	Sensibilité en g pour 1 % d'absorption	Précision en %
Pb	10^{-11}	$0,5 \cdot 10^{-11}$	5 - 10
Cd	10^{-11}	$0,4 \cdot 10^{-11}$	5 - 8
Cu	$5 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-11}$	10
Zn	$5 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-12}$	10
Fe	$5 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-11}$	10
Al	$5 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$	10

TROISIEME PARTIE

LES RESULTATS

3-1. PRESENTATION DES CAMPAGNES

Les résultats présentés dans ce travail ont été obtenus à partir de trois campagnes de prélèvement effectuées en Méditerranée Occidentale.

1°. MED - ETNA en septembre 1980, à bord du navire océanographique le "NOROIT" sur une zone entourant la Sicile et au large de la Tunisie. Les prélèvements atmosphériques ont été effectués par M. Arnold; 19 échantillons filtres totaux et impacteurs ont été collectés, (fig. 13)

2°. PHYCEMED en avril 1981, à bord du navire océanographique le "LE SUROIT" dans une zone couvrant presque entièrement le bassin occidental. J'ai participé avec M. Arnold à cette campagne; 14 échantillons filtres totaux et six impacteurs ont été prélevés dans des régions couvrant toute la zone du bassin, (fig.13)

3°. ALBORANO en octobre 1981 à bord du navire océanographique "Le CORNIDE de SAVEDRA" dans une zone couvrant la mer d'Alboran et les côtes marocaines et algériennes. J'ai participé également à cette campagne; huit échantillons filtres totaux et quatre impacteurs ont été prélevés, (fig.13 bis)

Les conditions météorologiques de prélèvement, les dates d'échantillonnage ainsi que les volumes d'air filtré pour chaque échantillon sont donnés en annexe.

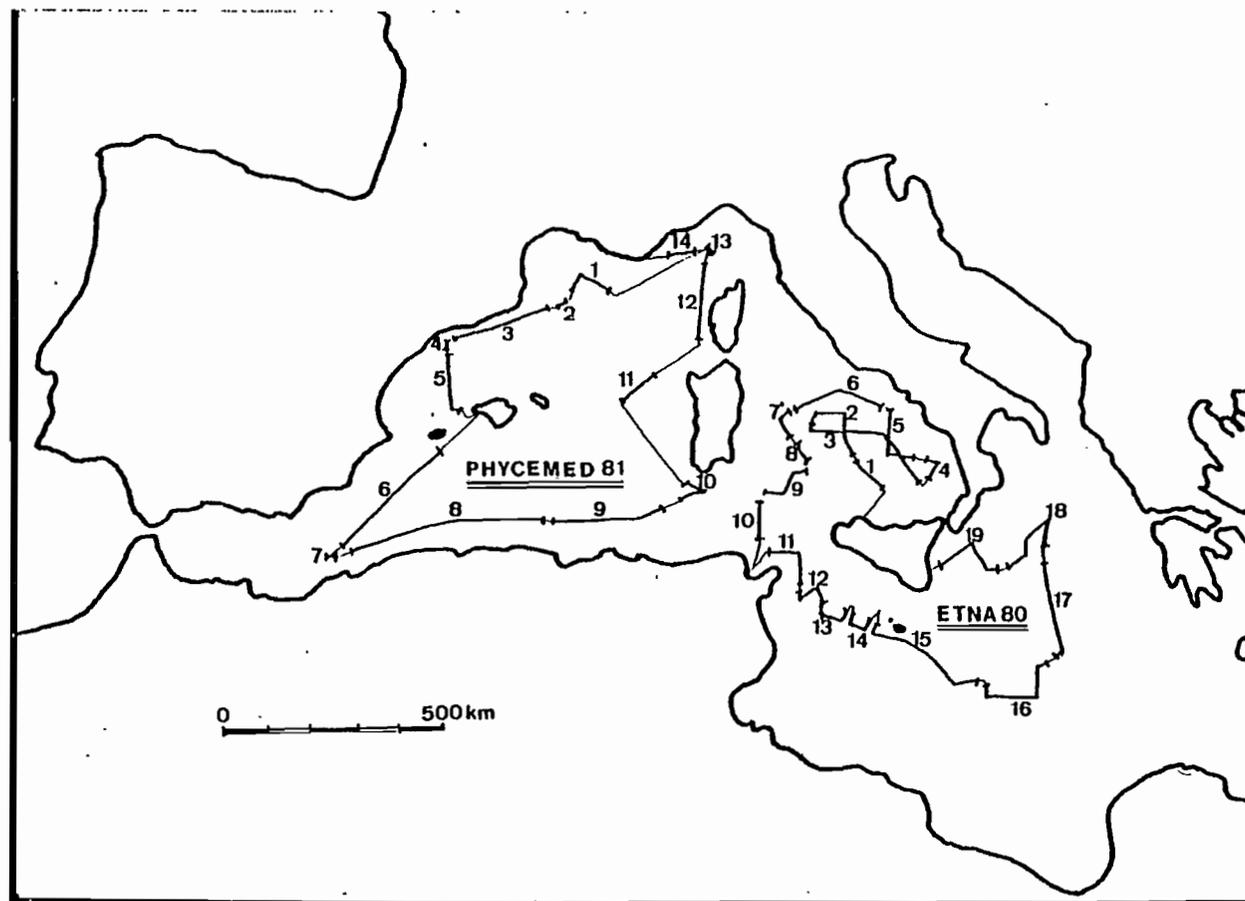
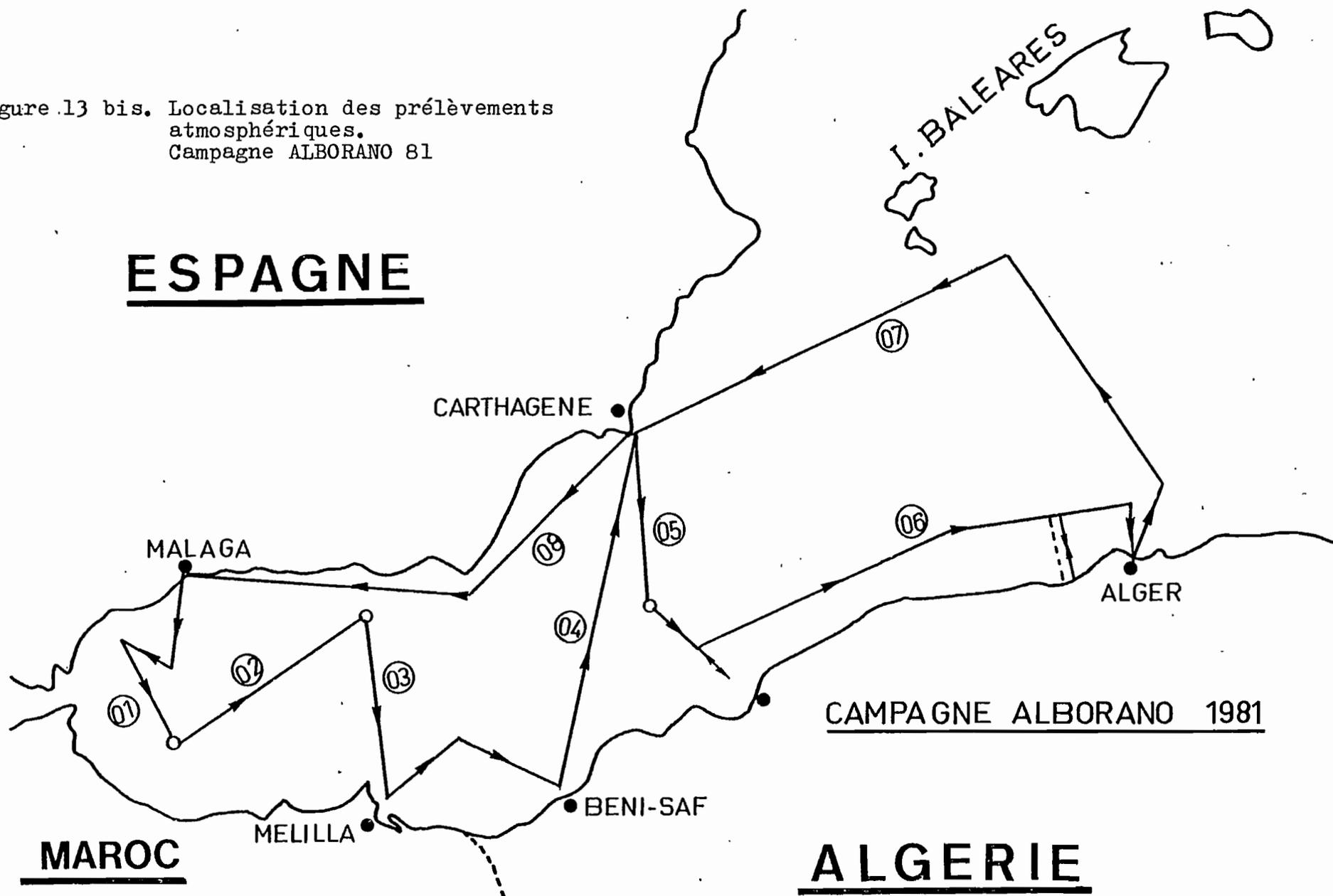


Figure 13. Localisation des prélèvements atmosphériques
Campagnes MED-ETNA 80 et PHYCEMED 81.

Figure .13 bis. Localisation des prélèvements atmosphériques.
Campagne ALBORANO 81



3-2. CONCENTRATIONS ATMOSPHERIQUES DES ELEMENTS ETUDIES

3-2-1. Tableaux des résultats.

Les résultats sont exprimés en ng/m^3 d'air filtré et la précision des mesures a été calculée en effectuant la sommation des erreurs partielles dues à la prise d'essai, au volume d'attaque, à la surface du filtre traité, aux dilutions effectuées, à la sensibilité de la méthode d'analyse. Pour avoir les résultats des concentrations par mètre-cube d'air filtré, il est nécessaire de déterminer la concentration totale par échantillon (par filtre) et le volume exact du prélèvement correspondant à ce filtre.

Pour cette étude, les résultats des concentrations par m^3 (prélèvement sur W41), dans l'atmosphère marine des éléments étudiés sont représentés dans les tableaux 5,6 et 7. On précèdera de la lettre EW les numéros des échantillons de la campagne MED - ETNA, de PW ceux de PHYCEMED et d'AW ceux de ALBORANO. Nous avons procédé de la même façon pour les impacteurs. Les échantillons sont classés par ordre chronologique de prélèvement pour chaque campagne.

Nous n'avons pas pu déterminer la concentration en zinc des échantillons PW01, PW03, PW08, PW11 et PW13 de la campagne PHYCEMED; en effet, lors de l'analyse de la série groupant ces échantillons, il s'est avéré que l'acide nitrique suprapur utilisé lors de la reprise de l'échantillon après attaque à la bombe, était contaminé en zinc. De la même façon, nous n'avons pu déterminer les concentrations de tous les éléments pour l'échantillon AW01 de la campagne ALBORANO à la suite d'une mauvaise manipulation sur le bateau pendant l'échantillonnage, ce qui explique son absence sur le tableau n°7.

Bien entendu, les 40 filtres totaux n'ont pas été analysés en même temps. Ils ont été analysés en plusieurs séries.

Série 1 : EW01, EW02, EW03, EW04, EW05, EW06, EW07

Série 2 : EW08, EW09, EW10, EW11, EW12, EW13

Série 3 : EW14, EW15, EW16, EW17, EW18, EW19,

Série 4 : PW01, PW04, PW08, PW11, PW13.

Série 5 : PW02, PW03, PW05, PW06, PW07, PW10, PW12, PW14,
AW02, AW03, AW04, AW05, AW06, AW07, AW08.

TABLEAU N° 5

Résultats des concentrations atmosphériques du Pb, Cd, Cu, Zn, Fe et Al dans l'atmosphère de la Méditerranée Occidentale pour la campagne MED - ETNA (en ng/m³) obtenus par absorption atomique.

Echantillons	Pb	Cd	Cu	Zn	Fe	Al
EW01	39	2,6	1,2	15	131	109
EW02	24	3,3	2,0	17	122	231
EW03	32	5,0	2,4	15	62	71
EW04	16	6,8	2,7	25	73	80
EW05	63	4,5	6,4	29	158	153
EW06	60	4,6	7,5	20	236	186
EW07	37	1,9	3,2	31	200	139
EW08	25	1,7	2,1	43	63	62
EW09	40	1,3	2,6	20	103	109
EW10	10	2,7	0,3	96	28	32
EW11	38	1,4	1,3	176	118	194
EW12	98	1,6	0,9	97	121	236
EW13	29	0,3	1,2	123	163	239
EW14	51	0,3	2,5	31	148	155
EW15	38	0,2	1,9	20	178	133
EW16	69	0,3	3,6	50	269	180
EW17	70	0,4	2,5	31	341	149
EW18	40	0,2	2,7	24	211	108
EW19	35	0,9	2,4	26	147	88
Erreur moyenne	± 12%	± 10 %	± 14%	± 14%	± 14%	± 14%

TABLEAU N° 6

Résultats des concentrations atmosphériques exprimées en ng/m^3 du Pb, Cd, Cu, Zn, Fe, et Al dans l'atmosphère de la Méditerranée Occidentale pour la campagne PHYCEMED 81.
(Obtenus par absorption atomique)

Echantillons	Pb	Cd	Cu	Zn	Fe	Al
PW01	36	2,0	43	ND	733	676
PW02	58	1,6	4,4	38	604	1 163
PW03	56	1,1	2,2	43	560	1 008
PW04	18	3,0	18,7	ND	553	560
PW05	40	1,2	2,5	62	245	334
PW06	14	<0,1	4,1	11	49	105
PW07	11	0,5	3,5	8	57	158
PW08	16	0,2	8,2	ND	73	40
PW09	217	2,3	11,7	257	478	571
PW10	57	1,0	1,9	40	100	71
PW11	34	0,6	7,4	ND	152	219
PW12	55	0,5	3,4	59	289	107
PW13	4	0,2	<0,1	ND	22	36
PW14	31	5,5	3,2	37	274	224
Erreur moyenne	± 12%	± 10%	± 14%	± 14%	± 14%	± 14%

TABLEAU N° 7

Résultats des concentrations atmosphériques, exprimées en ng/m³ du Pb, Cd, Cu, Zn, Fe et Al dans l'atmosphère de la Méditerranée Occidentale pour la campagne ALBORANO 81 (obtenus par absorption atomique).

Echantillons	Pb	Cd	Cu	Zn	Fe	Al
AWO1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
AWO2	20	0,3	1,3	9	437	573
AWO3	21	1,1	0,8	11	295	881
AWO4	78	7,0	9,1	48	445	453
AWO5	31	0,3	1,2	16	426	490
AWO6	19	0,6	1,0	13	218	210
AWO7	5	0,8	0,8	11	68	103
AWO8	12	0,5	2,2	14	142	190
Erreur moyenne	± 12%	± 10%	± 14%	± 14%	± 14%	± 14%

3-2-2. Concentrations moyennes - variance - écart-type - médiane de chaque élément au cours des trois campagnes (obtenus par filtration sur W41).

Pour pouvoir comparer les résultats obtenus au cours des trois campagnes pour chaque élément, nous avons calculé pour chaque campagne et pour l'ensemble des trois campagnes :

1°. Les concentrations moyennes sur la base de la moyenne arithmétique pour chaque élément (tableau 8). Cette moyenne appelée \bar{x}_a a été calculée par la relation :

$$(i : \text{numéro d'échantillon}) \quad \bar{x}_a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

(i = 1, 2, 3, ...n)

2°. L'écart-type de la série de ces n échantillons en utilisant (n-1) comme facteur de pondération (tableau 8). Cet écart-type est donné par la relation

$$\sigma_a = \sqrt{\left[\frac{\sum x_i^2}{n} - \left(\frac{\sum x_i}{n} \right)^2 \right] \times \frac{n}{n-1}}$$

3°. Les concentrations moyennes sur la base de la moyenne géométrique pour chaque élément. (Tableau 9) Cette moyenne, notée x_g a été calculée par la relation :

$$\bar{x}_g = \sqrt[n]{x_1 x_2 x_3 \dots x_n} = \exp\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_n x_i\right)$$

4°. L'écart-type de la moyenne géométrique est donné par la formule :

$$\sigma_g = \exp \left[\left\{ \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left(I_n x_i - I_n \bar{x}_g \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \right]$$

ou :

$$\sigma_g = \exp \left[\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left(I_n x_i - I_n \bar{x}_g \right)^2} \right]$$

5°. La médiane : elle correspond à la $\frac{n}{2}$ valeur observée (n : nombre d'éléments de la série)

La moyenne géométrique correspond à la médiane d'une distribution gaussio-logarithmique ou log normale. Cette moyenne a été très utilisée par plusieurs auteurs (Rahn, 1976; Duce et al., 1976; Buat-Ménard, 1979). Elle a été employée dans cette étude pour deux raisons :

- a) elle permet de comparer nos résultats à ceux de la littérature, notamment avec ceux trouvés par Buat-Ménard (1979) en Atlantique Nord lors de ses campagnes MIDLANTE, RIFT, GATE et TRANSAT;
- b) elle tend à minimiser, plus que la moyenne arithmétique, l'influence des termes les plus élevés qu'on observe de façon épisodique. Bien entendu cette moyenne géométrique ne peut être utilisée et exploitée que si l'on considère que la fréquence des concentrations observées suit une distribution de type gaussio-logarithmique.

Dans le tableau 8 sont représentés les moyennes arithmétiques (ng/m^3), la variance, l'écart-type de la série d'échantillons pour chaque élément prélevé lors de chaque campagne et sur l'ensemble des trois campagnes sur filtre W41.

L'écart-type de ces séries de mesure a été calculé en utilisant $n-1$ comme facteur de pondération.

La variance de ces séries de mesures a été calculée en utilisant n comme facteur de pondération.

Dans le tableau 9 sont présentés la moyenne géométrique (ng/m^3), l'écart-type et la médiane de la série d'échantillons pour chaque élément prélevé lors de chaque campagne et sur l'ensemble des trois campagnes sur filtres W41.

TABLEAU 8

CAMPAGNES		Fe	Al	Pb	Cu	Cd	Zn
MED-ETNA (19 échantillons)	x_a	151	140	54	2,6	2,1	48
	Var	5 610	3 484,8	2 407,82	2,90	3,54	1 808
	σ_a	76,95	60,65	50,41	1,70	1,93	43,7
PHYCEMED (14 échantillons sauf Zn (9))	x_a	299	376	46	8,2	1,4	61
	Var	54 269	124 645	2 563	114	1,9	5 066
	σ_a	241,7	366,3	52,5	11,2	1,4	75,5
ALBORANO (7 échantillons)	x_a	290	414	49	2,34	1,5	17
	Var	20 075	62 739	496	7,8	5	160
	σ_a	153	270	24	3	2,4	4,1
ENSEMBLE DES TROIS CAMPAGNES (40 échantillons, sauf Zn (35))	x_a	227	270	41	4,5	1,7	44
	Var	30 428	71 945	1 236	50	3,3	2 560
	σ_a	176,6	276,6	35,6	7,1	1,8	51,3

TABLEAU 9

CAMPAGNES		Fe	Al	Pb	Cu	Cd	Zn
MED - ETNA	\bar{x}_g	131	141	38	2,1	1,2	41
	σ_g	1,80	1,93	1,7	2,02	3,23	2,24
	médiane	148	139	38	2,4	1,6	31
PHYCEMED	\bar{x}_g	191	223	30	4,1	0,8	39
	σ_g	3,03	3,13	2,6	3,99	3,12	2,72
	médiane	245	219	34	3,5	1	40
ALBORANO	\bar{x}_g	244	334	19	1,5	0,7	14
	σ_g	2,02	2,12	2,38	2,36	3,11	1,75
	médiane	295	453	20	1,2	0,6	13
ENSEMBLE DES TROIS CAMPAGNES	\bar{x}_g	166	182	31	2,5	1,0	30
	σ_g	2,32	2,43	2,17	2,87	3,11	2,32
	médiane	158	158	36	2,4	1,1	29

En consultant dans les tableaux 8 et 9, les valeurs de la médiane, des moyennes arithmétiques et géométriques ainsi que celles des écart-types correspondants, dans la série d'échantillons prélevée lors de chaque campagne et sur l'ensemble des trois campagnes sur filtres Whatman 41, on constate que la moyenne géométrique et la médiane des concentrations de chaque élément (Pb, Cd, Cu, Zn, Fe, Al) sont très voisines et parfois nettement inférieures à la moyenne arithmétique correspondante, sauf pour l'aluminium; dans les données de la campagne ALBORANO, la médiane est supérieure à la moyenne arithmétique (tableaux 8 et 9). La même constatation a été faite par P. Buat-Ménard sur 59 échantillons prélevés sur W41 en atlantique nord lors des campagnes MIDLANTE, RIFT, GATE et TRANSAT. Comme on l'a évoqué, cette moyenne géométrique donne donc moins de poids que la moyenne arithmétique aux fortes valeurs de concentration observées épisodiquement. Si nous considérons le tableau 9, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- 1°. Pour les deux campagnes MED - ETNA et ALBORANO, dans l'ensemble, les écart-types observés pour tous les éléments, sauf pour le Pb, sont très voisins. Pour le Cd, on observe un écart-type presque identique, légèrement élevé pour les trois campagnes. Pour PHYCEMED, l'écart-type calculé pour chacun des éléments étudiés est nettement supérieur à celui observé pour le même élément lors des campagnes MED - ETNA et ALBORANO. Donc, à l'exception du Cd, la variabilité des concentrations des éléments étudiés prélevés lors de la campagne PHYCEMED est différente de celle des deux autres campagnes ALBORANO et MED - ETNA qui est pour celles-ci à peu près équivalente. Ce résultat pourrait s'expliquer par l'étendue de cette campagne et la grande différence géographique et climatologique des lieux de prélèvement des échantillons. Néanmoins, les écart-types observés sur l'ensemble des trois campagnes sont comparables à ceux observés lors des campagnes MIDLANTE, RIFT, GATE et TRANSAT en atlantique nord où σ_g varie entre 2 et 4.
- 2°. Les concentrations moyennes observées du Pb et du Zn ne sont pas significativement différentes pour MED - ETNA et PHYCEMED. Pour le Fe et l'Al on constate que les concentrations moyennes

sont nettement plus élevées au cours de la campagne ALBORANO qu'au cours des deux autres campagnes. Pour celles-ci, les concentrations moyennes observées pour PHYCEMED sont aussi supérieures à celles de MED - ETNA.

3°. Il apparaît aussi, pour le Cu, que la concentration moyenne est presque le double au cours de la campagne PHYCEMED qu'au cours des autres campagnes.

4°. Par contre, pour la campagne MED-ETNA, le Cd a une concentration moyenne supérieure à celles observées au cours des campagnes PHYCEMED et ALBORANO.

3-3. COMPARAISON DES RESULTATS DES CONCENTRATIONS ATMOSPHERIQUES OBTENUS PAR LES DEUX METHODES D'ANALYSE (absorption atomique et activation neutronique) POUR LE FER ET LE ZINC.

3-3-1. Introduction.

Nous procéderons au cours de ce chapitre, à la comparaison des résultats obtenus sur les éléments fer et zinc analysés par les deux méthodes. Il faut signaler que l'analyse par activation neutronique est une méthode non destructive, donc moins soumise aux risques de contaminations pendant l'analyse. Cette comparaison permettra donc d'évaluer de tels risques. Nous verrons qu'ils sont réels, en particulier pour le zinc.

3-3-2. Comparaison des résultats.

3-3-2-1. Généralités.

On procédera pour chacune des trois campagnes à la comparaison systématique des concentrations du fer et du zinc obtenues par les deux méthodes. On notera : Fe (A.A.) les résultats du fer obtenus par absorption atomique et : Fe (A.N), les résultats du fer obtenus par activation neutronique. On comparera aussi pour chacune des campagnes et pour chaque échantillon les rapports Fe/Zn obtenus par absorption atomique (Fe/Zn (A.A)) et Fe/Zn obtenus par activation neutronique (Fe/Zn (A.N)).

