



HAL
open science

Aérosols dans l'Arctique européen : sources, transformations et propriétés optiques

Vincent Ricard

► **To cite this version:**

Vincent Ricard. Aérosols dans l'Arctique européen : sources, transformations et propriétés optiques. Sciences de l'environnement. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2001. Français. NNT: . tel-00701298

HAL Id: tel-00701298

<https://theses.hal.science/tel-00701298>

Submitted on 25 May 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**LABORATOIRE
DE GLACIOLOGIE
ET GEOPHYSIQUE
DE L'ENVIRONNEMENT**

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I



**AEROSOLS DANS L'ARCTIQUE EUROPEEN :
SOURCES, TRANSFORMATIONS ET PROPRIETES OPTIQUES**

Vincent RICARD

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I
(Arrêtés ministériels du 5 Juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers

Date de la soutenance : 5 octobre 2001

Composition du jury :

M.	Patrick BAUSSAND	Président
M.	Gilles BERGAMETTI	Rapporteur
M.	Christian GEORGE	Rapporteur
M.	Paolo LAJ	Examineur
M.	Michel LEGRAND	Directeur de thèse
M.	Jean-Luc JAFFREZO	Co-directeur de thèse

*« You see, in this world there's two
kinds of people, my friend. Those with
loaded guns and those who dig.
You dig. »*

S. Leone, 1966.

Avant-propos

Je tiens d'abord à remercier Patrick Baussand d'avoir accepté de présider mon jury. Je tiens également à remercier MM. Gilles Bergametti et Christian George de m'avoir fait l'honneur de rapporter et de lire cette (longue ?) thèse durant le mois d'août. Mes remerciements vont également à Catherine Liousse et Paolo Laj pour l'intérêt qu'ils ont pu porter à mon travail.

Ces trois ans passés au LGGE n'auraient pu être aussi enrichissants et agréables si Jean-Luc ne m'avait pas donné la possibilité d'aller étudier les aérosols dans une contrée lointaine. J'ai également pu voyager et découvrir des pays que je ne connaissais pas (Finlande, Norvège, Belgique, Etats-Unis, République Tchèque). Je dois avouer que je n'ai pas passé de moments vraiment difficiles durant ces 3 années. Une certaine complicité a permis de surmonter sans encombre les quelques instants délicats de cette thèse.

Un grand merci à Olivier Boucher et Emmanuel Cosme pour le temps qu'ils ont passé, dans l'urgence, sur le modèle LMDz pour étayer mes conclusions. Un salut amical à Stéphane Ruellan, partager le même lieu de travail, la même chambre, pendant les 6 semaines de terrain en Finlande, ça ne s'oublie pas ! Je tiens également à remercier, au sein du LGGE, les personnes compétentes voire très compétentes (secrétaires, informaticiens, documentalistes, électroniciens,...) qui m'ont facilité la tâche par leur aide. Un merci particulier à JC Combaz de l'IUT de chimie pour m'avoir donné la possibilité d'enseigner.

I would like to thank the Air Quality Research (FMI) team for their help during these two years and also for their welcome when we were in Helsinki and Sevetti. I would like to express my sincere thanks to Risto Hillamo for his support during the two field campaigns and particularly during the 1998 summer campaign. Many thanks also to Veli-Matti Kerminen for his important scientific contribution to this work and particularly for answering so many times to my messages ! Markus Sillanpää, Kimmo Teinilä and Aki Virkkula are also gratefully acknowledged.

Je tiens à remercier ma famille proche pour m'avoir fait confiance dans mes choix tout au long de mes études malgré, parfois, mon manque de communication.

Je tiens à saluer tous mes amis proches pour avoir été à mes côtés durant ces nombreuses années (Fred, Béa, Victor, Annabelle, Ju, Christelle, Stéph, Jérôme, Nasser, Samo) et que je revois

toujours avec autant de plaisir. J'en profite aussi pour passer le bonjour aux anciens d'Echirrolles, du DEA (Kerno notamment) et de la fac.

La vie associative permet de faire une multitude de rencontres, de se responsabiliser et, dans le sport, d'admettre qu'il y aura toujours plus fort que soi malgré les efforts de l'entraîneur (merci Eric), du président (Jean-Pat) et des partenaires (liste trop longue).