On comparera aussi pour chacune des trois campagnes, les moyennes arithmétiques, géométriques et l'écart-type des concentrations du fer, du zinc ainsi que les rapports :

$$\frac{\text{Fe(A.A)}}{\text{Fe(A.N)}} \text{ et } \frac{\text{Zn(A.A)}}{\text{Zn(A.N)}}$$

3-3-2-2. Pour MED-ETNA

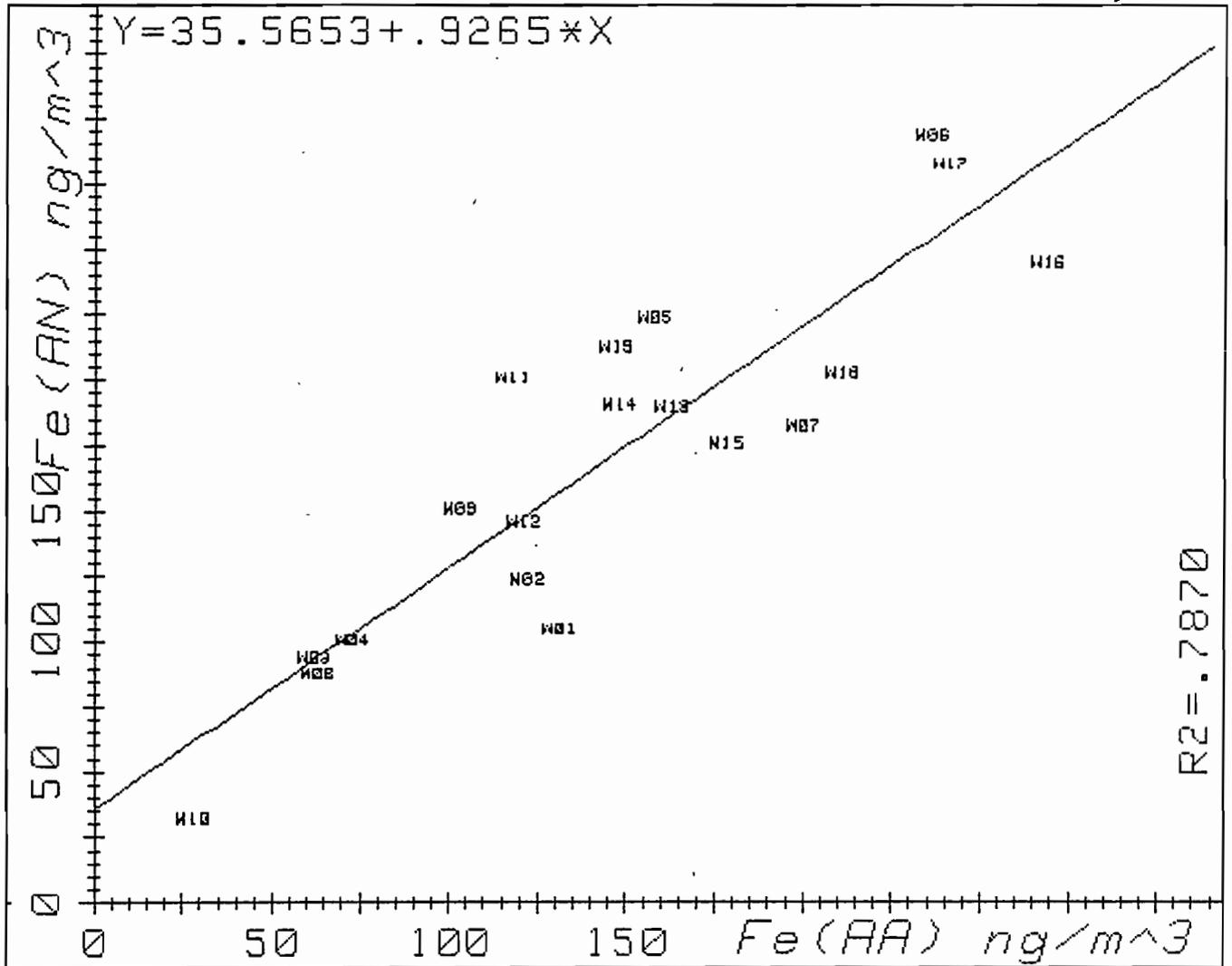
a) Le fer. En consultant le tableau n°10, on constate que pour le fer, les résultats obtenus par les deux méthodes d'analyse sont sensiblement équivalents : la moyenne arithmétique de la série des concentrations (19 échantillons) en fer analysée par absorption atomique sans flamme (A.A) est de 149 ng/m³; cette moyenne est de 170 ng/m³ pour la même série des concentrations et pour le même élément, mais obtenue par analyse en activation neutronique; elle est proche de l'unité (0,84) pour la série des rapports Fe (A.A)/ Fe(A.N). Les moyennes géométriques de la même série obtenue par les deux méthodes d'analyse sont respectivement 131 et 153 ng/m³ pour l'(A.A) et l'(A.N), ce qui représente environ 14% d'écart.

L'étude des deux séries de concentration Fe(A.A) et Fe(A.N) montre que celles-ci corrélaient bien et l'on obtient un coefficient de corrélation au premier degré de 0,86 et l'équation de la droite de régression de la forme $y = ax + b$, est :

$$\text{Fe(A.N)} = 0,92\text{Fe(A.A)} + 35,56$$

(fig.14)

A l'exception des échantillons EW03, EW05, EW09, EW11, et EW19, les rapports Fe(A.A)/Fe(A.N) pour les autres échantillons s'approchent de l'unité et montrent alors que d'une façon générale, pour le fer et pour les échantillons prélevés lors de la campagne MED-ETNA, on ne signale aucune différence significative entre les résultats des concentrations moyennes obtenus par les deux méthodes d'analyse. Cependant, d'un échantillon à l'autre, il existe une différence appréciable. L'explication la plus probable, sur laquelle nous reviendrons est l'inhomogénéité du dépôt sur le filtre.



MED-ETNA

Graphique N°1

SEGHAIER-PANSU

Figure 14. Représentation graphique de Fe(A.N) en fonction de Fe(A.A) pour la campagne MED-ETNA (dix-neuf échantillons).

b) Le zinc. A première vue, les résultats obtenus pour le zinc par les deux méthodes d'analyse considérées précédemment sont significativement différents. En comparant les résultats obtenus échantillon par échantillon, on constate que les concentrations obtenues par absorption atomique pour les échantillons EW08, EW09, EW10, EW11, EW12, et EW13 sont très élevées par rapport à celles mesurées par activation neutronique : le rapport est de 2 à 40 fois plus grand. Ces échantillons font partie de la même série d'analyse, c'est à dire qu'ils ont subi la même attaque et le même traitement lors de leur analyse en (A.A). Il en résulte qu'une contamination lors de l'analyse n'est pas à exclure.

Si l'on regarde le reste des échantillons, c'est à dire la 1^o et la 3^o série d'analyse (+ et x), on remarque un meilleur accord. La moyenne arithmétique des rapports $Zn(A.A)/Zn(A.N)$ de la première série de EW01 à EW07 est 0,99. Pour la deuxième série cette moyenne est de 0,63, indiquant ainsi la possibilité d'un déficit en zinc pour les mesures par absorption atomique sans flamme. Pour l'ensemble des deux séries, la moyenne des rapports est de 0,82, ce qui donne un écart néanmoins assez faible entre les résultats obtenus par les deux méthodes d'analyse.

Si l'on considère les 19 échantillons, on ne remarque aucune corrélation entre les résultats obtenus par A.A et ceux obtenus par A.N. En effet, le coefficient de corrélation n'est que de 0,18 et la droite de régression qui régit ces deux séries est de la forme :

$$Zn(A.N) = - 0,08Zn(A.A) + 37,3$$

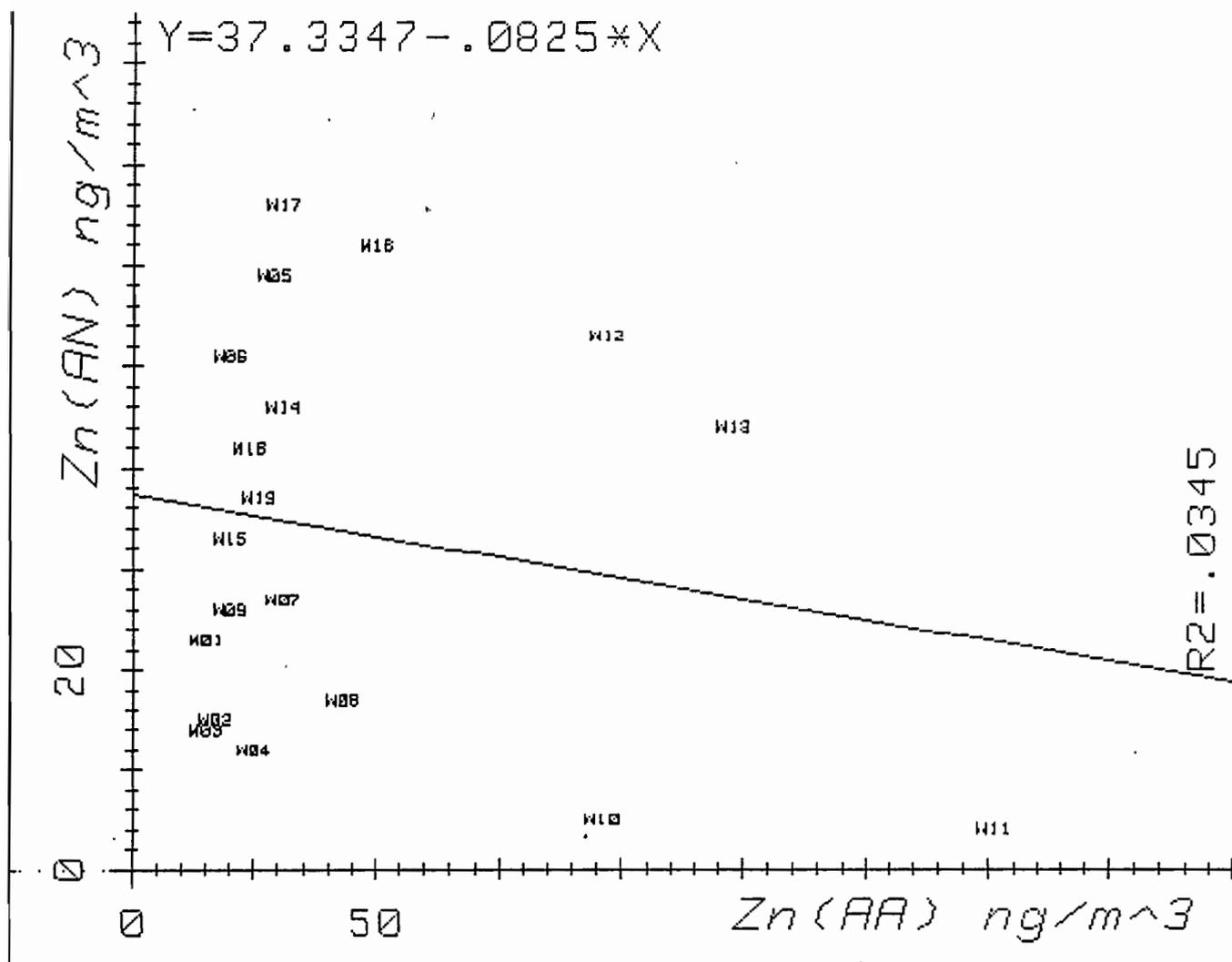
(fig.15)

Si l'on fait abstraction des valeurs citées plus haut des échantillons EW08 à EW13, on obtient une corrélation bien meilleure (0,64); l'équation de la droite de régression devient :

$$Zn(A.N) = 1,29Zn(A.A) + 4,26$$

(fig.16).

En conclusion, pour la campagne MED-ETNA, il est plus prudent de considérer avec réserve les résultats du Zn obtenus par absorption atomique sans flamme en particulier pour la deuxième série de mesures ou les rapports $Zn(A.A)/Zn(A.N)$ sont très forts et peuvent atteindre 44.



MED-ETNA

Figure 15. Représentation graphique de Zn(A.N) en fonction de Zn(A.A) pour la campagne MED-ETNA (19 échantillons).

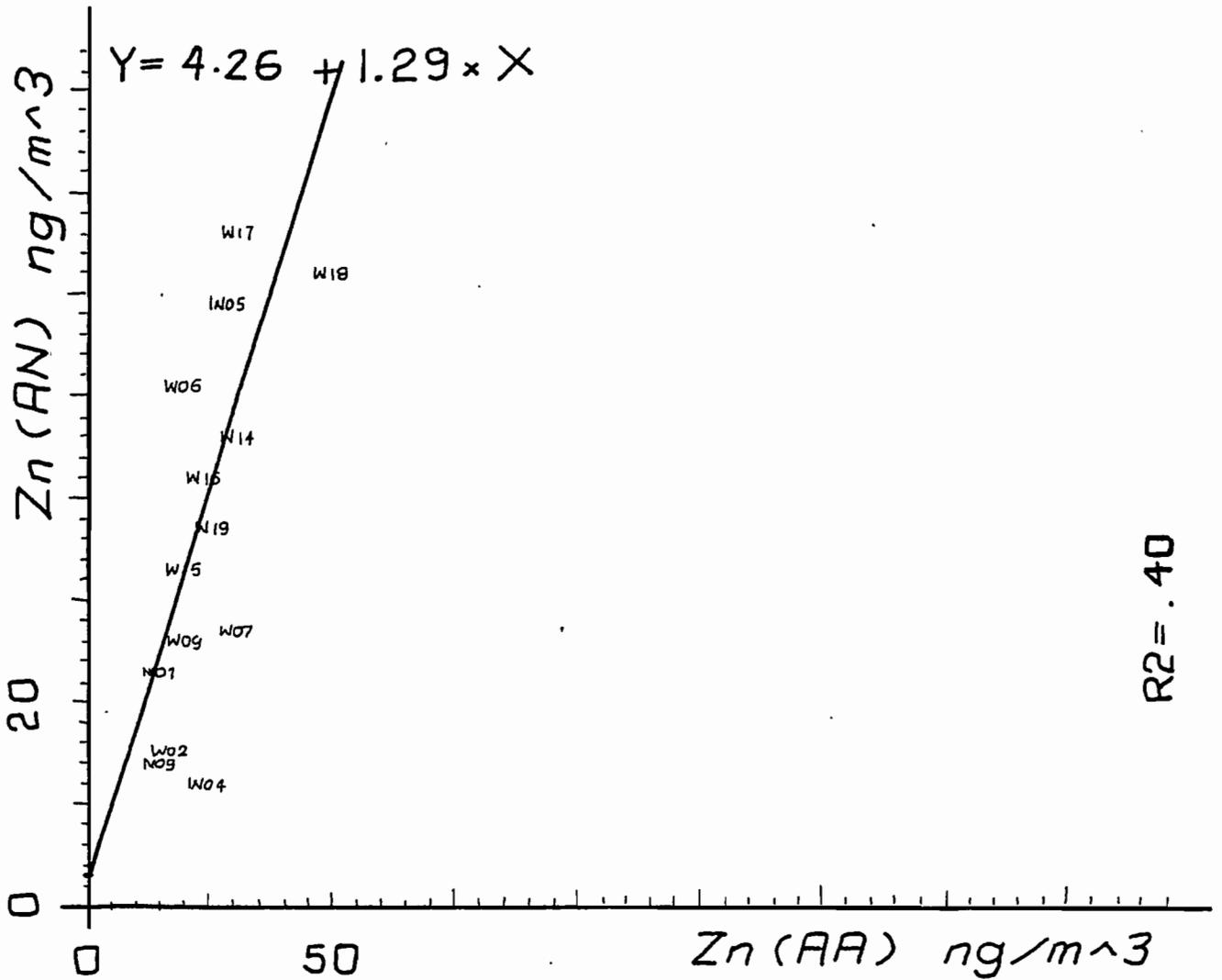


Figure 16. Représentation graphique de Zn(A.N) en fonction de Zn(A.A) pour la campagne MED-ETNA (13 échantillons).

TABLEAU 10
POUR MED-ETNA

- Comparaison des concentrations atmosphériques du fer et du zinc obtenues par les deux méthodes d'analyse (AA) et (AN).
- Comparaison des rapports Fe/Zn par les deux méthodes.
- Comparaison des rapports Fe(AA)/Fe(AN) et Zn(AA)/Zn(AN).

Echantillons	Fe (AA)	Fe (AN)	$\frac{Fe(AA)}{Fe(AN)}$	Zn (AA)	Zn (AN)	$\frac{Zn(AA)}{Zn(AN)}$	Fe/Zn (AA)	Fe/Zn (AN)
EW01 +	131	105	1,24	15	23	0,65	8,7	4,5
EW02 +	122	124	0,98	17	15	1,13	7,2	8,2
EW03 +	62	94	0,65	15	14	1,07	4,1	6,7
EW04 +	73	101	0,72	25	12	2,08	2,9	8,4
EW05 +	158	224	0,70	29	59	0,49	5,4	3,8
EW06 +	236	294	0,80	20	51	0,39	11,8	5,7
EW07 +	200	183	1,09	31	27	1,14	6,4	6,7
EW08 -	63	88	0,71	43	17	2,52	1,5	6,1
EW09 -	103	151	0,68	20	26	0,76	2,1	5,8
EW10 -	28	32	0,87	96	5	19,2	0,3	6,4
EW11 -	118	201	0,58	176	4	44	0,7	50,2
EW12 -	121	146	0,82	97	53	1,83	1,3	2,7
EW13 -	163	190	0,85	123	44	2,79	1,3	4,3
EW14 x	148	191	0,77	31	46	0,67	4,8	4,1
EW15 x	178	176	1,01	20	33	0,60	8,8	5,3
EW16 x	269	245	1,09	50	62	0,80	5,4	3,9
EW17 x	241	283	0,85	31	66	0,46	7,7	4,3
EW18 x	211	203	1,03	24	42	0,57	9,0	4,8
EW19 x	147	213	0,69	26	37	0,70	5,7	5,7
\bar{x}_a	145,8	170,7	0,84	48	33	4,30	5,0	7,8
σ_a	65,8	68,8	0,17	43,7	19,4	10,5	3,33	10,3
\bar{x}_g	131	153,7	0,83	41	27	1,31	3,6	5,8
σ_g	1,8	1,68	1,22	2,24	2,2	3,45	2,72	1,8

- + : Echantillons analysés pendant la 1^o série d'analyse
- : Echantillons analysés pendant la 2^o série d'analyse
- x : Echantillons analysés pendant la 3^o série d'analyse

Les valeurs inscrites au tableau sont exprimées en ng/m³

3-3-2-3. Pour PHYCEMED.

En consultant le tableau n°11 série 4 et 5, on constate que :

a) Pour le fer : les résultats obtenus par absorption atomique sont presque identiques à ceux obtenus par activation neutronique pour les mêmes échantillons à l'exception de quelques uns.

En effet, les échantillons PW06, PW07 et PW09 donnent des résultats allant du simple au double entre (A.A) et (A.N). Pour l'échantillon PW13, le phénomène inverse est observé; on obtient $Fe(A.A)/Fe(A.N) = 0,39$. La moyenne arithmétique est de 299 ng/m^3 pour la série des résultats obtenus par analyse en absorption atomique, contre 334 ng/m^3 pour la même série obtenue par analyse en activation neutronique.

Les moyennes géométriques correspondant à ces deux séries sont très proches : 191 ng/m^3 avec un écart-type de 3,03 pour la série obtenue par (A.A) et 208 ng/m^3 avec un écart-type de 3,1 pour la série obtenue par (A.N). Les moyennes arithmétiques et géométriques de la série des rapports $Fe(AA)/Fe(AN)$ dépassent 0,90, ce qui confirme la validité des mesures par absorption atomique.

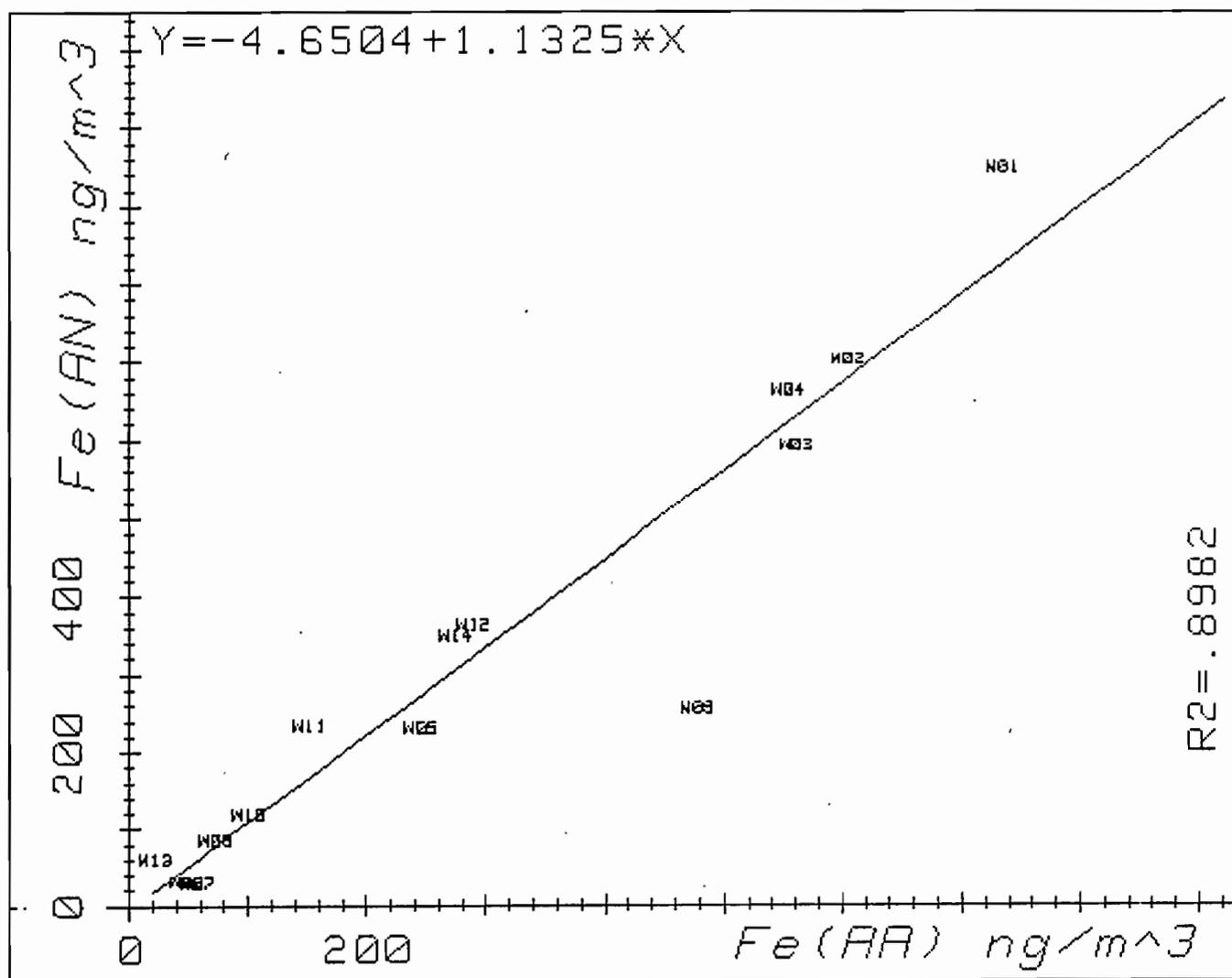
Si l'on regarde en détail, échantillon par échantillon, on constate que les résultats obtenus par les deux méthodes d'analyse présentent une assez bonne corrélation avec un coefficient de 0,94. L'équation de la droite de régression pour les deux séries est de la forme :

$$Fe(A.N) = 1,13Fe(A.A) - 4,6$$

(fig.17)

En conclusion, l'analyse, par les deux méthodes du fer des échantillons de cette campagne nous montre qu'en ce qui concerne la précision, il est impossible de favoriser une méthode d'analyse plutôt qu'une autre. Les écarts observés entre les valeurs obtenues pour le même échantillon ne pourraient être dus qu'à l'inhomogénéité de la répartition de matière sur le filtre de prélèvement.

b) Pour le zinc : En consultant le tableau 11 on constate que les résultats obtenus aussi par les deux méthodes d'analyse sont sensiblement équivalents, à l'exception de ceux de



MED-ETNA

Figure 17. Représentation graphique de Fe(A.N) en fonction de Fe(A.A) pour la campagne PHYCEMED (14 échantillons).

l'échantillon PW09 où $Zn(A.A)/Zn(A.N)$ est très élevé (4,35).

Les moyennes arithmétiques des deux séries de résultats ne sont pas significatives, vu la présence épisodique de valeurs fortes en (A.A) comme pour le PW09. Par contre les moyennes géométriques correspondantes sont proches, 39 et 31, avec des écart-types ; respectivement 2,72 et 2,02 pour les séries des résultats obtenus par (A.A) et par (A.N). Les moyennes des rapports $Zn(A.A)/Zn(A.N)$ ne sont pas très différentes : 1,57 et 1,39, mais montrent un léger écart entre les résultats obtenus par (A.A) et ceux obtenus par (A.N).

Le coefficient de corrélation entre les résultats des deux séries de mesures obtenues par les deux méthodes d'analyse est de 0,75; l'équation de la droite de régression correspondant à ces deux séries est de la forme :

$$Zn(A.N) = 0,16Zn(A.A) + 22,52$$

(fig.18)

Si l'on élimine les valeurs obtenues pour l'échantillon PW09, on obtient une meilleure corrélation entre ces deux séries et le coefficient de corrélation devient : 0,96; l'équation de la nouvelle droite de régression est alors de la forme :

$$Zn(A.N) = 0,72Zn(A.A) + 276$$

(fig.19)

En résumé, malgré les difficultés d'analyse du zinc en (A.A), et en tenant compte de notre comparaison qui n'a touché que 9 échantillons sur 14, on peut dire que dans l'ensemble, les résultats obtenus par absorption atomique en zinc semblent aussi représentatifs que ceux obtenus par activation neutronique.

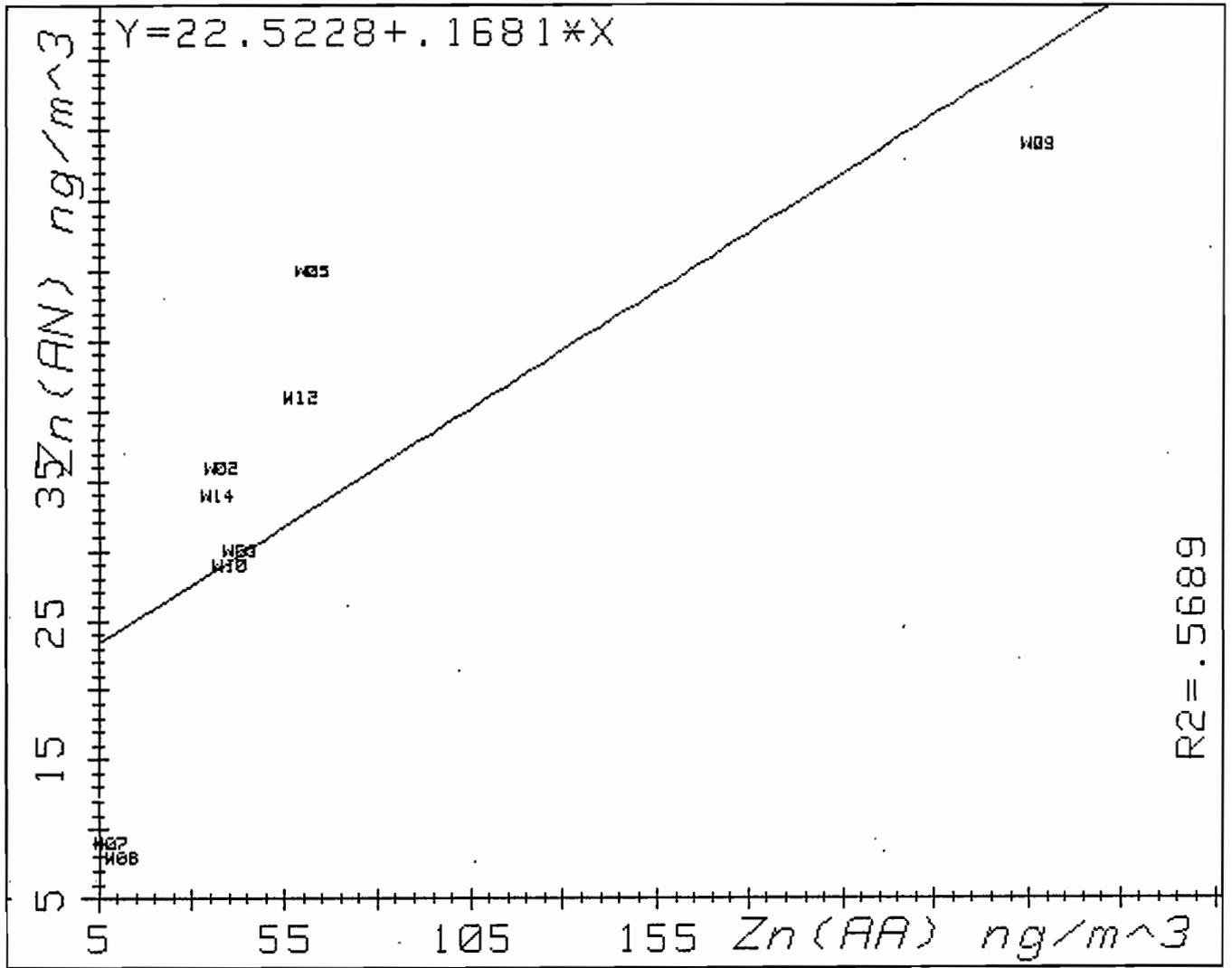


Figure 18. Représentation graphique de Zn(A.N) en fonction de Zn(A.A) pour PHYCEMED (9 échantillons).

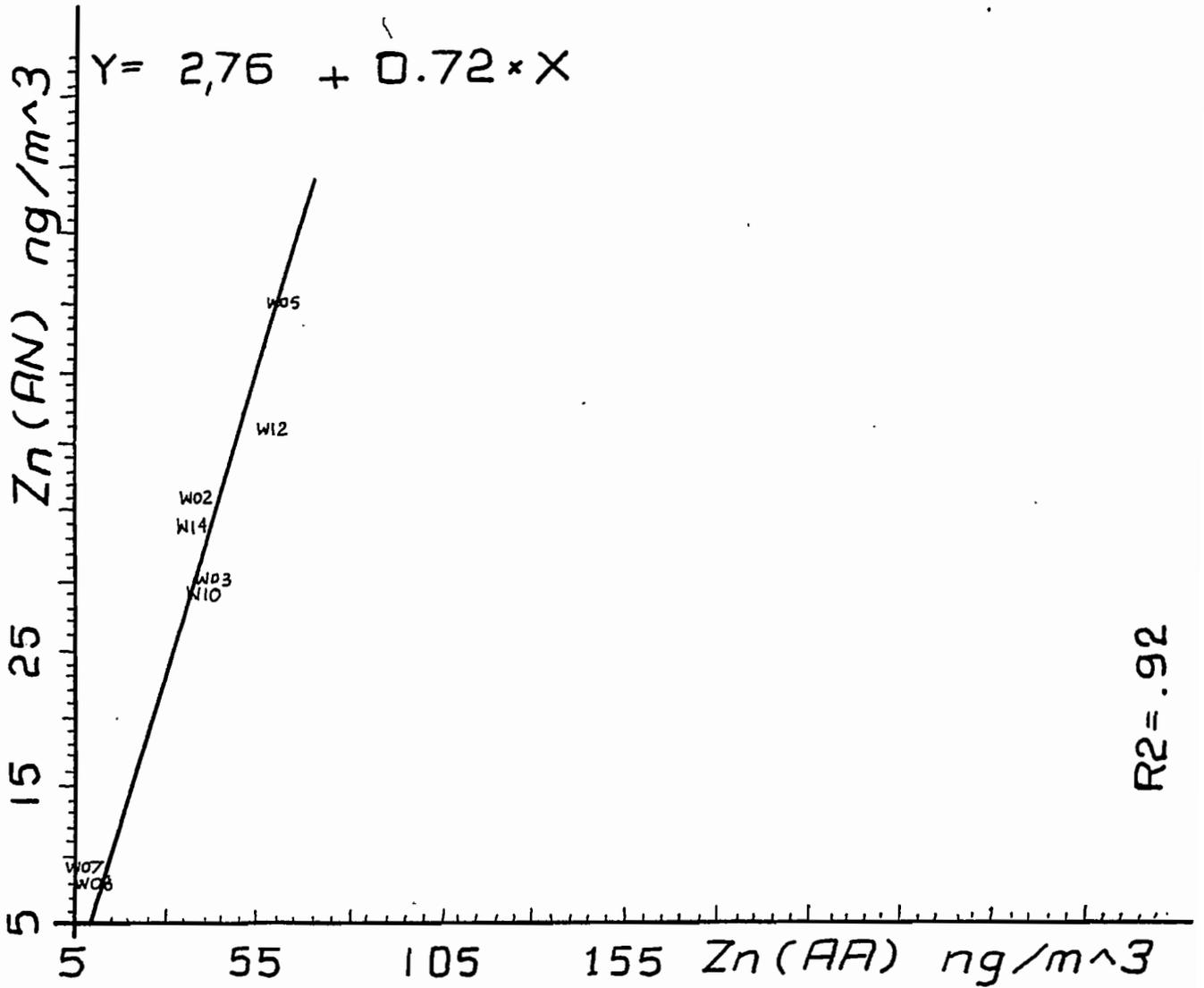


Figure 19. Représentation graphique de Zn(A.N) en fonction de Zn(A.A) pour PHYCEMED (8 échantillons).

TABLEAU 11
POUR PHYGEMED

- Comparaison des concentrations atmosphériques du fer et du zinc obtenus par les deux méthodes d'analyse (A.A) et (A.N).
- Comparaison des rapports Fe/Zn par les deux méthodes.
- Comparaison des rapports Fe(A.A)/Fe(A.N) et Zn(A.A)/Zn(A.N).

Echantillons	Fe (AA)	Fe (AN)	$\frac{Fe(AA)}{Fe(AN)}$	Zn (AA)	Zn (AN)	$\frac{Zn(AA)}{Zn(AN)}$	Fe/Zn (AA)	Fe/Zn (AN)
PW01 *	733	950	0,77	ND	68-	ND	ND	13,9
PW02 ▲	604	704	0,85	38	36	1,05	15,8	19,5
PW03 ▲	560	594	0,94	43	30	1,43	13,2	19,8
PW04 *	553	663	0,83	ND	46-	ND	ND	14,4
PW05 ▲	245	231	1,06	62	50	1,24	4	4,6
PW06 ▲	49	32	1,53	11	8	1,37	4,5	4
PW07 ▲	57	30	1,9	8	9	0,88	7,6	3,3
PW08 *	73	87	0,83	ND	22-	ND	ND	3,9
PW09 *	478	257	1,85	257	59	4,35	1,8	4,3
PW10 ▲	100	120	0,83	40	29	1,37	2,5	4,1
PW11 *	152	234	0,64	ND	55-	ND	ND	4,2
PW12 ▲	289	365	0,79	59	41	1,43	4,9	8,9
PW13 *	22	61	0,36	ND	19-	ND	ND	3,2
PW14 ▲	274	351	0,78	37	34	1,08	7,4	10,3
x_a	299	334	0,99	61	33	1,57	6,9	8,4
σ_a	241,7	18,2	0,44	75,5	16,8	1,05	4,79	6,09
x_g	191	208	0,91	39	31	1,39	5,5	6,7
σ_g	3,03	3,1	1,53	2,72	2,02	1,57	2,03	1,97

* Echantillons analysés pendant la 4° série d'analyses

▲ Echantillons analysés pendant la 5° série d'analyses

- Echantillons dont les valeurs n'ont pas fait partie du calcul de x_a et x_g (Zn(A.N)).

Toutes les valeurs inscrites au tableau sont exprimées en ng/m^3

3-3-2-4. Pour ALBORANO

En consultant le tableau n°12 on constate :

a) Pour le fer : comme pour la campagne PHYCEMED, les résultats obtenus par analyse en spectrométrie d'absorption atomique sans flamme sont presque identiques aux résultats obtenus par analyse en activation neutronique non destructive.

En effet, les moyennes arithmétiques des concentrations en fer obtenues par (A.A) et (A.N) sont respectivement 290 et 300. Les moyennes géométriques sont presque équivalentes (244 et 219) avec des écart-types de 2,02 et 2,89. En comparant les concentrations des échantillons prélevés lors de cette campagne, obtenues par les deux méthodes d'analyse, on constate une bonne corrélation entre les résultats, avec un coefficient de 0,91. L'équation de la droite de régression correspondant à ces deux séries s'écrit sous la forme :

$$\text{Fe(A.N)} = 1,11\text{Fe(A.A)} - 21,33$$

(fig.20).

De plus, si l'on étudie les rapports $\text{Fe(A.A)}/\text{Fe(A.N)}$, on constate que les moyennes arithmétiques et géométriques de la série de ces rapports sont respectivement 1,22 et 1,13.

Ces résultats montrent sans équivoque que les résultats obtenus par les deux méthodes d'analyse sont très proches. Il faut noter la forte valeur : 2,72 de $\text{Fe(A.A)}/\text{Fe(A.N)}$ de l'échantillon AW07. Celle-ci est difficilement explicable, au contraire des cas précédents, par l'inhomogénéité de la répartition de la matière sur le filtre.

b) Pour le zinc : en consultant le tableau n°12, on constate comme pour le fer, que les résultats obtenus par les deux méthodes d'analyse sont comparables, voire identiques en moyenne. En effet, la moyenne arithmétique est de 17 ng/m^3 pour les résultats obtenus par (A.A) contre 15 ng/m^3 pour ceux obtenus par (A.N). La moyenne géométrique est plus significative : 14 contre 13 ng/m^3 avec des écart-types identiques de 1,75 et 1,73. Le coefficient de corrélation correspondant entre les variations des concentrations, échantillon par échantillon est excellent : 0,98

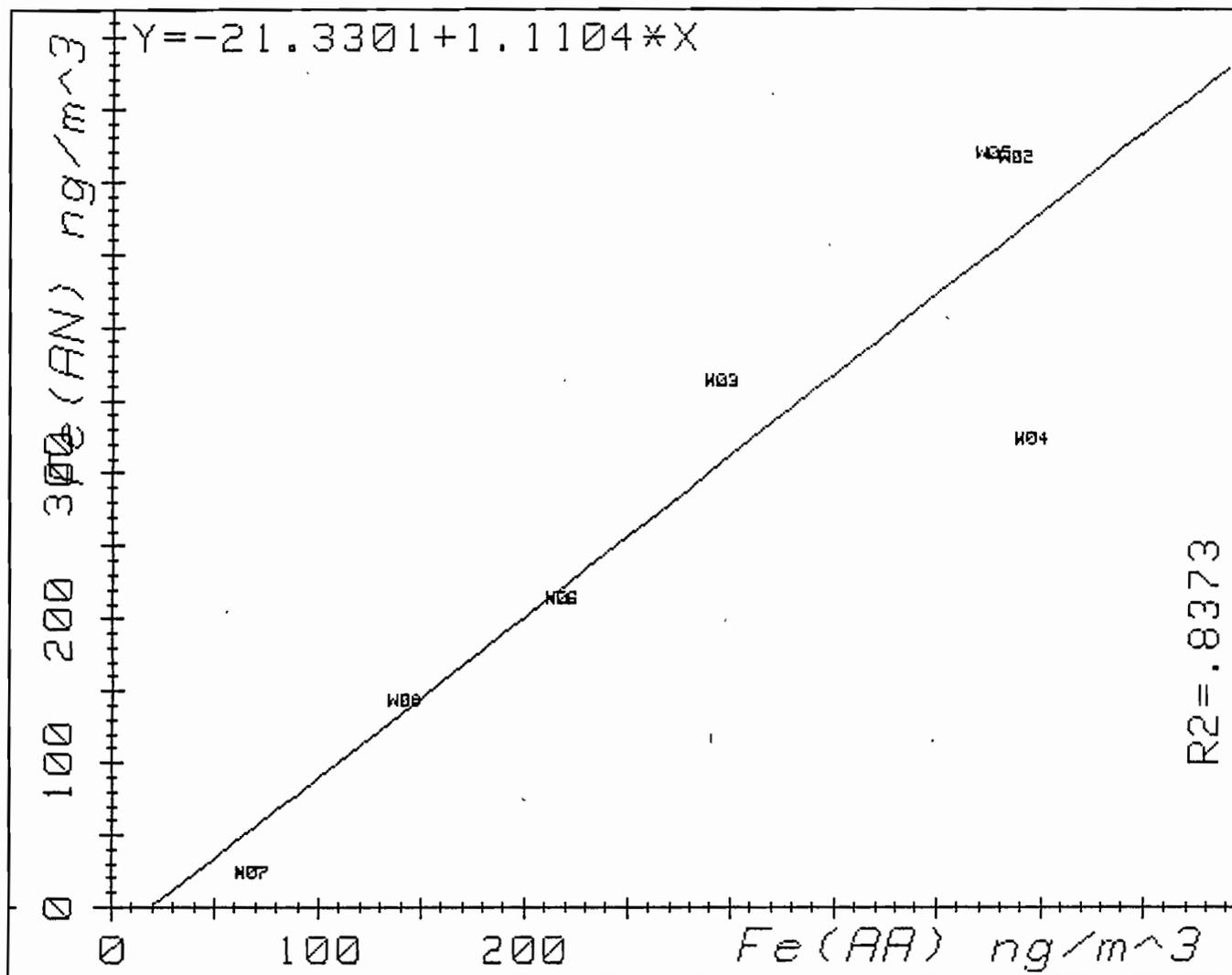


Figure 20.

Représentation graphique de Fe(A.N) en fonction de Fe(AA) pour la campagne ALBORANO (7 échantillons).

TABLEAU 12

POUR ALBORANO

- Comparaison des concentrations atmosphériques du fer et du zinc obtenues par les deux méthodes d'analyse (A.A) et (A.N).
- Comparaison des rapports Fe/Zn par les deux méthodes.
- Comparaison des rapports Fe(A.A)/Fe(A.N) et Zn(A.A)/Zn(A.N)

Echantillons	Fe (AA)	Fe (AN)	$\frac{Fe(AA)}{Fe(AN)}$	Zn (AA)	Zn (AN)	$\frac{Zn(AA)}{Zn(AN)}$	Fe/Zn (AA)	Fe/Zn (AN)
AWO1 ▲	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
AWO2 ▲	437	517	0,84	9	9	1,00	49,1	57,4
AWO3 ▲	295	363	0,81	11	10	1,10	28,0	36,3
AWO4 ▲	445	324	1,37	48	41	1,17	9,2	7,9
AWO5 ▲	426	519	0,82	16	16	1,10	27,6	32,4
AWO6 ▲	218	214	1,01	13	10	1,30	17,2	21,4
AWO7 ▲	68	25	2,72	11	9	1,22	6,1	2,77
AWO8 ▲	142	144	0,98	14	9	1,55	10,1	16
X_a	290	300	1,22	17	15	1,20	21,0	24,8
σ_a	153	185	0,68	4,1	11,6	0,17	15,13	18,7
x_g	244	219	1,13	14	13	1,19	16,7	17,52
σ_g	2,02	2,89	1,6	1,75	1,73	1,15	2,09	2,80

▲ Echantillons analysés pendant la 5° série d'analyses

Les valeurs inscrites au tableau sont exprimées en ng/m³

La droite de régression régissant ces deux séries de mesures est de la forme :

$$\text{Zn(A.N)} = 0,85\text{Zn(A.A)} - 0,02$$

(fig.21).

Si l'on compare les rapports $\text{Zn(A.A)}/\text{Zn(A.N)}$, on constate que comme pour PHYCEMED, les moyennes arithmétiques et géométriques de la série de ces rapports sont proches de l'unité : 1,20 et 1,19.

Si l'on considère les rapports $\text{Fe}/\text{Zn(A.A)}$ et $\text{Fe}/\text{Zn(A.N)}$, on constate aussi, comme pour PHYCEMED, une bonne corrélation entre les deux séries de rapports : 0,98; ce qui nous laisse penser que nos résultats en Zn obtenus par absorption atomique sont aussi valables que ceux obtenus par activation neutronique.

En conclusion, pour l'ensemble des trois campagnes, il est difficile à priori de trancher sur la justesse d'une méthode d'analyse par rapport à une autre. En effet, en consultant le résumé de nos résultats dans le tableau n°13 on remarque :

a) Pour le fer, nos résultats obtenus par absorption atomique sont aussi significatifs que ceux obtenus par activation neutronique sur l'ensemble des trois campagnes. Bien entendu, un écart de 20% au maximum est signalé entre les résultats obtenus par les deux méthodes. Ceci pourrait être dû essentiellement à l'inhomogénéité de la répartition de matière sur les filtres de prélèvement (Buat-Ménard, 1979).

b) Pour le zinc, à la lumière des données en notre possession, on a la certitude de la contamination des échantillons de la série 2 de la campagne MED-ETNA. L'échantillon PW09 de la campagne PHYCEMED pourrait être contaminé, vu la forte valeur trouvée par absorption atomique, mais ceci pourrait être aussi expliqué par l'inhomogénéité de la matière sur les filtres de prélèvement. Pour les autres échantillons des trois campagnes, on peut admettre, comme pour le fer, que les résultats obtenus par les deux méthodes d'analyse sont équivalents.

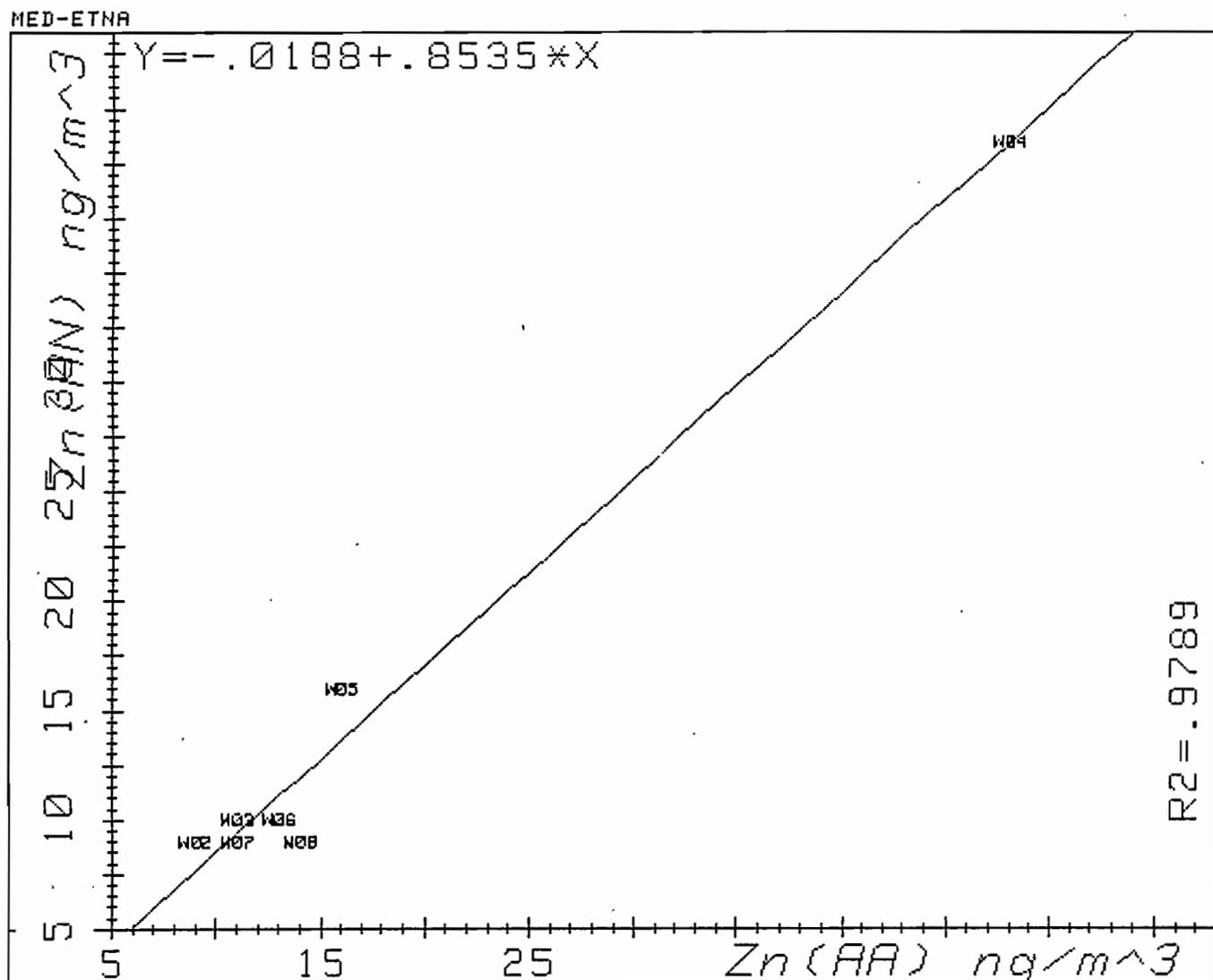


Figure 21. Représentation graphique de Zn(A.N) en fonction de Zn(AA) pour la campagne ALBORANO (7 échantillons).