Durant ces trois années au LGGE, en ce qui me concerne, il a régné, comme un air de camaraderie. A ce titre, je remercie tous les thésards de 12h45 (sans ordre particulier) : Olive pour sa générosité et ses talents d'écrivain, Nico pour sa répartie (« quelle ingratitude, quand je pense au nombre de fois où je t'ai sauvé la vie ! »), Aurélien l'aurillacois pour avoir relu mon manuscrit et pour les sorties nocturnes, Estelle pour avoir relu mon manuscrit (aussi), pour son sourire en coin et son esprit perdu là-haut, et Fred, le mélange à parts égales de Bernie, Indiana Jones et Highlander. En bref, je les remercie tous pour leur sens de l'humour et tout ce qu'ils m'ont apporté pendant ces trois années.

J'adresse tous mes encouragements aux thésards qui n'ont pas encore terminé et bon courage à celles qui ont terminé (Suzy et Delph) et qui demeurent au LGGE. Un encouragement particulier pour Gilou (et Nath) qui prend la relève. Ca va se passer sans soucis Gilles et les Alpes, ça change ! Passe le bonjour à Aurélie du GRECA ! Merci également à mes compagnons de bureau (Axl, Seb, Christophe) pour m'avoir supporté pendant trois ans et Sophie pour l'accent des cigales.

Enfin, je suis heureux d'avoir pu rencontrer Karine du LAMP qui possède un parcours atypique et qui a fait preuve de beaucoup d'abnégation. Sa finesse, son sens de l'humour et de l'étourderie m'étonneront toujours.

Je remercie aussi tous ceux et toutes celles que j'ai croisé(e)s hier et que je croiserai encore demain pour tout ce qu'ils m'ont apporté et tout ce qu'ils m'apporteront.

Enfin, j'ai une pensée pour ceux qui n'ont pas eu, pour diverses raisons, la possibilité d'étudier en étant conscient que je fais partie des privilégiés.

Résumé

L'amplitude du forçage radiatif direct par les aérosols dépend d'un grand nombre de facteurs, incluant entre autre leur nature chimique, leurs variations de concentrations temporelles et spatiales, et leur distribution en taille. Les grandes hétérogénéités de ces différents paramètres rendent les études de modélisation de l'impact radiatif délicates. Ces difficultés sont accentuées aux hautes latitudes, avec conditions environnementales particulières et un manque de données d'observation, alors même que les changements climatiques potentiels sont renforcés dans l'Arctique par certains effets de rétroactions, incluant par exemple les changements d'albédo résultants de la fonte des glaces polaires.

Dans ce cadre, le programme EAAS (European Arctic Aerosol Study) avait pour objectif l'étude des propriétés physico-chimiques et optiques des aérosols dans l'Arctique européen afin d'en évaluer le forçage radiatif à l'échelle régionale. Cette étude s'est déroulée à Sevetijärvi (69°35' N., 28°50' E., 130 m au-dessus du niveau des mers), en Laponie finlandaise, de Juillet 1997 à Juin 1999. En vue de l'évaluation du forçage radiatif, nous nous sommes ainsi intéressés à la charge des différentes composantes de l'aérosol dans la basse troposphère en prenant en compte l'aérosol carboné (carbone suie et matière organique particulaire) afin de proposer un bilan de masse le plus précis possible. Nous avons ensuite, à des périodes clés de l'année, étudié plus en détail les distributions en taille des composantes de l'aérosol selon le type de masse d'air rencontré. Certaines espèces chimiques présentes au sein de l'aérosol étant issues de précurseurs gazeux, les échanges et les équilibres entre ces deux phases ont été étudiés. Un intérêt particulier a été porté à l'influence de la vapeur d'eau sur les distributions en taille des composantes particulaires. Enfin, nous avons introduit les propriétés optiques des aérosols et les paramètres importants pour une modélisation précise du forçage radiatif à l'échelle régionale.

Abstract

Direct aerosol radiative forcing is modulated by many factors, including the chemical nature of the components and their size distribution, and the variability of concentrations with time and space. Estimation of the forcing is therefore difficult, particularly in the high latitudes where few field data are available while the environmental conditions are significantly different from that in other regions. Further, the high northern latitudes are very sensitive to climate change, with potentially several positive feedback loops in the climate system, including the change in surface albedo related to the decrease of surfaces covered with snow and ice.

In this context, the EAAS program (European Arctic Aerosol Study) has been devoted to the study of aerosol physical, chemical and optical properties in order to model radiative forcing at regional scale. This study took place at Sevetijärvi (69°35' N., 28°50' E., 130 m asl), Finnish Lapland, from July 1997 to June 1999. In order to evaluate radiative forcing, we focused on lower tropospheric burden of aerosol components, taking into account carbonaceous species (black carbon and particulate organic matter) for drawing a more accurate aerosol mass balance depending on seasons and type of air masses. At key seasons, we studied more precisely the size distribution of the chemical constituents depending on the air mass origin. Since many chemical species in the particulate phase originate from gaseous precursors, exchanges and equilibriums on these two phases have been studied. The emphasis has been put on water vapour influence on particulate components size distributions. Finally, we introduced aerosol optical properties and important parameters for a more accurate modelling of the radiative forcing at a regional scale.

Table des matières

Liste des Figures	11
Liste des Tableaux	15
<i>Introduction</i>	18
<i>Chapitre I : Présentation du programme EAAS</i>	24
I.1. Historique et structure du programme EAAS	25
I.2. Le site d'étude	26
I.2.1. Situation géographique	26
I.2.2. Station de prélèvements	27
I.2.3. Météorologie et circulation générale	28
I.2.3.1. Circulation générale	28
I.2.3.2. Principales caractéristiques météorologiques du site	30
I.3. Moyens mis en œuvre durant le programme EAAS	31
I.3.1. Les mesures en continu	31
I.3.2. Les campagnes de terrain	32
<i>Chapitre II : Suivi des aérosols : des cycles saisonniers aux profils chimiques</i>	34
Introduction	34
II.1. Comparaison avec d'autres sites arctiques	35
II.1.1. Les espèces ioniques majeures	35
II.1.2. Les acides organiques	38
II.2. Suivi continu des aérosols	39
II.2.1. Article 1.	39
II.2.2. Principaux résultats	78
II.3. Suivi annuel de l'aérosol submicronique et supermicronique	79

II.3.1. Répartitions moyennes mensuelles entre fractions sub- et super- microniques	80
II.3.1.1. Les espèces inorganiques	80
II.3.1.2. Les acides organiques	83
II.3.2. L'évolution mensuelle des répartitions en taille	85
II.3.2.1. Les espèces majoritairement submicroniques	85
II.3.2.2. Les autres espèces	86
II.4. Les épisodes de Kola	90
II.4.1. Les espèces inorganiques	91
II.4.2. Les espèces organiques	94
Conclusion	95

Chapitre III : Distributions en taille et caractéristiques physiques des composantes de l'aérosol **99**

Introduction	99
III.1. Distributions en taille des espèces ioniques et élémentaires	99
III.1.1. Article 2	99
III.1.2. Principaux résultats	142
III.2. Influence de la vapeur d'eau sur les distributions en taille	144
III.2.1. Article 3	144
III.2.2. Principaux résultats	167
III.3. Exemple de mesures pas SMPS	168
III.3.1. Caractéristiques des mesures par SMPS	169
III.3.2. L'épisode de Kola du 5 août 1998	170
III.3.3. L'épisode « biogénique » du 14 Juillet 1998	174
III.3.4. Quelques observations concernant le carbone suie	175
Conclusion	177

Chapitre IV : Les espèces gazeuses et les équilibres entre gaz et aérosols _____ 180**Introduction _____ 180****IV.1. Prélèvements et analyses des espèces gazeuses _____ 183**

IV.1.1. Fonctionnement des chambres à brouillard et campagnes de mesures _____ 183

IV.1.2. Limites de détection _____ 186

IV.1.3. Efficacité des chambres à brouillard et calcul des concentrations _____ 187

IV.2. Les partitions entre gaz et aérosols _____ 189

IV.2.1. Recherche bibliographique sommaire : les sources des espèces gazeuses _____ 189

IV.2.2. Niveaux de concentrations à Sevetijärvi _____ 191

IV.2.3. Comparaison avec des études antérieures _____ 192

IV.2.4. Répartitions moyennes des espèces dans les différentes phases _____ 195

IV.2.5. Variabilité à court terme des répartitions des espèces entre phases _____ 199

IV.2.5.1. Le chlore _____ 199

IV.2.5.2. Le nitrate _____ 201

IV.2.5.3. Les NH_x _____ 203IV.2.5.4. Les SO_x _____ 204

IV.2.6. Modélisation des échanges entre phases : le modèle EQUISOLV II (Article 4) _____ 206

IV.2.7. Principaux résultats _____ 221

IV.3. Variations de concentrations et sources des espèces gazeuses _____ 222

IV.3.1. Emissions de Kola _____ 222

IV.3.2. Co-variations des espèces gazeuses _____ 225

IV.3.3. Les cycles diurnes des espèces gazeuses _____ 228

IV.3.4. Concentrations des gaz en fonction de la température et de l'ensoleillement _____ 237