TABLEAU 13

Campagnes		nombre d'éch.	Moyenne de la série des rapports: Fe(AA)/Fe(AN)	Moyenne de la série des rapports: Zn(AA)/Zn(AN)	Coefficient de corrélacion Fe(AA)-Fe(AN)	Coefficient de corrélacion Zn(AA)-Zn(AN)	Coefficient de corrélacion Fe/Zn(AA)-Fe/Zn(AN)
MED-ETNA	x_a	19	0,84	4,3	0,86	- 1,18	0,3
	x_g		0,83	1,3			
		13				0,64	- 0,2
PHYCEMED	x_a	14	0,99	1,57	0,94	0,75	0,90
	x_g		0,91	1,39			
		13				0,96	
ALBORANO	x_a	7	1,22	1,20	0,91	0,98	0,98
	x_g		1,13	1,19			

3-4. RESULTATS NORMES PAR RAPPORT AU Fe(A.N)

Dans la suite de ce travail, afin de comparer de façon plus précise les variations temporelles des concentrations des éléments mesurés par les deux méthodes, nous avons normé les concentrations des éléments mesurés uniquement par absorption atomique de la façon suivante :

$$X_{\text{normé}} = \text{Fe(A.N)} / \text{Fe(A.A)} \cdot X_{\text{(A.A)}}$$

Ceci permet de s'affranchir du problème de l'inhomogénéité du dépôt sur le filtre qui semble être la cause essentielle des différences observées pour le fer et pour le zinc (à l'exception de la deuxième série d'analyse), lorsque nous avons comparé les résultats obtenus par A.A et A.N.

Les concentrations (mesurées en ng/m^3) des échantillons atmosphériques ainsi normées par rapport au Fe(A.N) sont représentées dans les tableaux 14, - 15 et 16, pour MED-ETNA, PHYCEMED et ALBORANO et pour les éléments faisant l'objet de cette étude.

3-5. VARIATIONS TEMPORELLES DES CONCENTRATIONS

Les figures 22, 23 et 24 donnent la variation des concentrations des éléments étudiés pour l'ensemble des trois campagnes. Les échantillons classés dans l'ordre chronologique de leur prélèvement, sont numérotés de 1 à 19 pour la campagne MED-ETNA, de 1 à 14 pour PHYCEMED et de 1 à 8 pour ALBORANO. Ce paramètre constitue l'axe de temps en abscisse; les concentrations en ng/m^3 sont portées en ordonnée. Chaque barre horizontale représente un échantillon. A la lumière de ces figures, nous sommes amenés à faire plusieurs remarques.

1° Pour les trois campagnes, nous constatons que les concentrations d'aluminium et de fer sont en phase, principalement lors de PHYCEMED et ALBORANO.

2°. Les concentrations en plomb, en cuivre, en cadmium et en zinc ne sont pas en phase avec celles de l'aluminium et du fer.

TABLEAU 14

Campagne MED-ETNA : concentrations (ng/m³) normées par rapport au Fe(A.N).

Echantillons	Pb	Fe	Al	Cu	Cd	Zn
M01	31	105	87	1,0	2,0	12
M02	24	124	233	2,0	3,3	17
M03	48	94	107	3,6	7,5	23
M04	22	101	110	3,7	9,4	34
M05	89	224	217	9,1	6,4	41
M06	75	294	232	9,4	5,7	25
M07	34	183	126	2,9	1,7	28
M08	35	88	87	2,9	2,4	60
M09	59	151	160	3,8	1,9	73
M10	11	32	37	0,3	3,1	110
M11	65	201	330	2,2	2,4	300
M12	118	146	286	1,1	1,9	117
M13	34	190	274	1,4	0,3	143
M14	66	191	200	3,2	0,4	30
M15	38	176	132	1,9	0,2	20
M16	63	245	164	3,3	0,3	45
M17	58	283	124	2,0	0,3	26
M18	38	203	104	2,6	0,2	23
M19	51	213	128	3,5	1,3	38
\bar{x}_g	44	153	146	2,4	1,4	42
σ_g	1,7	1,6	1,6	2,16	3,5	2,2

TABLEAU 15

Campagne PHYCEMED : concentrations (ng/m^3) normées par rapport au Fe(A.N).

Echantillons	Pb	Fe	Al	Cu	Cd	Zn
P01	49	950	879	56	2,6	ND
P02	67	704	1 349	5	1,8	44
P03	59	594	1 068	2	1,2	46
P04	22	663	694	23	3,7	ND
P05	38	231	314	2	1,1	58,3
P06	9	32	71	3	<0,1	7,1
P07	6	30	82	2	0,3	4,2
P08	19	87	48	10	0,2	ND
P09	117	257	308	6,3	1,2	139
P10	68	120	85	2,3	1,2	48
P11	52	234	337	11,4	0,9	ND
P12	69	365	135	4,3	0,6	74
P13	11	61	100	<0,1	0,6	ND
P14	39	351	287	4	7	47
\bar{x}_g	33	208	243	4,1	0,9	35
σ_g	2,4	3,1	3,0	4,2	3,1	3

TABLEAU 16

Campagne ALBORANO : concentrations normées par rapport au Fe(AN)
(en ng/m³)

Echantillons	Pb	Fe	Al	Cu	Cd	Zn
A01						
A02	24	517	676	1,5	0,35	11
A03	26	363	1084	1,0	1,3	13
A04	56	324	330	6,6	5,0	35
A05	38	519	597	1,5	0,4	19
A06	19	214	206	1,0	0,6	13
A07	2	25	38	0,3	0,3	4
A08	12	144	193	2,2	0,5	14
\bar{x}_g	18	219	299	1,38	0,7	13
σ_g	2,9	2,9	3,0	2,5	2,7	1,9

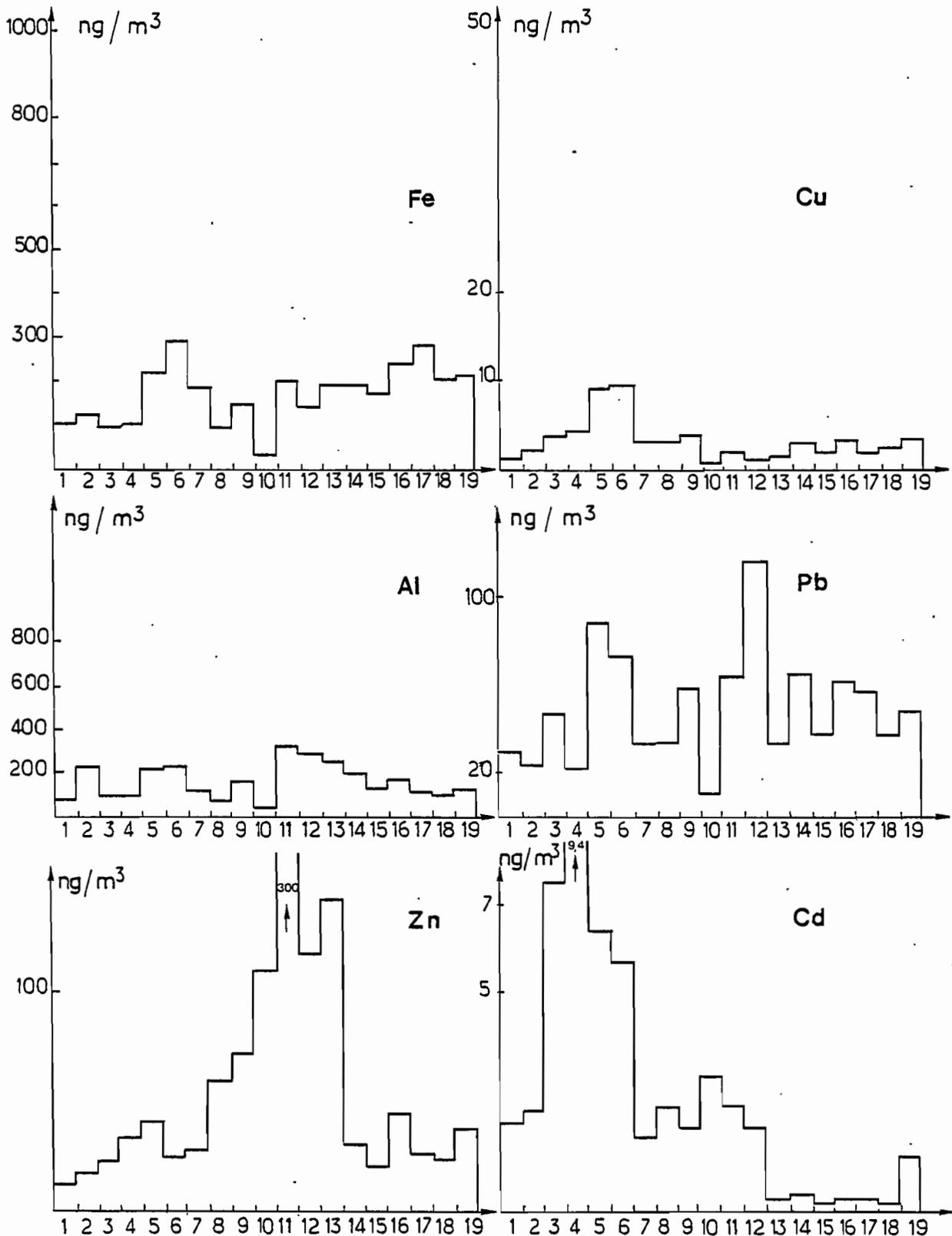


Figure 22.

MED-ETNA

Variation des concentrations en ng/m^3 des éléments dans l'atmosphère au cours de la campagne MED-ETNA 80. (Les échantillons sont classés dans l'ordre chronologique).

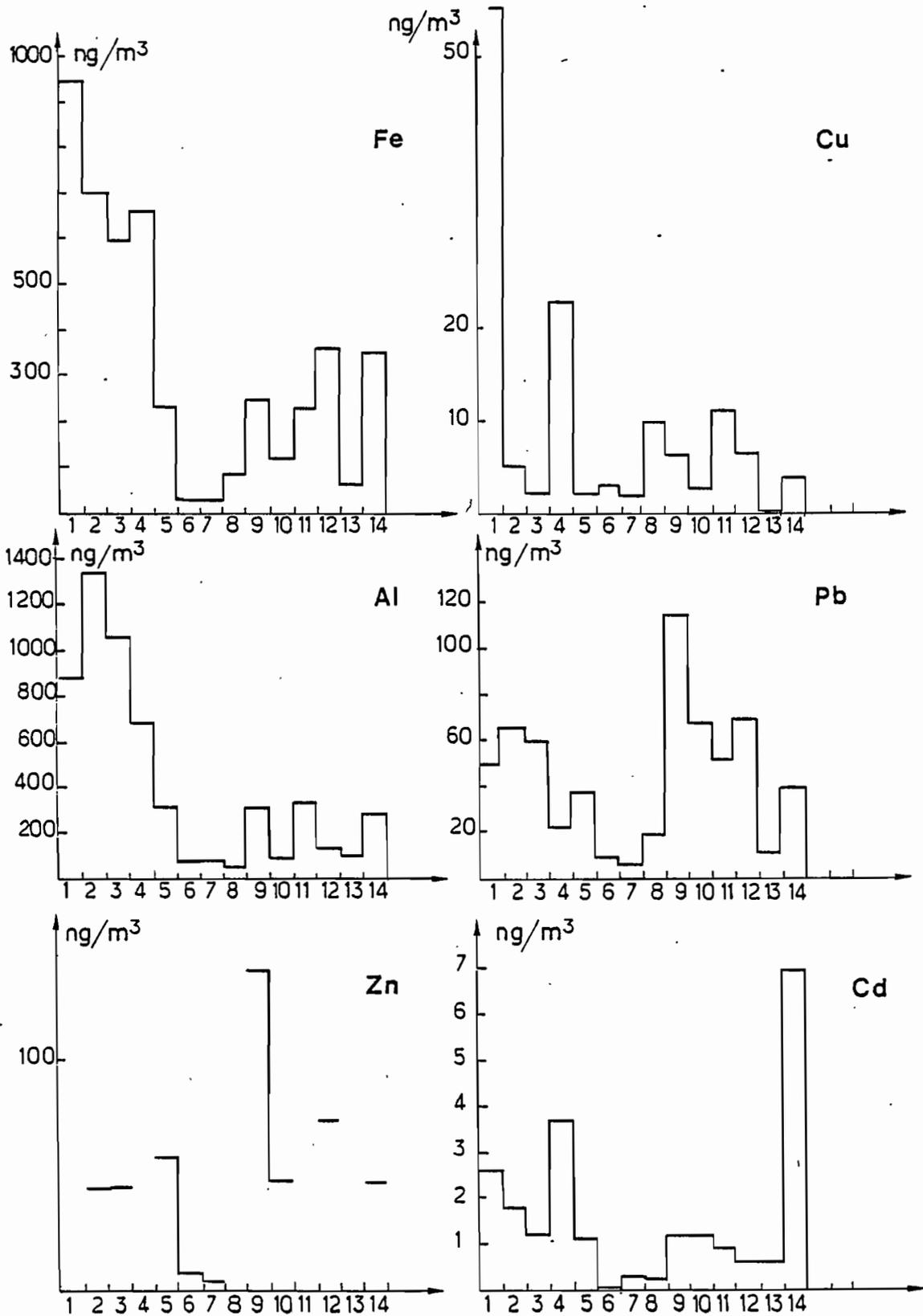


Figure 23. -PHYCEMED-3
Variation des concentrations en ng/m^3 des éléments dans l'atmosphère au cours de la campagne PHYCEMED 81.

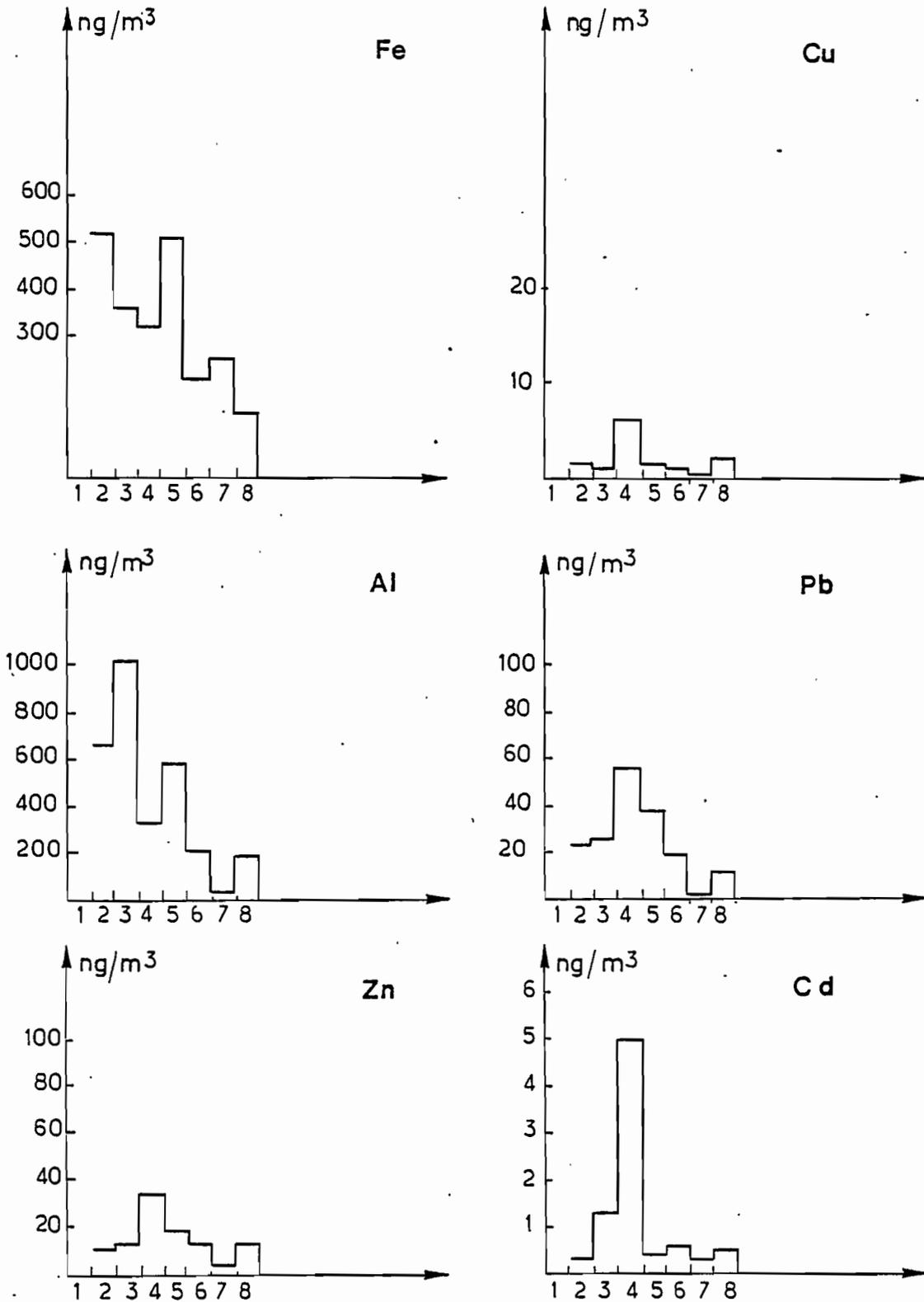


Figure 24. ALBORANO
Variation des concentrations en ng/m^3 des éléments dans l'atmosphère au cours de la campagne ALBORANO 81. (Les échantillons sont classés dans l'ordre chronologique de prélèvement).

Ceci pourrait être expliqué par le fait que ces métaux "traces" dans l'atmosphère de la Méditerranée occidentale ont une origine différente de celle du fer et de l'aluminium.

3°. Les concentrations en plomb, en cuivre, en cadmium et en zinc ne sont pas en phase entre elles, sauf pendant la campagne ALBORANO où la concentration de ces éléments ne semble pas varier d'une façon aléatoire.

Dans la dernière partie de ce travail, nous allons tenter d'expliquer les variations que nous observons en tenant compte des sources d'aérosols et du transport de ces aérosols au dessus de la Méditerranée occidentale.

QUATRIEME PARTIE

ORIGINE DES METAUX EN "TRACE"
DANS LES AEROSOLS MARINS
DE LA MEDITERRANEE OCCIDENTALE

4-1. INTRODUCTION

Dans l'aérosol marin, les métaux en "trace" peuvent provenir de différentes sources naturelles ou anthropogéniques. Nous avons dans ce travail, utilisé une approche classique qui consiste tout d'abord à voir dans quelle mesure les concentrations trouvées peuvent être expliquées par la présence de deux composantes majeures de l'aérosol marin: les aérosols continentaux d'origine détritiques (érosion éolienne des sols) et les particules de sel produites par le pétillage de la mer. La présence de ces deux types d'aérosol peut être caractérisée par des éléments de "référence".

Pour plusieurs raisons, en particulier son abondance dans les sols, il apparaît que, dans l'atmosphère marine, l'aluminium ou le fer sont des indicateurs valables de la présence d'aluminosilicates d'origine continentale. (Rahn 1976; Buat-Ménard, 1979). D'autre part, il est admis que la concentration du sodium dans l'atmosphère marine est un excellent indicateur de la composante océanique (Buat-Ménard, 1979).

Afin de savoir dans quelle mesure les abondances relatives des éléments dans les aérosols marins peuvent être expliquées par la présence d'aérosols d'origine continentale déritique et d'origine océanique, nous utiliserons un mode de calcul largement employé dans l'ensemble de la littérature concernant la chimie des aérosols marins (Working Symposium on Sea-Air Chemistry : Summary and Recommendations, Duce et al., 1972b; Rahn, 1976; TTPO-NAS, 1978; Buat-Ménard, 1979). On calcule, pour un élément donné dans l'aérosol marin, un facteur d'enrichissement par rapport à l'eau de mer : $EF_{mer}(x)$ et par rapport à la croûte terrestre : $EF_{croûte}(x)$, la composante de la croûte terrestre étant supposée représenter celle des sols.

4-2. CALCUL DES FACTEURS D'ENRICHISSEMENT

4-2-1. Calcul des EF_{croûte}

Il n'est pas facile de choisir une composition chimique de référence des aérosols continentaux détritiques. L'abondance des éléments "trace" peut varier d'un type de sol à l'autre, d'un facteur 5 (Aubert et Pinta, 1971). On adopte en général la composition moyenne des roches crustales déterminées par Taylor en 1964 (tableau 17a).

En considérant cette composition on déterminera pour chaque élément x des six éléments faisant l'objet de cette étude le facteur d'enrichissement "EF_{croûte}" par la formule :

$$EF_{croûte}(x) = \frac{(X/Al) \text{ aérosol marin}}{(X/Al) \text{ croûte terrestre}}$$

L'aluminium est considéré comme élément de référence des aérosols continentaux détritiques (Duce et al., 1976). On considèrera, comme cela est souvent fait (Buat-Ménard, 1983; Benard, 1979), qu'un $EF_{croûte}(x) > 5$ signifie que la concentration de l'élément x dans l'atmosphère marine n'est pas due uniquement à la présence des aérosols continentaux détritiques, ce qui nous entraîne à considérer que cet élément x est "enrichi" dans l'aérosol marin par rapport à la composante continentale détritique. En ce qui concerne le fer, nos résultats montrent que le facteur d'enrichissement du fer est très proche de 1. Du fait qu'il covarie avec l'aluminium, son origine est très vraisemblablement la même (fig.22, 23, 24).

4-2-2. Calcul des EF_{mer}

Comme pour le calcul de EF_{croûte}, il est indispensable de choisir une composition chimique de référence des métaux dans l'eau de mer.

Nous avons utilisé les valeurs données par M.S. Quinby-Hunt and K.K. Turekian (1983), (Tableau 17b). L'élément de référence est bien sûr le sodium, qui est, comme on l'a évoqué

TABLEAU 17a

Abondance moyenne des éléments étudiés dans la croûte terrestre (d'après Taylor, 1964)

Elément	Abondance dans la croûte terrestre ppm	Abondance relative par rapport à l'Al
Al	82 300	1,0
Fe	56 300	0,684
Pb	12,5	$1,5 \times 10^{-4}$
Zn	70	$8,5 \times 10^{-4}$
Cu	55	$6,68 \times 10^{-4}$
Cd	0,2	24×10^{-7}
Na	23 600	0,28

TABLEAU 17b

Abondance moyenne des éléments étudiés dans l'eau de mer de surface. (D'après M.S. Quinby-Hunt and K.K. Turekian, 1983).

Elément	Concentration totale $\mu\text{g/l}$	Abondance relative par rapport au sodium
Al	1	10^{-7}
Fe	0,008	8×10^{-10}
Pb	0,0136	$1,2 \times 10^{-9}$
Zn	0,0065	6×10^{-10}
Cu	0,034	3×10^{-9}
Cd	0,0003	$2,7 \times 10^{-11}$
Na	$10,8 \times 10^6$	1,0

au paragraphe 4-1, un excellent indicateur de la présence des particules de sels marins dans l'atmosphère.

Ces valeurs sont valables pour une eau de mer moyenne mais elles sont probablement différentes en Méditerranée. Les travaux de Laumond et al., 1982, montrent des valeurs de Pb, Cd et Cu supérieures. Cependant comme nous le verrons, les valeurs de EF_{mer} sont tellement élevées (10^3 à 10^8) que dans le contexte présent, le choix de la composition de l'eau de mer n'affecte pas les conclusions que nous tirerons du calcul des EF_{mer} . Pour chaque élément x, EF_{mer} est donné par la formule :

$$EF_{mer}(x) = \frac{(X/Na) \text{ aérosol marin}}{(X/Na) \text{ eau de mer}}$$

4-3. MISE EN EVIDENCE DE L'ENRICHISSEMENT DU Pb, DU Cu et DU Cd PAR RAPPORT A LA COMPOSANTE MARINE.

En nous basant sur les valeurs du Na obtenues par M. Arnold en activation neutronique non destructive (tableau 18), nous avons calculé les EF_{mer} du plomb, du cuivre et du cadmium. Ceux-ci sont très élevés. Le tableau ci-dessous nous donne les valeurs extrêmes des EF_{mer} des trois éléments pour chacune des trois campagnes.

	MED-ETNA	PHYCEMED	ALBORANO
$EF_{mer}(Pb)$	$5,2 \times 10^6$ à $1,1 \times 10^8$	$7,9 \times 10^4$ à $1,6 \times 10^8$	$1,5 \times 10^6$ à $1,1 \times 10^8$
$EF_{mer}(Cu)$	$1,6 \times 10^5$ à $4,1 \times 10^6$	$7,9 \times 10^2$ à $8,1 \times 10^6$	$9,6 \times 10^4$ à $1,9 \times 10^6$
$EF_{mer}(Cd)$	$4,5 \times 10^6$ à $3,5 \times 10^8$	$1,8 \times 10^5$ à 8×10^7	$5,3 \times 10^6$ à $2,7 \times 10^8$

Ces résultats montrent qu'une source océanique avec la composition donnée au tableau 17b, ne peut donc expliquer les concentrations trouvées.

TABLEAU 18

Concentrations en ng/m^3 du sodium à l'état particulaire dans l'atmosphère de la Méditerranée occidentale, déterminées par analyse en activation neutronique.

ECHANTILLONS	CAMPAGNES		
	MED-ETNA 80	PHYCEMED 81	ALBORANO 81
W01	1 264	1 676	
W02	3 659	4 105	312
W03	1 956	1 346	146
W04	1 258	4 279	1 489
W05	1 130	5 083	2 020
W06	575	2 027	1 404
W07	353	3 529	2 638
W08	1 028	580	716
W09	448	1 033	
W10	273	1 451	
W11	2 655	2 666	
W12	1 201	4 341	
W13	2 379	39 997	
W14	1 365	2 422	
W15	912		
W16	858		
W17	495		
W18	463		
W19	715		

On sait cependant que les aérosols produits par l'océan peuvent être enrichis en ces métaux (Buat-Ménard, 1979). Néanmoins, ainsi que le discute M. Arnold (1984), en examinant les covariations des concentrations de Na et de tous les éléments mesurés par absorption atomique et activation neutronique, il semble très peu probable que ce phénomène puisse rendre compte des concentrations que nous observons.

4-4. MISE EN EVIDENCE DE L'ENRICHISSEMENT DU Pb, DU Cu et du Cd PAR RAPPORT A LA SOURCE CONTINENTALE DETRITIQUE.

4-4-1. Enrichissement du plomb.

Au tableau 19, figurent les $EF_{\text{croûte}}$ du plomb pour chaque échantillon. Ce tableau appelle les commentaires suivants:

- Pour MED-ETNA.

La moyenne géométrique des 19 facteurs d'enrichissement du plomb par rapport à la croûte terrestre est de 1 990. La variabilité est faible dans l'ensemble à l'exception des facteurs d'enrichissement des échantillons 02 et 13 qui représentent à peine un tiers de la moyenne géométrique de l'ensemble de la campagne.

- Pour PHYCEMED.

La moyenne géométrique des 14 facteurs d'enrichissement du plomb par rapport à la composante continentale détritique des échantillons prélevés pendant la campagne PHYCEMED est de 1 281, soit nettement plus faible que celle qui a été calculée pour MED-ETNA. Par contre une forte variabilité du facteur d'enrichissement d'un échantillon à l'autre peut atteindre un facteur 20. Les plus faibles valeurs sont constatées pour les échantillons prélevés au début de la campagne avec un maximum pour les échantillons 08, 10 et 12 qui ont été prélevés respectivement au large de l'Afrique du Nord, la Tunisie et entre la Sardaigne et la Corse.

- Pour ALBORANO.

La moyenne géométrique des facteurs d'enrichissement des sept échantillons prélevés pendant cette campagne est très faible par rapport à celles des autres campagnes : 378. La variabilité des valeurs de ces facteurs d'enrichissement est beaucoup moins importante que celle qui a été constatée pour la campagne PHYCEMED. A part le pic pour l'échantillon numéro 4, on pourra considérer que la variabilité des facteurs d'enrichissement est faible; en effet, l'écart-type est de 1,9 en tenant compte de toutes les valeurs, mais il n'est que de 1,6 en écartant la valeur de l'échantillon 04.

En résumé, nous constatons que dans nos échantillons, le plomb est toujours très enrichi par rapport à la source continentale détritique. Nous retrouvons ici une situation généralement observée dans l'atmosphère marine (Buat-Ménard 1979, 1983). Ce plomb n'est donc certainement pas associé aux alumino-silicates. De plus, ainsi que le montre Arnold (1984), l'absence de corrélation entre les concentrations du plomb et celles de l'aluminium indique l'existence de régions sources et de modes de transport différents d'une part pour le plomb et d'autre part pour l'aluminium. Nous voyons en outre, au tableau ci-après, que la moyenne de l' $EF_{\text{croûte}}^{\text{Pb}}$ varie d'une campagne à l'autre. Ceci traduit la variabilité différente des concentrations moyennes de plomb et d'aluminium. Ainsi, tandis que l'aluminium est en moyenne 2,5 fois plus élevé durant ALBORANO que durant MED-ETNA, le plomb est en moyenne deux fois plus faible.

	MED-ETNA	PHYCEMED	ALBORANO
$EF_{\text{croûte}}^{\text{Pb}}$ moyen	1 991	1 281	379
Moyenne géométrique de la concentration d'Al	141	223	334
Moyenne géométrique de la concentration de Pb	38	30	19

TABLEAU 19

Facteur d'enrichissement du plomb par rapport à la composante continentale détritique $EF_{\text{croûte Pb}}$.

ECHANTILLONS W41	CAMPAGNES		
	MED-ETNA	PHYCEMED	ALBORANO
01	2 356	885	ND
02	684	324	230
03	2 967	363	153
04	1 317	544	1 125
05	2 711	790	408
06	2 124	1 616	586
07	1 553	437	281
08	2 655	6 666	419
09	2 416	2 502	
10	2 057	5 239	
11	1 290	2 521	
12	2 734	3 369	
13	799	1 536	
14	2 166	889	
15	1 881		
16	2 524		
17	3 093		
18	2 438		
19	2 619		
\bar{x}_g	1 991	1 281	379
σ_g	1,18	2,66	1,43

4-4-2. Enrichissement du cuivre par rapport à la croûte terrestre.

Les valeurs des $EF_{\text{croûte}}$ du cuivre figurent au tableau 20.

- Pour MED-ETNA

La variabilité des $EF_{\text{croûte}}(\text{Cu})$ des 19 échantillons est moindre que pour le plomb. On ne constate qu'un rapport de 10 entre les deux valeurs extrêmes (6 et 50). En analysant de près ces $EF_{\text{croûte}}(\text{Cu})$, on peut les classer aisément en trois groupes.

a) Ceux de forte valeur : ce sont les facteurs d'enrichissement des échantillons de M03 jusqu'à M09 et les deux derniers échantillons de la campagne, M18 et M19. Ils correspondent pour les sept premiers, à toute la zone couvrant presque la mer Tyrrhénienne les deux derniers ont été prélevés au large de Syracuse en Sicile, du côté de la mer Ionienne. Ces régions se trouvent, d'une part très proches des continents, d'autre part, de part et d'autre du volcan l'Etna. Ces deux indications seront peut-être une piste pour déterminer éventuellement l'origine de cet enrichissement en cuivre.

b) Ceux de valeur moyenne : ce sont les facteurs d'enrichissement qui correspondent aux échantillons de M10 à M13 prélevés dans une région formant un croissant entre la Tunisie et la Sicile.

- Pour PHYCEMED

La variabilité des facteurs d'enrichissement des 14 échantillons est très grande si l'on tient compte des résultats de l'échantillon P13, on a une moyenne géométrique de 30, avec un écart-type de 8,5; les valeurs des $EF_{\text{croûte}}(\text{Cu})$ présentent des pics très forts et l'on obtient ainsi un rapport entre les deux valeurs extrêmes qui dépasse 130.

Si l'on écarte cette valeur très faible de l'échantillon P13, on obtient une moyenne géométrique plus élevée 46,6 avec un écart-type de 4,19.

TABLEAU 20

Facteur d'enrichissement du cuivre par rapport à la composante continentale détritique $EF_{\text{croûte Cu}}$.

ECHANTILLONS W41	CAMPAGNES		
	MED-ETNA	PHYCEMED	ALBORANO
01	16	239	ND
02	13	6	3
03	51	6	1
04	50	123	30
05	63	11	4
06	60	110	7
07	34	33	12
08	51	767	17
09	36	31	
10	14	39	
11	10	126	
12	6	48	
13	8	4	
14	24	21	
15	21		
16	30		
17	25		
18	37		
19	41		
\bar{x}_g	25	40	7
σ_g	2,04	4,48	2,9

- Pour ALBORANO

Les valeurs des facteurs d'enrichissement par rapport à la croûte terrestre du cuivre des échantillons prélevés dans la mer d'Alboran sont très faibles avec une certaine variabilité. La moyenne géométrique de ces facteurs d'enrichissement n'est que de 6,8 avec un écart-type de 2,9.

En résumé, on remarque :

1°. Le cuivre est enrichi dans l'atmosphère de la Méditerranée Occidentale; $EF_{\text{croûte}}(\text{Cu})$ varie de 1 à 767. Comme pour le plomb le cuivre n'est probablement pas associé à la source continentale détritique.

2°. D'une campagne à l'autre, la moyenne de $EF_{\text{croûte}}(\text{Cu})$ varie beaucoup. (Tableau ci-dessous)

	MED-ETNA	PHYCEMED	ALBORANO
$EF_{\text{croûte}}(\text{Cu})$ moyen	25	40	7
Moyenne géométrique de la concentration d'Al	141	223	334
Moyenne géométrique de la concentration de Cu	2,1	4,1	1,5

Les moyennes géométriques des concentrations de l'aluminium et du cuivre varient, elles aussi, mais de façon différente. La valeur peu élevée du $EF_{\text{croûte}}$ moyen du cuivre durant ALBORANO résulte à la fois de concentrations en aluminium plus fortes et de concentrations en cuivre plus faibles que durant les deux autres campagnes.

TABLEAU 21

Facteur d'enrichissement du cadmium par rapport à la composante continentale détritique $EF_{\text{croûte}}^{\text{Cd}}$.

ECHANTILLONS W41	CAMPAGNES		
	MED-ETNA	PHYCEMED	ALBORANO
01	9 816	3 104	ND
02	5 879	545	172
03	28 979	421	525
04	34 977	5 511	6 313
05	12 103	1 419	223
06	10 177	374	1 136
07	5 625	1 176	3 223
08	11 283	5 144	1 083
09	4 908	1 643	
10	34 720	5 796	
11	2 970	2 806	
12	2 790	1 739	
13	516	4 664	
14	796	1 010	
15	619		
16	686		
17	1 105		
18	762		
19	4 208		
\bar{x}_g	4 079	1 267	907
σ_g	4,07	6,51	3,7

4-4-3. Enrichissement du cadmium par rapport à la croûte terrestre.

Les résultats figurent au tableau 21.

- Pour MED-ETNA.

En ce qui concerne les échantillons prélevés lors de la campagne MED-ETNA, on obtient une moyenne géométrique des facteurs d'enrichissement par rapport à la source continentale détritique en cadmium très élevée : 4079. Elle dépasse de loin celles obtenues pour les échantillons prélevés pendant la campagne PHYCEMED et ALBORANO. La variabilité des $EF_{\text{croûte}}(\text{Cd})$ est très grande, l'écart-type de la moyenne géométrique de ces facteurs d'enrichissement est de 4,07. Le rapport entre les valeurs extrêmes de ces mêmes $EF_{\text{croûte}}(\text{Cd})$ dépasse 60.

La plupart des échantillons prélevés dans l'atmosphère de la mer Tyrrhénienne montrent que cette atmosphère est la plus enrichie en cadmium; on obtient des facteurs d'enrichissement qui dépassent les 10 000. Par contre, les échantillons prélevés au large de la Tunisie et aux environs de Malte, montrent que l'atmosphère de la région est moins enrichie en cadmium qu'au dessus de la mer Tyrrhénienne.

- Pour PHYCEMED.

Avec une variabilité beaucoup plus accentuée que celle qui a été obtenue pour la campagne MED-ETNA, les facteurs d'enrichissement par rapport à la croûte terrestre en cadmium des échantillons de la campagne PHYCEMED ont une moyenne géométrique de 1267 et un écart-type très élevé de 6,5. Le rapport entre les deux valeurs extrêmes des $EF_{\text{croûte}}(\text{Cd})$ dépasse bien 100. Comme pour la campagne MED-ETNA, on constate que les enrichissements de l'atmosphère marine du bassin occidental de la Méditerranée en cuivre et en cadmium sont assez élevés et variables d'une région à une autre. Donc l'hypothèse qui laisserait entendre que la mer Méditerranée est soumise à de fortes perturbations résultant d'un transport à grande échelle

d'aérosols anthropogéniques vient encore une fois de se confirmer.

- Pour ALBORANO.

La moyenne géométrique des $EF_{\text{croûte}}(\text{Cd})$ des échantillons prélevés dans la mer d'ALBORAN est de 907,2 avec un écart-type de 3,7 contre 4079 pour MED-ETNA (mentionné plus haut) et 1267 pour PHYCEMED. Comme ces valeurs l'indiquent, l'enrichissement de l'atmosphère de la mer l'ALBORAN en cadmium est plus faible que celui de l'atmosphère du reste du bassin occidental de la Méditerranée. Mais les résultats obtenus dans cette région montrent qu'elle est aussi soumise à des perturbations si l'on en juge par la grande variabilité des résultats des $EF_{\text{croûte}}(\text{Cd})$ des échantillons prélevés dans cette région.

En résumé, on remarque dans le tableau ci-dessous, 1° que le cadmium est très enrichi dans l'atmosphère de la Méditerranée occidentale et $EF_{\text{croûte}}(\text{Cd})$ est compris entre 172 et 34 977. Comme le plomb et le cuivre, il n'est donc pas lié à la source continentale détritique.

2° Les valeurs moyennes plus élevées de $EF_{\text{croûte}}(\text{Cd})$ durant MED-ETNA, résultent à la fois de concentrations moyennes en Cd plus élevées et de concentrations moyennes plus basses en Al, qu'au cours des deux autres campagnes.

	MED-ETNA	PHYCEMED	ALBORANO
$EF_{\text{croûte}}(\text{Cd})$ moyen	4 079	1 267	907
Moyenne géométrique de la concentration d'Al	141	223	334
Moyenne géométrique de la concentration du Cd	1,2	0,8	0,7

Conclusion : les mesures obtenues montrent qu'une source continentale détritique avec la composition donnée au tableau 17b, ne peut expliquer les concentrations en plomb, cuivre et cadmium des aérosols collectés. Rappelons que c'est aussi le cas de la source marine même en tenant compte du fractionnement à l'interface air-mer (voir chap. 4-3). On trouve ainsi au-dessus de la Méditerranée, une situation observée de façon générale au-dessus de l'océan. Des travaux antérieurs de la littérature indiquent que d'autres sources pourraient être à l'origine de cet enrichissement. En effet, Zoller et al. (1974), ont fait remarquer que ces métaux enrichis sont volatils et que ces enrichissements pourraient être causés par des processus naturels ou anthropogéniques à haute température. Ces processus impliqueraient une émission à l'état gazeux, suivie d'une condensation sous forme de très petites particules capables de se disséminer dans toute la troposphère. De son côté, Rahn (1972) a souligné que ce phénomène de volatilisation-condensation et d'association à la composante la plus fine de l'aérosol a été démontré pour les émissions industrielles (hauts fourneaux, aciéries, centrales électriques). Par contre Duce et al., 1975, ont suggéré que ces enrichissements pourraient être aussi d'origine naturelle telle que l'activité volcanique, l'émission de composés volatils par les végétaux terrestres.

Si tel est le cas, on doit retrouver les particules en question dans la fraction la plus fine des aérosols. Dans ce qui va suivre, on va examiner les résultats de la répartition granulométrique obtenus grâce aux prélèvements d'aérosols par impaction.

4-5. REPARTITION GRANULOMETRIQUE DES PARTICULES EN SUSPENSION DANS L'ATMOSPHERE MARINE.

Comme on l'a déjà indiqué en première partie, pour des raisons techniques et matérielles, on n'a pu analyser qu'une dizaine d'impacteurs sur l'ensemble des trois campagnes. Nous avons, dans les tableaux 22 à 26, exprimé les résultats en μg par échantillon et en pourcentage de la concentration présente dans chaque classe de taille (la correspondance entre taille et n° d'étage de l'impacteur est donnée en première partie (1-1-2). Nous ne donnons pas ici les concentrations par volume d'air échantillonné en raison de l'incertitude sur les débits d'air. Cependant, elles sont proches de celles trouvées sur les filtres totaux. Les numéros d'échantillons-impacteurs correspondent à ceux des filtres totaux.

4-5-1. Pour l'aluminium

Sur l'ensemble des trois campagnes, la concentration d'aluminium porté par les particules de diamètre supérieur à $0,95 \mu\text{m}$ représente 87 %. 27 % sont portés par des particules ayant un diamètre compris entre $0,95$ et $3 \mu\text{m}$. 5 % de la concentration sont portés par des particules dont le diamètre est compris entre $0,95$ et $0,49 \mu\text{m}$ contre 7 % sur des particules de diamètre inférieur à $0,49 \mu\text{m}$. Comme on le verra, cette répartition est presque identique à celle du fer pour l'ensemble des trois campagnes, ce qui confirme notre analyse sur le fait que ces deux éléments sont liés à la même origine (continentale détritique). (tableau n°22).

Dans le détail on constate :

- Pour MED-ETNA

Les aérosols porteurs d'aluminium, de diamètre supérieur à $0,95 \mu\text{m}$ prélevés sur les impacteurs EI01 et EI10 correspondant respectivement au nord de la Sicile et au nord de la Tunisie, représentent 72 % et 59 % de la concentration totale des impacteurs. Les aérosols de même taille représentent

TABLEAU 22

Répartition granulométrique de la concentration d'aluminium en suspension dans l'atmosphère marine lors de chaque campagne et pour l'ensemble des trois campagnes en Méditerranée Occidentale.

MED-ETNA				PHYCEMED				ALBORANO				
Impacteur	Etage	C/Etage μg	%	Impacteur	Etage	C/Etage μg	%	Impacteur	Etage	C/Etage μg	%	
01	1 + 2	23	42	01	1 + 2	287	68	01	1 + 2	494,8	63,2	
	3 + 4	20,4	37		3 + 4	82	20		3	3	109,7	14
	5	5,5	10		5	14,5	3		4	104,9	13,4	
	6	6	11		6	38	9		5	16,8	2,11	
	Σ	54,9			Σ	421,5			Σ	781,9	7,11	
05	1	27,2	34	03-04	1 + 2	297	60	03	1 + 2	381,4	58,3	
	2	18,2	24		3 + 4	157	32		3	44,9	6,8	
	3	0,2	0		5	27	5		4	165,7	25,3	
	4	18,6	23		6	14	3		5	12,22	1,8	
	5	15,6	19		6 _B	0	0		6	49,2	7,5	
	6	0	0		Σ	495			Σ	653,42		
10	1 + 2	13,5	21	08-09	1 + 2	81	48	MED-ETNA + PHYCEMED + ALBORANO Sur 10 Impacteurs				
	3 + 4	24	38		3	28,66	17					
	5	21,4	34		4	27,58	16	Etage	Conc/Etage	%		
	6	4,4	7		5	13,46	8		μg			
	Σ	63,3			6	17,6	11	1+2	1 834,9	59,5		
16	1	28,2	20	12-13	1 + 2	129,4	58	3+4	849,9	27,6		
	2	54,2	39		3	8,06	4	5	162,54	5,3		
	3	24,4	18		4	10,1	4	6	233,86	7,5		
	4	23,7	17		5	27,06	12					
	5	9	6		6	48,96	22					
	6	0	0		Σ	223,58						
	Σ	139,5										

81 et 94 % de la concentration de fer dans les régions couvrant respectivement l'est de la mer Tyrrhénienne et au large de la Méditerranée à l'est de Malte.

- Pour PHYCEMED.

Les particules porteuses d'aluminium de diamètre supérieur à $0,95 \mu\text{m}$ représentent plus de 80 % de la concentration des impacteurs correspondants, sauf pour les aérosols prélevés au large de l'Afrique (échantillons PI08-09 et PI12-13); dans ce cas, cette fraction représente 64 % de la concentration totale.

- Pour ALBORANO.

La répartition granulométrique de l'aluminium est semblable à celle des autres campagnes où, en moyenne, 90 % de la concentration totale de l'aluminium sont portés par des particules ayant un diamètre supérieur à $0,95 \mu\text{m}$.

4-5-2. Pour le fer

Comme pour l'aluminium, la majorité du fer est portée par des aérosols de grosse taille. En effet, en consultant le tableau 23 on remarque qu'en moyenne, les particules porteuses de fer ayant un diamètre supérieur à $3 \mu\text{m}$ représentent 54 % de la concentration totale; celles qui ont un diamètre compris entre $0,95 \mu\text{m}$ et $3 \mu\text{m}$ représentent 31 %; environ 15 % de la concentration sont portés par des particules ayant un diamètre inférieur à $0,95 \mu\text{m}$. Dans le détail, cette répartition est légèrement différente d'une campagne à l'autre.

- Pour MED-ETNA

Les impacteurs prélevés dans la mer Tyrrhénienne (EI01-05), montrent qu'en moyenne, les aérosols porteurs de fer ayant un diamètre supérieur à $0,95 \mu\text{m}$ représentent 77 % des concentrations; par contre, les aérosols de même taille représentent 87 % de la concentration au large de la Méditerranée à l'est de Malte.

TABLEAU 23

Répartition granulométrique de la concentration d'aluminium en suspension dans l'atmosphère marine de chaque campagne et pour l'ensemble des trois campagnes en Méditerranée Occidentale.

MED-ETNA				PHYCEMED				ALBORANO			
Impacteur	Etage	C/Etage µg	%	Impacteur	Etage	C/Etage µg	%	Impacteur	Etage	C/Etage µg	%
01	1 + 2	30,2	36,2	01	1 + 2	212,6	52,6	01	1 + 2	231,6	64,9
	3 + 4	34,6	41,5		3 + 4	129,6	32,1		3	64,8	18,2
	5	13,6	16,3		5	29,8	7,3		4	36,8	10,3
	6	4,8	5,7		6	31,6	7,8		5	10,3	2,9
	≤	83,2			≤	403,6			6	13,4	3,7
05	1	24,1	28,3	03-04	1 + 2	212,6	49	03	1 + 2	235,6	72,4
	2	18,4	21,6		3 + 4	165,6	38,1		3	26	8
	3	2,1	2,4		5	30,8	7,1		4	17,5	5,4
	4	21,3	25		6	24,8	5,7		5	10	3
	5	19,2	22,5		6B	0	0		6	36,4	11,2
	6	0	0		≤	433,8			≤	325,5	
10	1 + 2	19,8	35,4	08-09	1 + 2	31,6	37,8	MED-ETNA + PHYCEMED + ALBORANO Sur 10 Impacteurs			
	3 + 4	19,2	34,4		3	15	17,9				
	5	7,6	13,6		4	18	21,5				
	6	9,2	16,4		5	12	14,3				
	≤	55,8			6	6,8	8,1				
16	1	25,6	13,5	12-13	1 + 2	53,6	48,2	1 + 2	1 157,8	54,4	
	2	62,1	32,9		3	14,8	13,3	3 + 4	656,7	30,9	
	3	34,6	18,3		4	15,2	13,6	5	170,7	8	
	4	41,6	22		5	12,8	11,5	6	141,8	6,7	
	5	24,6	13		6	14,8	13,3				
	6	0	0		≤	111,2					
	≤	188,5									

- Pour PHYCEMED

Comme pour MED-ETNA, plus de 75 % en moyenne de la concentration totale en fer sont portés par des aérosols ayant un diamètre supérieur à 0,95 μ m. On remarque aussi, comme pour l'aluminium, que la répartition granulométrique du fer diffère légèrement d'une région à l'autre. On note que le fer ainsi que l'aluminium, sont moins portés par des particules de grosse taille dans l'atmosphère au large de l'Afrique du Nord et au large de la Sicile que dans le golfe du Lion.

- Pour ALBORANO

En moyenne, plus de 90 % de la concentration du fer sont portés par des aérosols de grosse taille. On remarque donc que dans l'ensemble des trois campagnes, la majorité des particules de fer et d'aluminium est portée par des aérosols de grosse taille.

On retrouve ici une situation analogue, constatée par plusieurs auteurs (Duce et al., 1976; Buat-Ménard, 1979; Marchal, 1983).

4-5-3. Pour le plomb

En consultant le tableau 24, on remarque qu'en moyenne et au contraire du fer et de l'aluminium, les aérosols porteurs de plomb ayant un diamètre inférieur à 0,95 μ m représentent 63 % de la concentration totale contre 15 et 13 % respectivement pour le fer et l'aluminium.

Dans le détail et par campagne, la situation est la suivante :

- Pour MED-ETNA

A l'exception de l'impacteur EIO5 prélevé au large des côtes italiennes à la hauteur de Capri, les résultats obtenus par les autres impacteurs indiquent qu'en moyenne 60 % des concentrations de plomb sont portés par des aérosols ayant un diamètre inférieur à 0,95 μ m.

En effet, 80 % de la concentration du plomb prélevé par

TABLEAU 24

Répartition granulométrique de la concentration d'aluminium en suspension dans l'atmosphère marine de chaque campagne et pour l'ensemble des trois campagnes en Méditerranée Occidentale.

MED-ETNA				PHYCEMED				ALBORANO					
Impacteur	Etage	C/Etage μ g	%	Impacteur	Etage	C/Etage μ g	%	Impacteur	Etage	C/Etage μ g	%		
01	1 + 2	0,9	5	01	1 + 2	4,736	8,25	01	1 + 2	1,870	10,6		
	3 + 4	3,76	24		3 + 4	15,76	27,4		3	1,6	9		
	5	4,58	29		5	16,18	28,2		4	4,33	24,5		
	6	6,4	40		6	20,68	36		5	4,13	23,4		
	Σ	15,64			Σ	57,356			Σ	17,61	32,2		
05	1	1,77	14	03-04	1 + 2	4,96	10,6	03	1 + 2	3,66	9,5		
	2	0	0		3 + 4	13,36	28,6		3	1,78	4,6		
	3	0	0		5	12,68	27,1		4	6,78	17,6		
	4	9,57	80,7		6	14,48	31		5	9,18	23,8		
	5	0,51	4,3		6 _B	1,16	2,4		6	17,08	44,3		
	6	0	0		Σ	46,64			Σ	38,48			
Σ	11,85												
10	1 + 2	4,72	8,2	08-09	1 + 2	1,94	4,4	MED-ETNA + PHYCEMED + ALBORANO Sur 10 Impacteurs					
	3 + 4	15,76	27,5		3	1,82	4,1						
	5	16,18	28,2		4	6,48	14,8	Etage	Conc/Etage μ g	%			
	6	20,6	35,9		5	12,18	28	1 + 2	28,546	7,9			
	Σ	57,26			6	21,08	48,4				3 + 4	105,760	29
			Σ	43,5		5	104,210				28,6		
16	1	0	0	12-13	1 + 2	1,32	5,9	6	125,64	34,5			
	2	2,67	4,9		3	1,34	6	1 + 2	28,546	7,9			
	3	4,47	8,3		4	3,28	14,8				3 + 4	105,760	29
	4	15,67	29,1		5	5,22	23,6				5	104,210	28,6
	5	23,37	43,4		6	10,88	49,3	6	125,64	34,5			
	6	7,6	14,1		Σ	22,04							
Σ	53,78												

l'impacteur EI05 sont portés par des particules ayant un diamètre compris entre $0,95\mu\text{m}$ et $1,5\mu\text{m}$. On peut ainsi considérer que sur l'ensemble de la campagne MED-ETNA, une grande partie de la concentration du plomb est portée par des aérosols de petite taille.

- Pour PHYCEMED

Les aérosols porteurs de plomb ayant un diamètre inférieur à $0,95\mu\text{m}$ et prélevés dans l'atmosphère du golfe du Lion (échantillon PI01), représentent en moyenne 62 % de la concentration totale du plomb prélevé dans la région. Par contre, 75 % de la concentration prélevée dans l'atmosphère des côtes africaines et à l'ouest des îles de la Sardaigne et de la Corse, sont portés par des particules de diamètre inférieur à $0,95\mu\text{m}$ (échantillon PI08-09 et PI12-13). On constate alors que cette région est plus soumise que le reste des autres régions à des retombées d'aérosols de petite taille porteurs de plomb.

- Pour ALBORANO

On constate pour cette campagne, qu'en général, les aérosols porteurs de plomb ont la même répartition granulométrique que ceux des autres campagnes. En moyenne, 60 % de la concentration totale prélevée dans l'atmosphère de la région de la mer d'Alboran sont portés par des aérosols de diamètre inférieur à $0,95\mu\text{m}$.

On démontre ainsi, que dans l'atmosphère marine de la Méditerranée Occidentale, la majorité de la quantité de plomb paraît être associée à des aérosols de petite taille. Cette répartition qui ne correspond pas, comme on l'a déjà vu, à celles du fer et de l'aluminium, montre bien que le plomb dans l'atmosphère marine n'est pas porté par le même type d'aérosols que le fer et l'aluminium.

4-5-4. Pour le cuivre.

La répartition granulométrique des aérosols porteurs de cuivre diffère légèrement de celle des aérosols porteurs de plomb. On trouve que les particules ayant un diamètre inférieur à $0,95 \mu\text{m}$ et porteuses de cuivre représentent en moyenne 50 % de la concentration totale (tableau 25). Pour chacune des campagnes, la répartition est la suivante :

- Pour MED-ETNA

Les aérosols porteurs de cuivre prélevés au nord de la Sicile et au nord de la Tunisie et ayant un diamètre inférieur à $0,95 \mu\text{m}$ représentent en moyenne 50 % de la concentration en cuivre dans les régions correspondantes. Par contre, la totalité des aérosols porteurs de cuivre prélevés au large de la Méditerranée à l'est de Malte et au large de la côte du sud de l'Italie (au niveau de Capri), ont un diamètre inférieur à $0,95 \mu\text{m}$.

- Pour PHYCEMED

En moyenne seulement 36 % de la concentration en cuivre prélevée dans l'atmosphère du golfe du Lion sont associés à des particules ayant un diamètre inférieur à $0,95 \mu\text{m}$, contre 50 % dans l'atmosphère de la côte africaine et à l'ouest de la Sardaigne et de la Corse.

- Pour ALBORANO

La répartition granulométrique des aérosols porteurs de cuivre lors de la campagne ALBORANO est semblable à celle de PHYCEMED.

On remarque ainsi, que dans l'atmosphère marine de la Méditerranée Occidentale, en moyenne la moitié de la quantité de cuivre paraît être associée à des particules de petite taille. Il est intéressant de noter qu'une partie du cuivre dans l'atmosphère marine ne semble pas être associée au même type d'aérosols que celui du fer et de l'aluminium.

TABLEAU 25

Répartition granulométrique de la concentration d'aluminium en suspension dans l'atmosphère marine de chaque campagne et pour l'ensemble des trois campagnes en Méditerranée Occidentale.

MED-ETNA				PHYCEMED				ALBORANO			
Impacteur	Etage	C/Etage μg	%	Impacteur	Etage	C/Etage μg	%	Impacteur	Etage	C/Etage μg	%
01	1 + 2	0,6	26	01	1 + 2	0,72	27	01	1 + 2	0,89	28
	3 + 4	0,51	22		3 + 4	0,94	36		3	0,3	9,4
	5	0,47	20		5	0,82	31		4	0,29	9,1
	6	0,74	32		6	0,13	5		5	1,17	36,9
	Σ	2,32			Σ	2,61			6	0,52	16,4
05	1	0	0	03-04	1 + 2	1,1	41	03	1 + 2	1,02	40
	2	0	0		3 + 4	0,6	22		3	0,18	7
	3	0	0		5	0,47	17		4	0,36	14,1
	4	0,26	23		6	0,52	19		5	0,39	15,2
	5	0,12	10		6B	0	0		6	0,6	23,5
	6	0,74	66		Σ	2,69			Σ	2,55	
10	1 + 2	0,46	17	08-09	1 + 2	0,44	14	MED-ETNA + PHYCEMED + ALBORANO Sur 10 Impacteurs			
	3 + 4	0,74	28		3	0,37	12				
	5	0,6	23		4	0,6	19	Etage	Conc/Etage	%	
	6	0,82	31		5	0,83	27	1 + 2	5,73	25	
	Σ	2,62			6	0,84	27				3 + 4
16	1	0	0	12-13	1 + 2	0,5	22	5	5,8	25,3	
	2	0	0		3	0,25	11	6	5,59	24,4	
	3	0	0		4	0,38	16				
	4	0	0		5	0,46	20				
	5	0,47	100		6	0,68	30				
	6	0	0		Σ	2,27					
Σ	0,47										

4-5-5. Pour le cadmium

Pour l'ensemble des trois campagnes, on remarque en consultant le tableau 26 une grande similitude entre la répartition granulométrique moyenne des aérosols porteurs de cadmium et celle des porteurs de cuivre. La situation est cependant variable d'une campagne à l'autre.

- Pour MED-ETNA

Dans l'atmosphère de la mer Tyrrhénienne (échantillons MI01-05), 80 % en moyenne de la concentration prélevée dans la région sont portés par des particules ayant un diamètre inférieur à 0,95 μ m, contre 49 % dans l'atmosphère du large de la Méditerranée à l'est de Malte (échantillons MI10-16).

- Pour PHYCEMED

L'atmosphère du nord de la Méditerranée et celle des côtes africaines (échantillons PI01 et PI08-09) sont soumises aux retombées d'aérosols de petite taille porteurs de cadmium, représentant en moyenne 70 % de la concentration totale prélevée dans ces régions. Par contre, dans l'atmosphère des régions couvrant le nord des îles Baléares et l'ouest de la Sardaigne et de la Corse, les aérosols de petite taille porteurs de cadmium, ne représentent en moyenne que 34 % de la concentration totale prélevée dans ces régions (échantillons PI03-04 et PI12-13)

- Pour ALBORANO

Sur l'ensemble de cette campagne, on remarque qu'en moyenne 50 % de la concentration totale prélevée dans la régions sont portés par des particules de diamètre inférieur à 0,95 μ m.

On peut alors dire que dans l'ensemble de l'atmosphère de la Méditerranée Occidentale, le cadmium est porté par des aérosols de petite taille, représentant en moyenne plus de 50 % de la concentration totale en particulier dans l'atmosphère de la mer Tyrrhénienne où elle atteint 80 %.

En conclusion, les résultats obtenus à partir des échantillons d'impacteurs à cascade, synthétisés fig.24 , montrent que :

1° l'aluminium et le fer sont portés par les fractions les plus grosses des aérosols. Par conséquent, bien qu'il existe sur les derniers étages des impacteurs, des concentrations détectables d'aluminium et de fer, le fait que l'essentiel des concentrations de ces métaux soit porté par des particules de grosse taille, confirme, comme on l'a déjà évoqué, l'origine continentale détritique de ces métaux.

2° Le plomb, le cuivre et le cadmium sont en général portés par les fractions les plus fines des aérosols. Ceci démontre qu'une part appréciable de leur concentration a donc une origine différente,

a) des aérosols continentaux détritiques

b) des particules de sels marins, ces deux familles étant essentiellement associées à la grosse particule. Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'origine de ces métaux peut résulter de phénomènes de volatilisation-condensation et d'association à la composante la plus fine de l'aérosol.

Pour expliquer nos résultats, l'hypothèse d'une origine industrielle paraît vraisemblable, mais nous devons tenir compte de la présence du volcanisme aérien en Méditerranée. Nous allons tenter à la fin de ce chapitre, de faire la part des contributions respectives de ces deux sources. Nous résumerons l'approche utilisée par notre équipe (Arnold et al., 1982; Arnold, 1984), fondée sur l'utilisation combinée des traceurs géochimiques et des trajectographies des masses d'air.

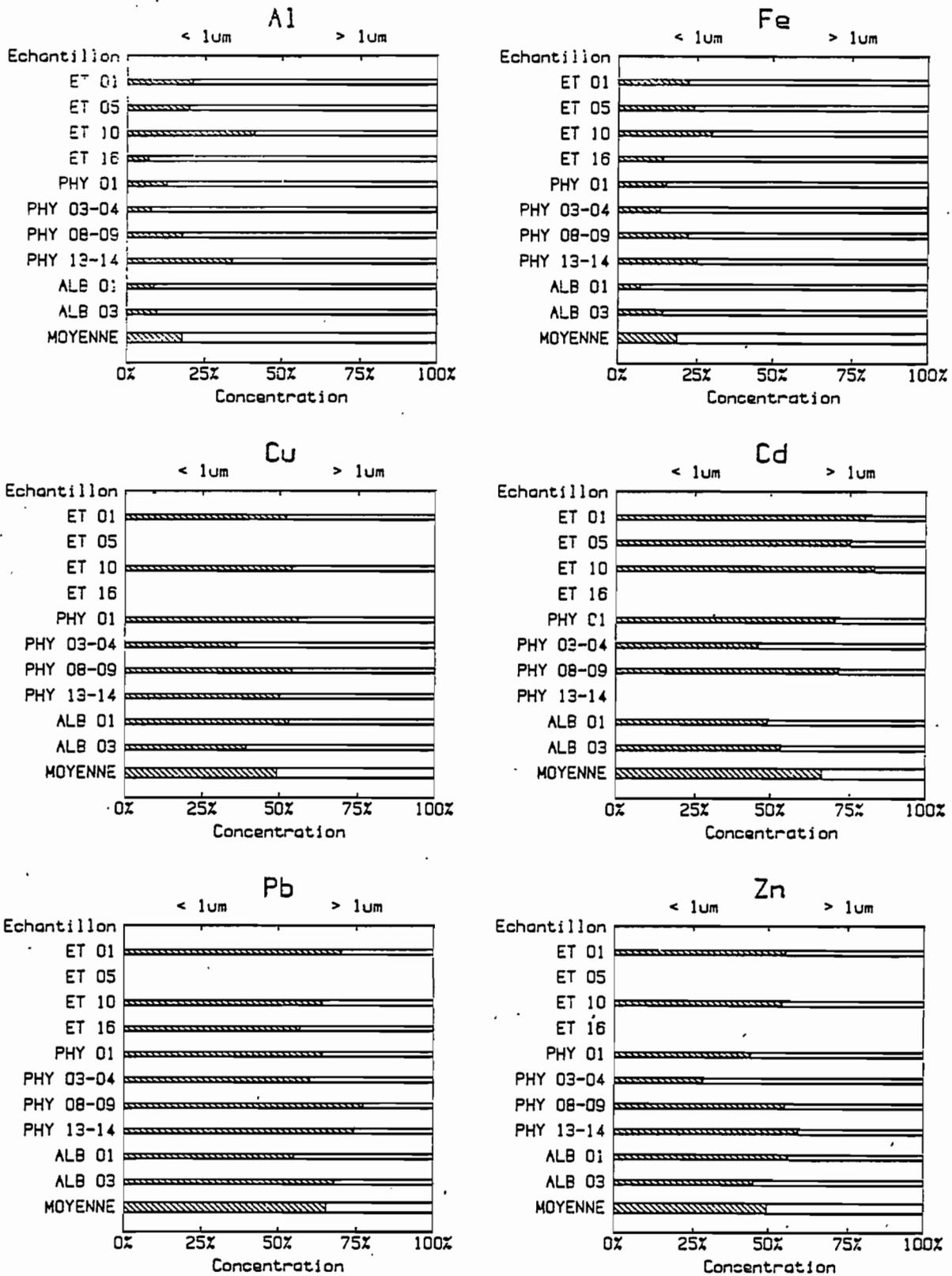


Figure 25. Répartition granulométrique de Al, Fe, Cu, Zn, Pb et Cd dans l'aérosol marin de la Méditerranée Occidentale.

4-6. CONTRIBUTIONS RESPECTIVES DU VOLCANISME AERIEN ET
DES EMISSIONS INDUSTRIELLES.

4-6-1. Contribution volcanique.

Il a été démontré que l'Etna était un important émetteur en métaux enrichis dans l'atmosphère méditerranéenne (Buat-Ménard et Arnold, 1978; Arnold et al., 1981; Bergametti, 1982). Arnold (1984) a essayé de mettre directement en évidence, la présence d'aérosols volcaniques dans nos échantillons au cours de MED-ETNA. Il a utilisé pour cela, le rapport $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ comme indicateur de ce type d'aérosols (Lambert et al., 1981). Bien que ce signal permette effectivement de mettre en évidence la présence d'aérosols volcaniques dans certains de nos échantillons de la campagne MED-ETNA (EW10-11-14-18) en provenance de l'Etna ou du Stromboli, les calculs effectués par Arnold montrent que les concentrations de métaux associés à ces aérosols peuvent rendre compte de 10 à 100 % des concentrations mesurées dans ces échantillons pour le cuivre. Pour le plomb et le cadmium. cependant, l'apport volcanique compte pour moins de 10 % des concentrations totales observées.

Ces indications sont les premières à mettre directement en évidence la contribution volcanique en métaux dans l'atmosphère de la Méditerranée Occidentale, loin de la source. Elles confirment en partie le rôle que peut jouer le volcanisme dans ce bassin. Cependant, les résultats obtenus pour MED-ETNA indiquant la faible fréquence d'apparition du signal ^{210}Po d'origine volcanique, montrent que la contribution de la source volcanique dans l'enrichissement du plomb, du cuivre et du cadmium dans l'atmosphère du bassin occidental de la Méditerranée est négligeable.

Les concentrations en ^{210}Po et ^{210}Pb lors des campagnes PHYCEMED et ALBORANO n'ont pas été mesurées; cependant la reconstitution pour chaque prélèvement (durée moyenne 24h), des trajectoires antérieures des masses d'air échantillonnées

pour différentes altitudes (sol, 850 mb, 700 mb) a été effectuée avec la collaboration de l'E.E.R.M. de Magny les Hameaux (Centre d'Etudes et de Recherches Atmosphériques de la Météorologie Nationale); Cette reconstitution ne permet pas de mettre en évidence, à priori, la possibilité d'un transport depuis l'Etna ou le Stromboli.

En résumé, le petit nombre d'échantillons collectés jusqu'à présent dans le bassin occidental de la Méditerranée, ne nous indique pas pour l'instant une contribution majeure du volcanisme sur l'abondance du plomb, du cuivre et du cadmium. Cette contribution est probablement plus élevée en Méditerranée centrale et orientale où le régime des vents d'est et du sud peut transporter les aérosols volcaniques. Pour la Méditerranée Occidentale, il semble donc probable que l'enrichissement du plomb, du cuivre et du cadmium dans les aérosols ait pour origine la source anthropogène.

4-6-2. Contribution anthropogène.

Dans le tableau ci-dessous, nous représentons les moyennes des concentrations du plomb, du cuivre et du cadmium pour nos trois campagnes, ainsi que celles obtenues par Buat-Ménard et Chesselet (1979) dans l'atmosphère de l'Atlantique Nord et celles observées dans les régions urbaines côtières.

Elément	MEDITERRANEE OCCIDENTALE ⁽¹⁾			Atlantique Nord ⁽²⁾	Régions Urbaines côtières	
	MED-ETNA	PHYCEMED	ALBORANO		Monaco ⁽³⁾	Marseille ⁽⁴⁾
Pb	44	33	18	7	171	305
Cu	2,4	4,1	1,4	0,76	7,5	ND
Cd	1,4	0,9	0,7	0,13	4,5	5,9

(1) Ce travail

(2) Buat-Ménard et Chesselet (1979)

(3) Baron (non publié)

(4) Viala et al., 1979.

Les résultats sont exprimés en ng/m³

En consultant ce tableau, on constate que les concentrations moyennes de ces éléments dans l'atmosphère de la Méditerranée Occidentale sont de 2 à 10 fois supérieures à celles de l'atmosphère de l'Atlantique Nord. Elles sont par contre inférieures d'un ordre de grandeur au moins, aux concentrations généralement mesurées en régions industrielles ou urbaines (Viala et al., 1981, Baron, non publié).

On assiste ici à une situation intermédiaire entre une atmosphère océanique comme celle de l'Atlantique Nord, éloignée des influences immédiates des sources anthropogènes et une atmosphère très contaminée par l'activité humaine. On retrouve ainsi le caractère particulier de l'environnement de la Méditerranée où la proximité des sources de ces métaux, leurs influences sur les concentrations observées sont plus intenses qu'en océan ouvert. De plus, cette proximité devrait expliquer aussi la grande variabilité des concentrations dans l'espace et dans le temps ainsi que la différence notable entre les concentrations moyennes des trois campagnes. En effet, les émissions anthropogènes dans l'atmosphère des pays plus ou moins industrialisés bordant la Méditerranée, constituent de nombreuses sources potentielles et dispersées de plomb, de cuivre et de cadmium. D'autre part, ainsi que nous allons le voir, l'étude des trajectoires des masses d'air échantillonnées montre sur des intervalles de temps rapprochés (12h), des changements notables des régions de provenance des aérosols. Cette étude montre tout d'abord que la majorité des masses d'air dans lesquelles ont été prélevés les échantillons a généralement balayé depuis moins de trois jours, les régions industrielles de l'Europe Occidentale et Centrale. Ces masses d'air ont donc été probablement contaminées par des émissions d'aérosols anthropogènes.

L'examen des quelques cas suivants nous apporte une explication de la variabilité des concentrations d'un jour à l'autre.

L'étude de la trajectoire de la masse d'air relative à l'échantillon 6 de la campagne MED-ETNA (fig. 26a) permet de constater un transport rapide, passant au dessus de la région de Rome (source proche du point d'échantillonnage) qui se traduit par un pic de concentration simultané en éléments

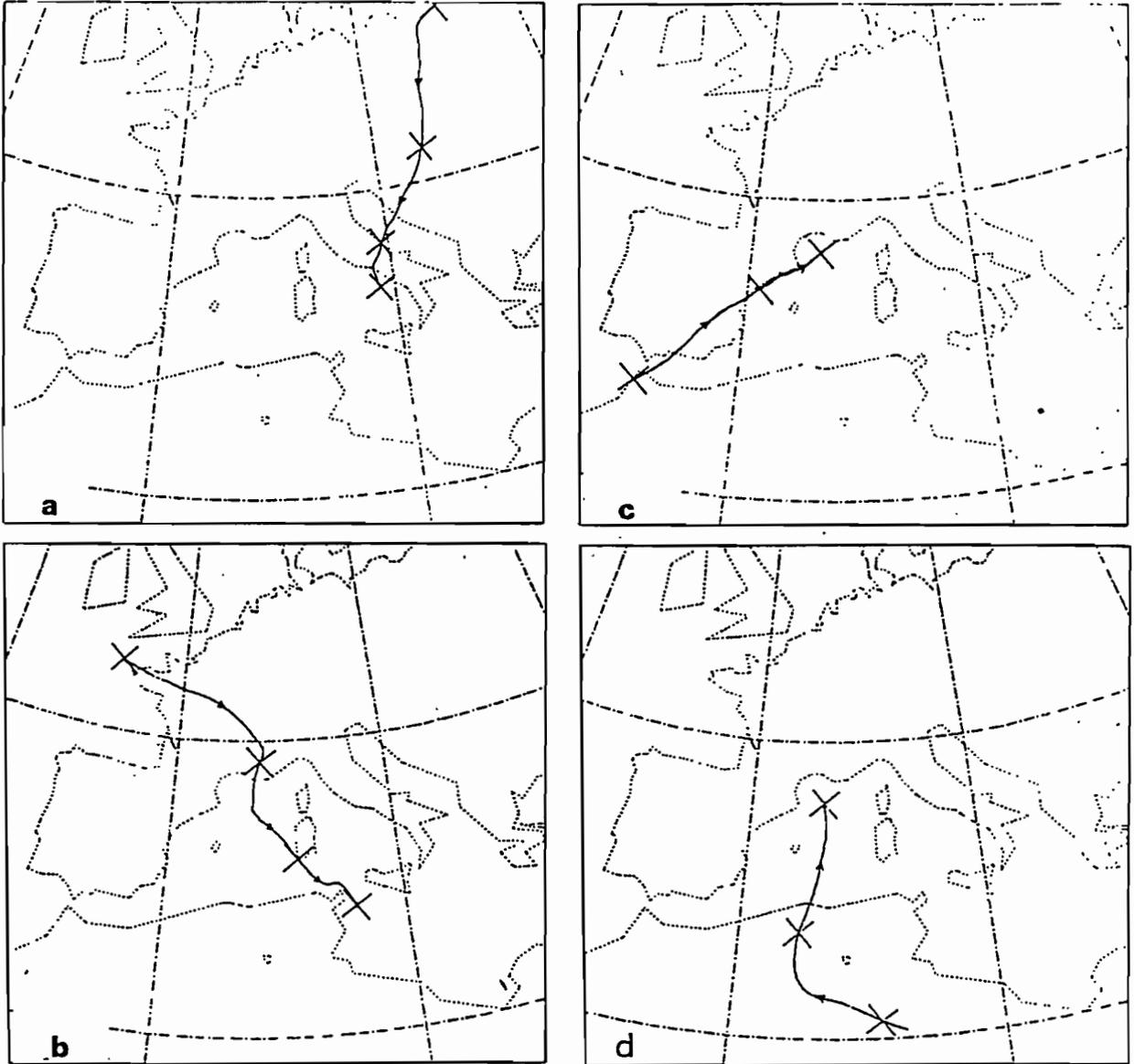


Figure 26. a, b, c, d. Exemples de trajectoires de masses d'air au cours des campagnes ETNA 80 et PHYCEMED 81.

d'origine continentale détritique et en métaux lourds issus de l'activité anthropogène (fig.22). La trajectoire à 850 mb de la masse d'air relative aux échantillons 11 et 12 de la campagne MED-ETNA montre l'influence du mistral soufflant dans la vallée du Rhône jusqu'au niveau de la Tunisie (fig.26b) et explique les fortes concentrations en métaux lourds obtenues.

Les quatre premiers échantillons de la campagne PHYCEMED ont été prélevés dans les masses d'air d'origine saharienne, ce qui explique d'une part la forte concentration en éléments d'origine détritique pour les échantillons PWO2, PWO3 et PWO4 (fig.26d) et d'autre part la forte concentration en éléments d'origine anthropogène pour l'échantillon PWO1 (fig.26c).

En effet, la trajectoire des masses d'air relatives à l'échantillon PWO1 permet d'expliquer le fort pic de concentration en éléments enrichis observé sur cet échantillon, puisqu'elles se prolongent en grande partie au dessus de l'Espagne en traversant des régions de forte activité industrielle (Malaga, Valence et Barcelone) avant d'arriver rapidement au point d'échantillonnage.

Les faibles valeurs des concentrations en métaux enrichis des échantillons PWO6 et PWO7 pourraient s'expliquer par le fait que les masses d'air correspondant à ces échantillons ont une trajectoire depuis l'Atlantique en passant par le détroit de Gibraltar jusqu'au point de l'échantillonnage. (fig.27).

Nous ne disposons pas de trajectoires des masses d'air pour les échantillons de la campagne ALBORANO. Mais, les valeurs relativement faibles des concentrations observées lors de cette campagne pourraient être expliquées par la situation géographique assez particulière de cette région. En effet, les masses d'air qui ont servi à la collection des échantillons n'ont traversé que peu de régions de forte activité industrielle.

Il semble donc que les variations des concentrations absolues des éléments dans les échantillons collectés peuvent être expliquées en partie par l'examen des trajectoires des

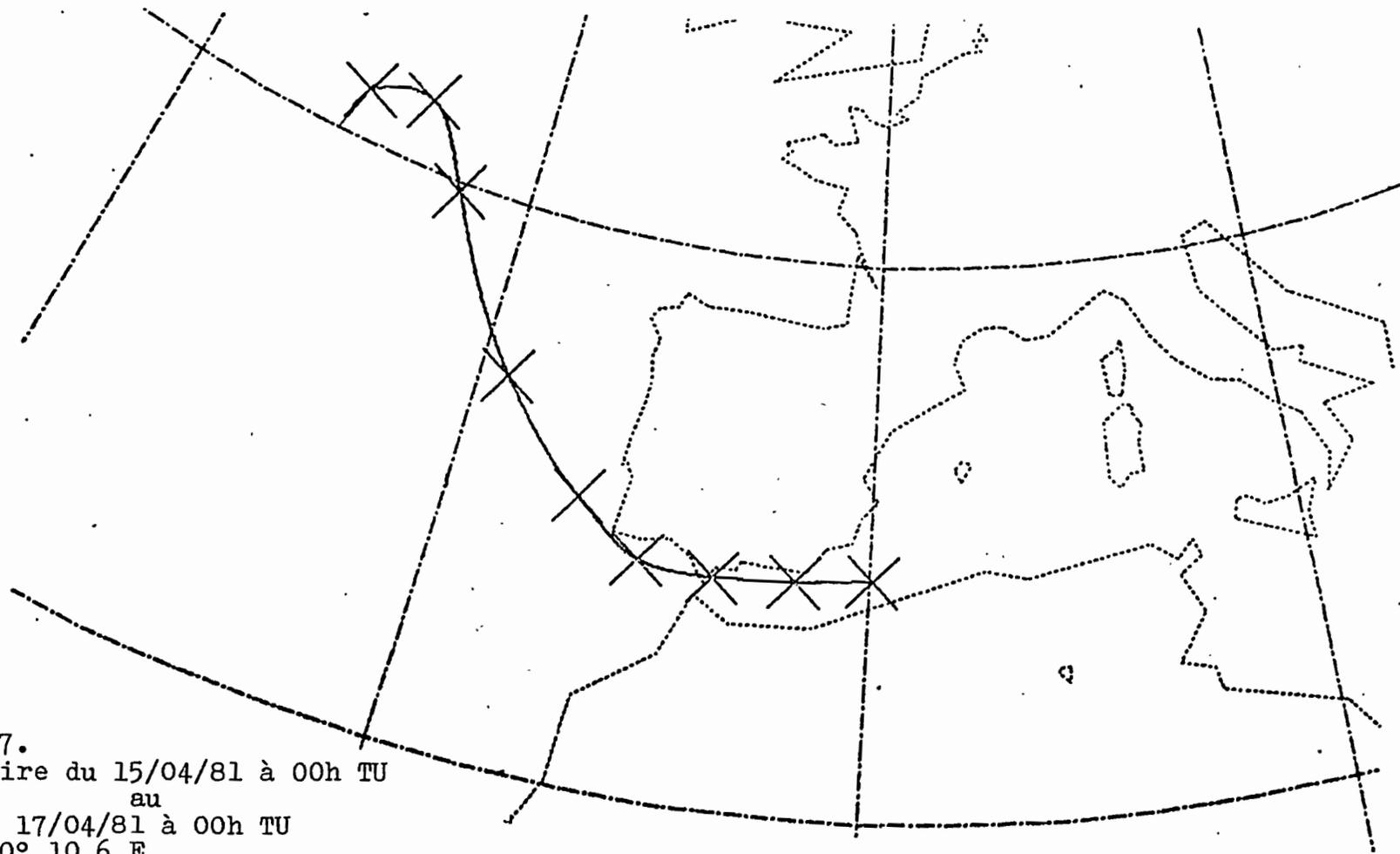


Figure 27.
Trajectoire du 15/04/81 à 00h TU
au
17/04/81 à 00h TU
Point : 0° 10,6 E
925 mb

masses d'air, mais elles dépendent aussi de nombreux autres facteurs affectant essentiellement les conditions de résidence des aérosols transportés dans la masse d'air depuis les zones-sources jusqu'au point d'échantillonnage (par exemple l'intensité des précipitations). Les trajectographies nous permettent aussi de mieux comprendre les données granulométriques mentionnées précédemment. Ainsi le fait que la composante "grosses particules" de l'aluminium et du fer durant PHYCEMED soit plus marquée pour l'impacteur PI01, résulte à notre avis des fortes concentrations de poussières en provenance du Sahara (fig.26d).

4-6-3. Confirmation de l'origine anthropogène du plomb.

Dans ce paragraphe, nous ferons état de la mise en évidence d'une origine du plomb liée à la combustion des essences automobiles par une approche tenant compte des excès de Br par rapport à sa concentration liée à la fraction des aérosols d'origine marine (Arnold, 1984). En effet, depuis 1923, on a commencé à introduire dans l'essence, des dérivés alcoylés du plomb, principalement le plomb tétraméthyle $Pb(CH_3)_4$ et de plomb tétraéthyle $Pb(C_2H_5)_4$ pour améliorer les qualités anti-détonnantes. On les mélange avec du chlorure et du bromure d'éthylène pour éviter les dépôts dans les chambres de combustion (P. Chovin, 1973; A. Seghaïer, 1980). On recueille à l'échappement un halogénure mixte de plomb (Pb,Br,Cl) Elichégaray, 1980. Bien que ce composé puisse être partiellement décomposé au cours de son séjour dans l'atmosphère, on peut s'attendre à ce que les concentrations de plomb soient en corrélation avec celles du brome en excès dans nos échantillons. Arnold a exprimé cette hypothèse par la relation :

$$\frac{Br}{Na} = A + B \frac{Pb}{Na}$$

où Na, Pb, Br représentent les concentrations de ces éléments dans nos échantillons. A est le rapport $\frac{Br}{Na}$ (dans les particules marines) et B est le rapport $\frac{Br}{Pb}$ (dans les aérosols enrichis en brome et en plomb).

Il a présenté sur la figure 28 les variations des rapports Br/Na en fonction de Pb/Na pour tous nos échantillons des trois campagnes. On remarque une bonne corrélation positive ($R = 0,85$). D'autre part le coefficient B qui donne le rapport Br/Pb dans les aérosols enrichis, a pour valeur 0,19, ce qui est dans la gamme du rapport Br/Pb dans les gaz d'échappement des essences. Il ressort donc que cette corrélation des concentrations du plomb avec celles du brome en excès, viennent renforcer les arguments en faveur d'une origine anthropogène du plomb dans l'atmosphère de la Méditerranée Occidentale.

4-6-4. Représentativité des résultats obtenus.

On peut s'interroger sur la représentativité de nos conclusions à l'échelle de l'année, étant donné le petit nombre d'échantillons collectés. Par exemple, Chester et al., 1984, ont collecté huit échantillons en mer Tyrrhénienne en septembre 1979 et trouvent des concentrations en plomb en cuivre et en cadmium 2 à 5 fois plus faibles que nous, durant le début de la campagne MED-ETNA (EW01 à EW08) dans la même région en août 1980. Nous pensons que cette différence est due à des facteurs météorologiques. En effet, les trajectoires des masses d'air lors de l'échantillonnage effectué par Chester et al., viennent du sud ou de l'est, tandis que durant MED-ETNA elles viennent en général du nord (Arnold, 1984). Si ceci confirme notre explication de la variabilité des concentrations; on peut cependant s'interroger sur la représentativité des concentrations moyennes obtenues. Néanmoins, les fréquences des trajectoires des masses d'air sur sept ans (de janvier 1975 à décembre 1981) effectuées pour nous par J. Miller (NOAA) pour un point central de la Méditerranée Occidentale, montrent que pendant plus d'un tiers du temps, les masses d'air proviennent du nord et sont passées au-dessus de l'Europe Occidentale industrielle. Ce cas est le plus fréquent immédiatement après le régime d'ouest (50 % des cas). Ces proportions sont légèrement différentes pour notre étude. En effet, les trajectoires venant du nord sont en général plus fréquentes (aux environs de 50 % des cas).

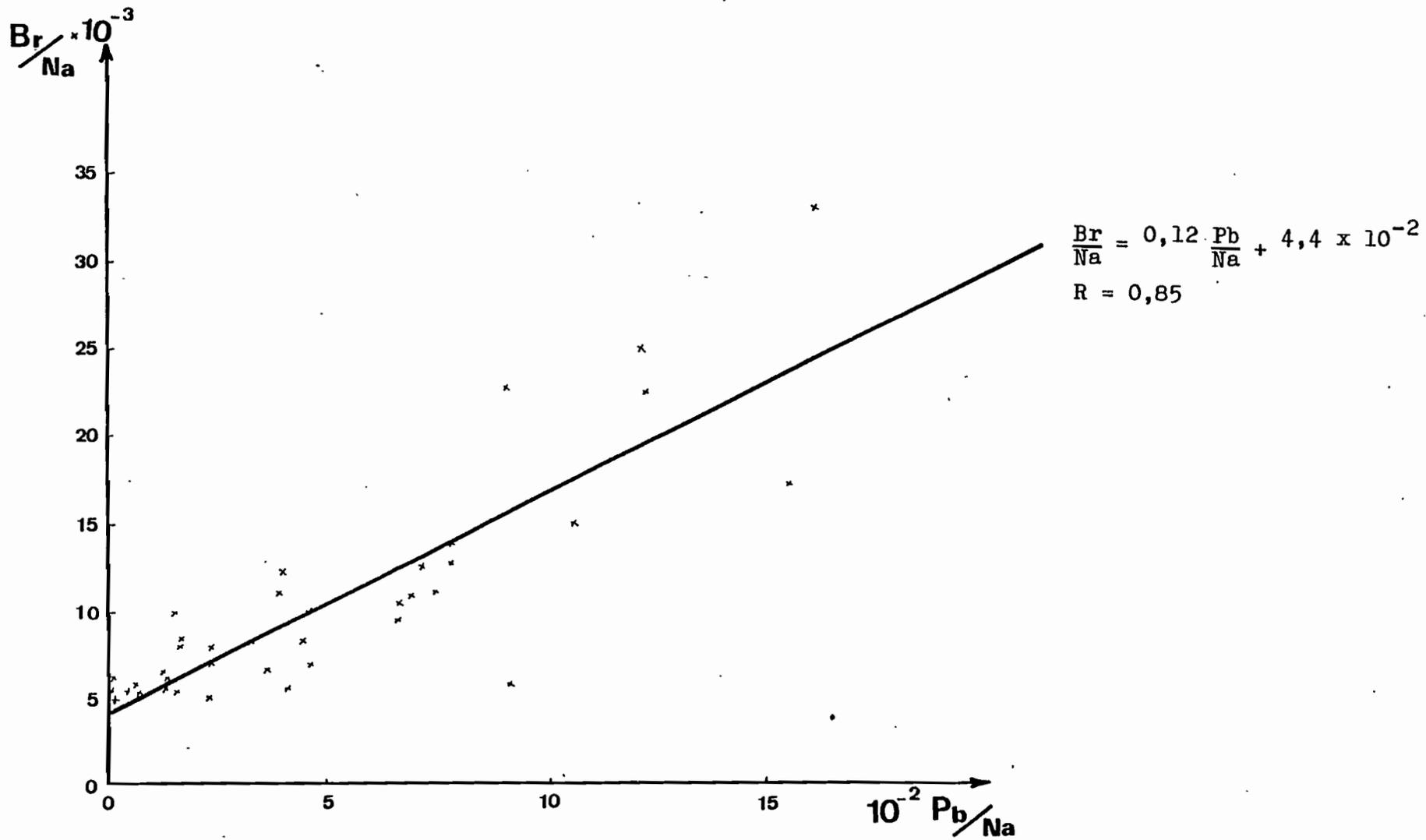


Figure 28. Variation du rapport Br/Na en fonction du rapport Pb/Na pour tous les échantillons des trois campagnes

Il est donc possible que les concentrations moyennes du plomb, du cuivre et du cadmium trouvées dans le cadre de ce travail donnent une image d'un aérosol moyen plus "pollué" que la réalité. Nous considérerons cependant que notre travail donne l'ordre de grandeur des concentrations moyennes de plomb, de cuivre et de cadmium d'origine industrielle dans l'atmosphère de la Méditerranée Occidentale.

CINQUIEME PARTIE

CONCLUSION

L'utilisation de l'absorption atomique sans flamme nous a permis de déterminer les concentrations du plomb, du cuivre, du cadmium, du zinc, du fer et de l'aluminium dans l'atmosphère de la Méditerranée Occidentale. Nos résultats portent sur 40 échantillons collectés durant trois campagnes sur des filtres Whatman 41 (filtres totaux) et 10 sur des impacteurs à cascade de type Sierra. Ces prélèvements ont été obtenus grâce à un contrôle rigoureux de la propreté des prélèvements et des analyses. Il m'a fallu optimiser les conditions de préparation et de l'utilisation de la spectrométrie d'absorption atomique pour l'analyse de très faibles quantités de matière. Nous avons essayé d'exploiter pour la première fois sur des échantillons atmosphériques l'effet Zeeman comme moyen de correction des absorptions non spécifiques en absorption atomique.

Les résultats obtenus pour le cadmium sur 41 échantillons, montrent que ce nouveau procédé permet de mieux corriger les absorptions non spécifiques en absorption atomique que la méthode classique basée sur l'utilisation de la lampe au deutérium. En raison de l'acquisition récente de ce matériel par l'O.R.S.T.O.M., les résultats que nous avons utilisés pour le cadmium n'ont pu être obtenus par cette méthode et pourront donc être à juste titre considérés comme légèrement surestimés.

Nous avons ensuite intercalibré les résultats obtenus par absorption atomique avec ceux obtenus par activation neutronique non destructive sur les mêmes échantillons. Nous avons ainsi pu montrer pour le fer et le zinc que, dans la majeure partie des cas, les résultats obtenus par les deux méthodes d'analyse sont de même qualité.

Nous avons pu faire ressortir de la discussion de nos résultats, les principales conclusions suivantes :

1) Les concentrations moyennes sont dans l'ensemble, peu variables d'une campagne à l'autre. En effet, celles du plomb et du zinc ne sont pas significativement différentes pour MED-ETNA et PHYCEMED, mais elles demeurent légèrement supérieures à celles trouvées pour ALBORANO. Pour le fer et l'aluminium, les concentrations moyennes sont plus élevées au cours de la campagne ALBORANO qu'au cours des deux autres campagnes. Pour le cuivre, il apparaît que la concentration moyenne est presque le double au cours de la campagne PHYCEMED qu'au cours des autres campagnes. Enfin, pour la campagne MED-ETNA, le cadmium a une concentration moyenne supérieure à celle observée au cours des campagnes ALBORANO et PHYCEMED.

2) Pour les trois campagnes et pour tous les éléments, la concentration est très variable d'un échantillon à l'autre. Cependant, nous remarquons que les concentrations de l'aluminium et du fer sont en phase, principalement lors de PHYCEMED et ALBORANO. Par contre celles du plomb, du cuivre, du cadmium et du zinc ne sont pas en phase avec celles de l'aluminium et du fer et ne sont pas en phase entre elles, sauf pour la campagne ALBORANO où la concentration de ces éléments ne semble pas varier d'une façon aléatoire.

3) En considérant la composition moyenne des roches crustales et en prenant l'aluminium comme élément de référence des aérosols continentaux détritiques, nous avons démontré que le fer n'est pas enrichi par rapport à cette source continentale détritique ; par contre le plomb, le cuivre, le cadmium sont très enrichis par rapport à cette même source. D'autre part, en utilisant la composition chimique de référence des métaux dans l'eau de mer et en prenant le sodium comme élément de référence de la présence des particules de sel marin dans l'atmosphère, nous avons démontré qu'une source océanique avec la composition considérée ne peut expliquer les concentrations trouvées.

4) En utilisant les résultats de la répartition granulométrique des particules collectées sur impacteur à cascade (type Sierra), nous avons démontré, pour l'aluminium et le fer, que l'essentiel des concentrations de ces métaux est porté par des particules de grosse taille, ce qui est conforme à une origine continentale détritique. Nous avons par contre observé, que le plomb, le cuivre et le cadmium sont généralement portés par la fraction la plus fine des aérosols. Ceci est tout à fait compatible avec l'hypothèse de mécanismes d'injection à haute température de ces métaux dans l'atmosphère, qui engendrent généralement par un phénomène de volatilisation-condensation, de très petites particules submicroniques.

5) Les résultats en notre possession ne nous ont pas indiqué une contribution majeure du volcanisme sur l'abondance du plomb, du cuivre et du cadmium dans l'atmosphère de la Méditerranée Occidentale. Cependant, ces résultats nous ont indiqué que les concentrations moyennes de ces métaux sont deux à dix fois supérieures à celles mesurées au-dessus de l'Atlantique Nord, mais restent cependant inférieures d'un ordre de grandeur au moins, aux concentrations généralement mesurées en régions urbaines ou industrielles.

Il semble donc, que l'état de la pollution de l'atmosphère de la Méditerranée Occidentale soit une situation intermédiaire entre une atmosphère océanique telle que celle de l'Atlantique Nord, éloignée des influences immédiates des sources anthropogènes, et une atmosphère très contaminée par l'activité humaine.

6) Les trajectoires des masses d'air, dans lesquelles ont été prélevés nos échantillons, nous ont montré que celles-ci ont généralement depuis moins de trois jours balayé les régions industrielles de l'Europe occidentale, moins fréquemment les pays maghrébins. Ceci confirme, à notre avis, l'influence du

transport au-dessus de la haute mer des aérosols anthropogènes sur la concentration du plomb, du cuivre et du cadmium. Ces trajectoires ont mis en évidence la diversité des régions sources, ce qui permet en partie d'expliquer les variations des concentrations de ces métaux telles que nous les observons sur des intervalles de temps de 24 h.

D'autre part, nous avons pu directement confirmer l'origine anthropogène du plomb lié à la combustion des essences automobiles, grâce à l'examen du rapport Br/Pb dans les aérosols. Nous avons voulu enfin nous interroger sur la représentativité de nos résultats, d'une part en les comparant à ceux de Chester en mer Tyrrhénienne et d'autre part en tenant compte des travaux de J. Miller qui a calculé les fréquences des trajectoires des masses d'air sur sept ans pour un point central de la Méditerranée Occidentale. Ces comparaisons nous ont permis de considérer que notre travail donne un bon ordre de grandeur des concentrations moyennes du plomb, du cuivre et du cadmium d'origine industrielle dans l'atmosphère de la Méditerranée Occidentale.

En considérant que ces concentrations moyennes sont suffisamment représentatives de l'ensemble du bassin occidental, on peut tenter une première estimation de la retombée du plomb, du cuivre et du cadmium au-dessus de la Méditerranée Occidentale. Pour calculer les flux de retombée, nous avons utilisé une vitesse totale de retombée de 1 cm/s. Cette valeur prend en compte la retombée sèche et humide. Cette vitesse de retombée, calculée à partir des données de ^{210}Pb , s'applique généralement bien aux aérosols de petite taille pour diverses régions océaniques. (Buat-Ménard et Chesselet, 1979; Turekian et Cochran, 1981).

Considérant que la Méditerranée Occidentale a une superficie d'environ un million de km^2 , on trouve :

16 000 Tonnes par an pour le plomb

1 000 Tonnes par an pour le cuivre

140 Tonnes par an pour le cadmium

On peut comparer ces chiffres aux émissions industrielles dans l'atmosphère en Europe pour 1979 : 125000 t/an de plomb, 15 000 t/an de cuivre et 2 700 t/an de cadmium (Pacyna, 1983). Les flux de retombée représentent 13% pour le plomb, 6% pour le cuivre et 5% pour le cadmium, du total de ces émissions. Compte tenu de la fréquence moyenne des trajectoires des masses d'air en provenance de l'Europe, il nous semble plausible que les flux de retombée que nous calculons puissent provenir en grande partie de la fraction de ces émissions industrielles qui est transportée au-dessus de la Méditerranée. Nous pouvons enfin comparer ces flux moyens de retombée à l'apport par les rivières et les effluents sous forme dissoute (2 200 à 3 100 t/an de Pb; UNEP, 1978). Nous ne disposons d'informations que pour cet élément.

Il ressort, pour le plomb, à l'échelle de la Méditerranée Occidentale, que les apports par l'atmosphère sont nettement supérieurs aux apports par les rivières et les effluents. Ceci montre qu'il est nécessaire de prendre en compte les apports atmosphériques en tant que source majeure de la pollution du bassin occidental de la Méditerranée. Nous sommes cependant bien conscients qu'il ne s'agit ici que d'un premier bilan. Pour l'avenir, outre une meilleure statistique de l'échantillonnage, une évaluation plus précise des flux de retombée atmosphérique à l'échelle de tout le bassin devra être basée sur :

1°. Les estimations directes des flux, en particulier ceux apportés par les pluies.

2°. L'évaluation de l'intensité des retombées en régions côtières qui sont probablement plus contaminées.

Enfin, il est indispensable d'étendre nos connaissances à la Méditerranée Centrale et Orientale. Ceci constitue, pour l'avenir, les objectifs de notre équipe conjointement avec l'université de Paris VII, en particulier dans le contexte du programme MED-POL du programme des Nations Unies pour l'Environnement.

BIBLIOGRAPHIE

M.ARNOLD, A.SEGHAIER, D.MARTIN, P.BUAT-MENARD and R.CHESSSELET, 1982 :

Géochimie de l'aérosol marin au-dessus de la Méditerranée Occidentale. CIESM/PNUE. Journées d'études sur les Pollutions Marines en Méditerranée (Cannes 2-4 décembre). Sous presse.

M.ARNOLD, 1984 : Thèse d'état en préparation.

H.AUBERT, M.PINTA, 1971 :

Les éléments traces dans les sols. Travaux et documents de l'O.R.S.T.O.M., n°11.

D.BARON, 1977 :

Le cuivre, le nickel, le plomb dans les aérosols marins et dans les particules en suspension dans l'Atlantique nord. Thèse de spécialité, Paris VII.

D.BARON, 1979 (publication interne) :

Poussières atmosphériques à Monaco

H.BENARD, 1979 :

Le cadmium dans l'atmosphère marine et dans la matière particulaire en suspension dans l'océan. Thèse de spécialité, Paris VII.

G.BERGAMETTI, 1982 :

Contribution à l'étude du comportement physico-chimique de l'aérosol volcanique. Thèse de spécialité, Paris VII.

P.BUAT-MENARD and M.ARNOLD, 1978 :

The heavy metal chemistry of atmospheric particulate matter emitted by Mount Etna. Geophys. Res. Lett. Vol.5 pp 245-248.

P.BUAT-MENARD, 1979 :

Influence de la retombée atmosphérique sur la chimie des métaux en trace dans la matière en suspension de l'Atlantique nord. Thèse d'état, Paris VII.

P.BUAT-MENARD and R.CHESSSELET, 1979 :

Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. Earth Planet. Sc. Lett., 42, 399-411.

P.BUAT-MENARD, 1983 :

Particle geochemistry in the atmosphere and ocean in "Air Sea Exchange of Gases and Particles". pp 455-532, P.S.Liss and W.G.N. Slinn Eds. Reidel, Dordrecht, Holland.

J.T.BYRDS and M.D.ANDREAE, 1982 :

Tin and methyl tin species in sea water : concentrations and fluxes. Science, Vol. 218, pp. 565-569.

C.CAILLOT, 1974 :

Etude des processus d'atomisation par voie thermo-électrique et de leurs perturbations en spectrométrie d'absorption atomique. Thèse troisième cycle, Paris VII.

R.S.CAMBRAY, D.F. JEFFERIES and G.TOPPING, 1975 :

An estimate of the impact of atmospheric trace element into the North Sea and the Cycle Sea. U.K. A.E.A., Hawell rept. 7733, 30pp.

R.CHESSSELET, D.BARON, H.BENARD, P.BUAT-MENARD, 1978 :

La chimie des métaux lourds dans l'aérosol de la Méditerranée Occidentale et son influence sur les particules en suspension dans l'océan. IVèmes journées Et.Pollution, 80-81, Antalya, C.I.E.S.M.

R.CHESTER, A.C.SAYDAM, E.J.SHARPLES, 1981 :

An approach to the assessment of local trace metal pollution in the Mediterranean marine atmosphere. Mar. Poll. Bulletin, 12, 426-431.

R.CHESTER, E.J.SHARPLES, G.S.SANDERS, A.C.SAYDAM, 1983 :

Saharan dust incursion over the Tyrrhenian sea. Marine chemistry, sous presse.

P.CHOVIN, 1973 :

Physico-chimie et physiopathologie des polluants atmosphériques, Masson.

H.DEDEURWAERDER, F.A.DEHAIRS, G.G.DECARD, W.F.BREYENS, 1983 :

Estimate of dry and wet deposition and resuspension fluxes of several trace metals in the southern sight of the North sea. In "Precipitations scavenging, dry deposition and resuspension". Pruppacher et al. Editors. Elsevier Science Publishing.pp. 1219-1231.

R.A.DUCE, W.STUMM, J.M.PROSPÉRO, 1972 :

Working symposium sea-air chemistry : summary and recommendations. J.Geophys. Res., 77, 5059-5061.

R.A.DUCE, G.L.HOFFMAN, W.H.ZOLLER, 1975 :

Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites : pollution or natural ? Science, 197, 551-557.

R.A.DUCE, G.L.HOFFMAN, B.J.RAY, I.S.FLETCHER, G.T.WALLACE, J.L.FASCHING, S.R.PIOTROWICZ, P.R.WALSH, E.J.HOFFMAN, J.M.MILLER, J.L.HEFFTER, 1976a :

Trace metals in the marine atmosphere : sources and fluxes. In : Marine Pollutant Transfer (H.Windom and R.Duce eds.), D.C.Heath and Co., Lexington, Mass., 77-119.

R.A.DUCE, B.J.RAY, G.L.HOFFMAN, P.R.WALSH, 1976b :

Trace metal concentration as a function of particle size in marine aerosols from Bermuda, Geophys.Res.Lett., 3, 339-342.

C.ELICHEGARAY, 1980 :

Contribution à l'étude du comportement physico-chimique de l'aérosol urbain. Thèse de 3^o cycle. Paris VII.

- F.LAUMOND, G.COPIN-MONTEGUT, P.COURAU et M.NICOLAS, 1982 :
Niveaux de concentrations en Métaux Lourds dans les eaux de Méditerranée Occidentale. C.I.E.S.M./P.N.U.E. Journées d'études sur les Pollutions Marines en Méditerranée (Cannes, 2-4 décembre), sous presse.
- G.LAMBERT, G.POLIAN, J.SANAK, A.BUISSON, B.ARDOUIN, A.JEGOU, 1981 :
Volcanic output of long-lived radon daughters. Abstract, IAMAP 3rd Scientific Assembly, 17-28 août 1981, Hamburg RFA, Symposium ACGP-2, "The role of volcanic emissions in atmospheric chemistry".
- T.MARCHAL, 1983 :
Contribution à l'étude physico-chimique de l'aérosol atmosphérique en milieu côtier. Thèse de spécialité. Paris VII.
- J.M.PACYNA, 1983 :
Trace Element Emission from Anthropogenic Sources in Europe. Norwegian Institute for Air Research, Technical Report.
- M.PINTA et Coll.1971 :
Spectrométrie d'absorption atomique. Application à l'analyse chimique. Tome 1, 286p., tome 2, p. 508. Masson Ed., Paris.
- M.PINTA, C.RIANDEY, 1975 :
Etude physico-chimique du mécanisme de l'atomisation thermo-électrique et de ses perturbations. Analisis, 13(2), 86-93.
- M.PINTA, A.M. DE KERSABIEC, M.L.RICHARD, 1982 :
Possibilité d'exploitation de l'effet Zeeman pour la correction d'absorptions non spécifiques en absorption atomique (Applications pratiques). Analisis, V.10, n°5, p.207-215.
- M.S.QUINBY-HUNT, K.K.TUREKIAN, 1983 :
Distribution of elements in sea water. EOS, vol.64, n°14, 130-131.
- K.A.RAHN, 1972 :
Study of national air pollution by combustion. Institut voor Nucleaire Wetenschappen (Rijksuniversiteit Gent) et service de chimie médicale, toxicologie et hygiène (Université de Liège).
- K.A.RAHN, 1976 :
The chemical composition of the atmospheric aerosol, Tech. Rpt Graduate School of Oceanographie, University of Rhode Island, Kingston, R.I., U.S.A., 265 p.
- A.SEGHAÏER, 1980 :
Le plomb particulaire émis par les gaz d'échappement des véhicules automobiles à Paris. Rapport de D.E.A. Paris VII.
- D.M.SETTLE, C.C.PATTERSON, 1982 :
Magnitudes and sources of precipitations and dry deposition fluxes of industrial and natural leads to the north Pacific at Enawetak. Journal of Geophys. Research, vo.87, p.8857-8869.

S.R.TAYLOR, 1964 :

Abundance of chemical elements in the continental crust :
a new table. Geochim. Cosmichim. Acta 28, 1273-1285.

T.T.P.O.-N.A.S., 1978 :

The tropospheric transport of pollutants and other substances to the ocean (National Academy of Sciences, Washington DC), 243p.

K.K.TUREKIAN, J.K.COCHRAN, 1981 :

Pb-210 in surface air at Enewetak and the Asian dust flux to the Pacific. Nature, 292,522-524. Corrigenda, Nature, 294,670

U.N.E.P. (1978) :

Les Polluants d'origine tellurique en Méditerranée. Document UNEP/IG. 11/INF. 5, Monaco, 9-14 janvier 1978.

A.VIALA, F.GOUEZO, B.MALLET, J.FONDARAI, J.P.CANO, J.M.SAUVE
F.GRIMALDI, E.DETURMENY, 1981 :

Mesure de quatre métaux-traces (plomb, cadmium, chrome et zinc) dans les poussières atmosphériques à Marseille de 1977 à 1979. Pollution Atmosphérique, 91,pp. 207-222.

G.T.WALLACE, I.S.FLETCHER, R.A.DUCE, 1977 :

Filter washing, a simple means of reducing blank values and variability in trace metal environmental samples. J. Environ. Sci. Health, A 12(9), pp. 493-506.

W.H.ZOLLER, E.S.GLADNEY, R.A.DUCE, 1974 :

Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole. Science, 183, 198-200;

LISTE DES TABLEAUX

Page	N°	
33	1	Composés pour la préparation des solutions mères Gamme d'étalonnage
37	2	Effet Zeeman "normal" (triplet) et "anormal" (multiplet).
44	3	Résultats comparatifs obtenus en spectrométrie Zeeman et en spectrométrie classique (HA 72).
49	4	Caractéristiques du dosage du plomb, du cadmium, du cuivre, du zinc, du fer et de l'aluminium par spectrométrie d'absorption atomique par voie electrothermique.
55	5	Résultats des concentrations atmosphériques du Pb, Cd, Cu, Zn, Fe et Al dans l'atmosphère de la Méditerranée Occidentale pour la campagne MED-ETNA (en ng/m ³) obtenus par absorption ato- mique.
56	6	Résultats des concentrations atmosphériques exprimées en ng/m ³ du Pb, Cd, Cu, Zn, Fe, et Al dans l'atmosphère de la Méditerranée Occiden- tale pour la campagne PHYCEMED 81 (obtenus par absorption atomique).
57	7	Résultats des concentrations atmosphériques, exprimées en ng/m ³ du Pb, Cd, Cu, Zn, Fe et Al dans l'atmosphère de la Méditerranée Occi- dentale pour la campagne ALBORANO 81 (obtenus par absorption atomique).
60	8	Moyennes arithmétiques, écart-type et variances des concentrations du Fe, Al, Pb, Cu, Cd, et Zn obtenus lors des trois campagnes de prélèvement.
61	9	Moyennes géométriques, écart-types et médianes des concentrations du Fe, Al, Pb, Cu, Cd et Zn obtenues lors des trois campagnes de prélèvement.
69	10	POUR MED-ETNA - Comparaison des concentrations atmosphériques du fer et du zinc obtenues par les deux métho- des d'analyse (AA) et (AN). - Comparaison des rapports Fe/Zn par les deux méthodes - Comparaison des rapports Fe(AA)/Fe(AN) et Zn(AA)/Zn(AN).
75	11	POUR PHYCEMED - Comparaison des concentrations atmosphériques du fer et du zinc obtenues par les deux méthodes d'analyse (AA) et (AN).

Page	N°	
		- Comparaison des rapports Fe/Zn par les deux méthodes.
		- Comparaison des rapports Fe(AA)/ Fe(AN) et Zn(AA)/Zn(AN).
78	12	POUR ALBORANO - Comparaison des concentrations atmosphériques du fer et du zinc obtenues par les deux méthodes d'analyse (AA) et (AN). - Comparaison des rapports Fe/Zn par les 2 méthodes - Comparaison des rapports Fe(AA)/Fe(AN) et Zn(AA)/Zn(AN).
81	13	Moyenne de la série des rapports Fe(AA)/Fe(AN) et Zn(AA)/Zn(AN). Coefficient de corrélation Fe(AA) - Fe(AN) ; Zn(AA) - Zn(AN) et Fe/Zn(AA) - Fe/Zn(AN).
83	14	Campagne MED-ETNA : concentrations (ng/m ³) normées par rapport au Fe(AN).
84	15	Campagne PHYCEMED : concentrations (ng/m ³) normées par rapport au Fe(AN).
85	16	Campagne ALBORANO : concentrations (ng/m ³) normées par rapport au Fe(AN).
93	17a	Abondance moyenne des éléments étudiés dans la croûte terrestre (d'après Taylor 1964).
93	17b	Abondance moyenne des éléments étudiés dans l'eau de mer de surface(M.S.Quinby-Hunt; K.K.Turekian).
95	18	Concentrations en ng/m ³ du sodium à l'état particulaire dans l'atmosphère de la Méditerranée Occidentale, déterminées par analyse en activation neutronique.
98	19	Facteur d'enrichissement du plomb par rapport à la composante continentale détritique. EF _{croûte} Pb.
100	20	Facteur d'enrichissement du cuivre par rapport à la composante continentale détritique. EF _{croûte} Cu.
102	21	Facteur d'enrichissement du Cd par rapport à la composante continentale détritique. EF _{croûte} Cd.
107	22	Répartition granulométrique des particules l'Al en suspension dans l'atmosphère marine prélevée lors de chaque campagne et pour l'ensemble des trois campagnes en Méditerranée Occidentale.
109	23	Répartition granulométrique des particules de Fe...
111	24	Répartition granulométrique des particules de Pb...
114	25	Répartition granulométrique des particules de Cu...
116	26	Répartition granulométrique des particules de Cd.....

LISTE DES FIGURES

Page	Figure	
10	1	Porte filtre (en lucoflex)
10	2	Echelle servant de support pour l'ensemble du système d'échantillonnage.
11	3	Position de l'échelle par rapport au navire océanographique.
13	4	Secteur d'angle où l'échantillonnage est autorisé.
21	5	Schéma du principe du spectromètre d'absorption atomique (Perkin-Elmer).
24	6	Variation de l'absorbance en fonction des températures de décomposition et d'atomisation (pour le plomb).
32	7	Courbe d'étalonnage du Zinc.
40	8	Principe de l'effet Zeeman a) Effet Zeeman longitudinal b) Effet Zeeman transversal.
41	9	Principe du spectromètre Zeeman de Erdmann et Grün-Siemens.
42	10	Principales configurations en spectrométrie Zeeman. a) Source d'émission d) Polariseur b) Source d'atomisation e) Monochromateur c) Champ magnétique f) Récepteur de mesure
46	11	Courbes d'étalonnage du cadmium.
47	12	Diagramme de répétabilité pour le cadmium.
52	13	Localisation des prélèvements atmosphériques. Campagnes MED-ETNA 80 et PHYCEMED 81.
53	13bis	Ibidem.... Campagne ALBORANO 81
65	14	Représentation graphique de Fe(A.N) en fonction de Fe(A.A) pour la campagne MED ETNA. (19 échantillons).
67	15	Représentation graphique de Zn(A.N) en fonction de Zn(A.A) pour la campagne MED-ETNA (19 échantillons).
68	16	Représentation graphique de Zn(A.N) en fonction de Zn(A.A) pour la campagne MED-ETNA (13 échantillons).
71	17	Représentation graphique de Fe(A.N) en fonction de Fe(A.A) pour la campagne PHYCEMED (14 échantillons).
73	18	Représentation graphique de Zn(A.N) en fonction de Zn(A.A) pour la campagne PHYCEMED (9 échantillons).
74	19	Représentation graphique de Zn(A.N) en fonction de Zn(A.A) pour la campagne PHYCEMED (8 échantillons)
77	20	Représentation graphique de Fe(A.N) en fonction de Fe(A.A) pour la campagne ALBORANO (7 échantillons).

Page	Figure.	
80	21	Représentation graphique de Zn(A.N) en fonction de Zn(A.A) pour la campagne ALBORANO (7 échantillons).
86	22	Variation des concentrations en ng/m^3 des éléments dans l'atmosphère au cours de la campagne MED-ETNA 80. (Les échantillons sont classés dans l'ordre chronologique du prélèvement).
87	23	Ibidem... Campagne PHYCEMED 81.
88	24	Ibidem... Campagne ALBORANO 81.
118	25	Repartition granulométrique de Al, Fe, CU, Zn, Pb et Cd dans l'aérosol marin de la Méditerranée Occidentale.
122	26, a, b, c, d,	: Exemples de trajectoires de masses d'air au cours des campagnes ETNA 80 et PHYCEMED 81.
124	27	Trajectoire à 925 mb pour les échantillons PW06 et PW07 de la campagne PHYCEMED 81.
127	28	Variation du rapport Br/Na en fonction du rapport Pb/Na pour tous les échantillons des trois campagnes.

ANNEXE

SITUATION GEOGRAPHIQUE ET CONDITIONS DES PRELEVEMENTS
ATMOSPHERIQUES EN MEDITERRANEE OCCIDENTALE.

Dans la deuxième partie de cette étude, au chapitre I, nous avons décrit la méthodologie de prélèvement. Les résultats que nous avons obtenus concernent 41 échantillons sur Whatman 41 et dix impacteurs au cours de trois campagnes océanographiques dont le nom et les conditions d'organisation ont été évoqués dans la première partie et présentés dans le tableau suivant :

CAMPAGNES	ORGANISATEUR	NAVIRE	N° ECH.	DATES
MED-ETNA	CNEXO sous l'égide de la C.I.E.S.M. et du P.N.U.E.	Le NOROÏT	19 W41 6 Imp.	Du 30/8 au 20/9/80
PHYCEMED	CNEXO sous l'égide de la C.I.E.S.M. et du P.N.U.E.	LE SUROÏT	14 W41 10 Imp.	Du 5/5 au 30/5/81
ALBORANO	Institut Océanographique espagnol sous l'égide de la C.I.E.S.M. et du P.N.U.E.	Le CORNIDE de SAVEDRA	8 W41 6 Imp.	Du 5/10 au 28/10/81

Une carte géographique délimitant l'étendue de chacune des trois campagnes a été évoquée en troisième partie de cette étude,

Les conditions de prélèvement de chaque échantillon (vitesse du vent, direction, volume d'air filtré) et sa situation géographique des prélèvements sont donnés :

Tableau I	Campagne MED-ETNA
Tableau 2	Campagne PHYCEMED
Tableau 3	Campagne ALBORANO

Comme on l'a précisé antérieurement, le temps de prélèvement des impacteurs couvrait celui d'un ou deux Whatman 41. De ce fait, les conditions de prélèvement de chaque impacteur restent identiques à ceux des W41 correspondants.

ETNA 80

N°	Début filtration		Fin filtration		Volume filtré	Direction Vent		Vitesse Moyenne du vent m/s
	Date	h(TU)	Date	h(TU)		Direction Moyenne	Secteurs extrêmes	
1	30-8	15 ^h 30	31-8	12 ^h 05	243	WNW	WSW-NNW	3,9
2	31-8	13 ^h 35	01-9	6 ^h 50	225	W	SSW-NW	2,5
3	01-9	10 ^h 30	02-9	6 ^h 30	263	ENE	NNE-E	3,8
4	02-9	7 ^h 45	03-9	6 ^h 40	231	NE	NNW-ENE	3,6
5	03-9	9 ^h 30	04-9	6 ^h 45	225	N	NNW-NE	2,9
6	04-9	8 ^h 15	05-9	6 ^h 45	250	NNE	NW - NE	1,2
7	05-9	7 ^h 45	06-9	8 ^h 30	206	SSE	N - S	0,4
8	06-9	9 ^h 30	07-9	7 ^h 00	200	ESE	E - SW	2,2
9	07-9	8 ^h 45	08-9	6 ^h 30	273	NE	N - SE	1,4
10	08-9	8 ^h 10	09-9	3 ^h 45	267	ESE	ENE-SSW	1,6
11	12-9	9 ^h 30	13-9	6 ^h 45	122	NNW	NW - N	4,7
12	13-9	8 ^h 05	14-9	7 ^h 35	255	NNW	NW - N	3,1
13	14-9	8 ^h 45	15-9	7 ^h 25	194	NNW	NW - N	3,7
14	15-9	8 ^h 30	16-9	6 ^h 45	214	NNE	NW - E	1,2
15	16-9	7 ^h 50	17-9	6 ^h 45	252	NE	NNE-S	0,6
16	17-9	7 ^h 45	18-9	6 ^h 50	255	NE	NNE-NE	1,6
17	18-9	8 ^h 05	19-9	6 ^h 40	223	-	-	< 0,1
18	19-9	7 ^h 30	20-9	5 ^h 40	241	WSW	SW - NW	1,1
19	20-9	6 ^h 25	20-9	14 ^h 20	81	SW	S -WNW	1,7

PHYCEMED 81

N°	Début filtration		Fin filtration		Volume filtré m ³	Direction Vent		Vitesse Moyenne du vent m/s
	Date	h(TU)	Date	h(TU)		Direction Moyenne	Secteurs Extrêmes	
1	9-4	15 ^h 35	10-4	15 ^h 45	65	ESE	NNE-SSE	3,7
2	10-4	17 ^h 35	11-4	16 ^h 15	45	ESE	E - S	5,1
3	11-4	20 ^h 15	12-4	16 ^h 20	45	NE	NE-ESE	2,3
4	12-4	18 ^h 20	13-4	15 ^h 15	41	ENE	NE - S	6,0
5	13-4	17 ^h 05	14-4	12 ^h 30	40	E	ENE-E	6,0
6	16-4	15 ^h 30	17-4	02 ^h 55	37	SW	E-WSW	7,4
7	17-4	8 ^h 35	18-4	12 ^h 15	63	WSW	SW - N	6,9
8	18-4	14 ^h 10	19-4	15 ^h 35	185	E	NE - E	1,7
9	19-4	16 ^h 20	20-4	01 ^h 20	46	NE	NE-ENE	1,7
10	20-4	7 ^h 55	21-4	05 ^h 00	134	ESE	E - S	5,2
11	2 -4	6 ^h 50	23-4	14 ^h 15	141	E	ENE-SE	6,7
12	24-4	8 ^h 45	25-4	20 ^h 25	108	SW	SSW-WSW	7,7
13	26-4	11 ^h 30	27-4	08 ^h 10	147	WSW	SE - W	13,7
14	27-4	9 ^h 05	27-4	14 ^h 00	35	W	W-WNW	6,8

ALBORANO 81

N°	Début filtration		Fin filtration		Volume Filtré m ³	Direction Vent		Vitesse Moyenne du vent m/s
	Date	h(TU)	Date	h(TU)		Direction Moyenne	Secteurs Extrêmes	
2	13-10	14 ^h 00	14-10	20 ^h 25	258	-	-	0,1
3	15-10	0 ^h 35	15-10	17 ^h 40	135	-	-	0,1
4	16-10	20 ^h 30	18-10	16 ^h 20	218	NNW	WSW-E	4,0
5	21-10	01 ^h 30	22-10	7 ^h 50	201	WSW	S - W	7,6
6	22-10	9 ^h 25	24-10	6 ^h 00	260	ESE	NE - SW	7,9
7	26-10	16 ^h 15	27-10	17 ^h 15	192	NNW	W - N	14,0
8	27-10	17 ^h 30	28-10	14 ^h 25	151	WSW	SSW-WNW	3,5