IV.3.4.1. Acides carboxyliques _____ 237

IV.3.4.2. Les autres espèces gazeuses _____ 240

Conclusion _____ 241

Chapitre V: Propriétés optiques des aérosols : liens avec les caractéristiques physiques et chimiques	244
Introduction	244
V.1. Définitions de paramètres et mesures de terrain	245
V.1.1. Définition des paramètres utilisés dans la suite de ce chapitre	245
V.1.1.1. Paramètres locaux	245
V.1.1.2. Paramètres de colonne	247
V.1.2. Diffusion et rétrodiffusion	247
V.1.3. Absorption	248
V.1.4. Epaisseurs optiques	249
V.2. Moyennes des mesures effectuées sur deux ans	250
V.2.1. Diffusion et absorption	250
V.2.2. Comparaison avec des études antérieures	251
V.2.3. Paramètres secondaires	253
V.2.4. Epaisseurs optiques	256
V.2.5. Estimation du forçage radiatif	257
V.3. Relations entre les propriétés physico-chimiques des aérosols et les mesures optiques	259
V.3.1. Relations entre mesures optiques et nombres de particules	259
V.3.2. Estimation des coefficients de diffusion massique	263
V.3.3. Comparaison des α calculés avec ceux de la littérature	266
V.3.4. Coefficient d'absorption massique du carbone suie	269
V.4. Profils optiques en fonction de l'origine des masses d'air et des saisons	271
V.4.1. Saisonnalité de la contribution de chaque composante à la diffusion totale	271
V.4.2. Variabilité des caractéristiques optiques en fonction du type de masse d'air	272
Conclusion	274

Conclusions générales et perspectives _____ **278**

Bibliographie _____ **288**

Annexe 1 : Article 5. _____ **306**

Annexe 2 : Stabilité des étalonnages en chromatographie ionique _____ **341**

Liste des figures et des tableaux

Introduction

Figure In- 1 : Localisation du site de Sevetijärvi au sein de l'Arctique	21
Figure In- 2 : Principaux objectifs des deux phases du programme sur le terrain	23

Chapitre I :

Figure I- 1 : Photo de la station à Sevetijärvi (été 1998)	24
Figure I- 2 : Alentours du site d'étude (été 1998)	24
Figure I- 3 : Photographies de sites de la péninsule de Kola	27
Figure I- 4 : Positions moyennes des masses d'air en hiver et en été dans l'Arctique	29
Figure I- 5 : Moyennes journalières des températures et de l'ensoleillement sur les deux ans de EAAS	30

Chapitre II :

Figure II- 1 : Variations à long terme des concentrations atmosphériques du sulfate à Alert (L Barrie, communication personnelle), Zeppelin et Jergull (http://www.nilu.no/projects/ccc/)	38
--	----

Article 1

Figure AI- 1 : Location of the site	43
Figure AI- 2 : Design of the Virtual Impactor	44
Figure AI- 3 : Chromatogram for a 25 min analysis of a synthetic solution	48
Figure AI- 4 : Monthly averages of temperature and solar irradiance during the program	49
Figure AI- 5 : Bidaily aerosol concentrations for nss-sulfate, ammonium, nitrate, and sodium	55
Figure AI- 6 : Ratio between chloride and sodium as a function of nss- sulfate	56
Figure AI- 7 : Bidaily H ⁺ concentrations	57
Figure AI- 8 : Concentrations of OC, MSA, BC, succinate, and oxalate	58
Figure AI- 9 : Monthly average concentrations for nss- sulfate, ammonium, MSA, and nitrate	61
Figure AI- 10 : Monthly average concentrations for Na ⁺ , Cl ⁻ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , and Nss-K ⁺	65
Figure AI- 11 : Monthly average concentrations for OC, BC, and mass ratio between Organic Acids (OA) detected by IC and Organic Matter (OM)	66
Figure AI- 12 : Monthly average concentrations for succinate, oxalate, malate, and glutarate	67
Figure II- 2 : Fractions submicroniques du nss- sulfate, du potassium, du chlore et du sodium en fonction de leurs concentrations respectives, suivant le type de masse d'air	82
Figure II- 3 : A gauche, fraction submicronique du nitrate en fonction de la concentration totale, suivant le type de masse d'air. A droite, fraction submicronique du nitrate en fonction de l'acidité dans ce mode, suivant le type de masse d'air	83
Figure II- 4 : Fractions submicroniques du glutarate et de l'oxalate en fonction de leurs concentrations respectives, suivant le type de masse d'air	84

Figure II- 5 : Concentrations atmosphériques et répartitions massiques moyennes mensuelles pour le sulfate, l'ammonium, le glyoxylate et le glutarate	85
Figure II- 6 : Concentrations atmosphériques et répartitions massiques moyennes mensuelles pour le sodium et le chlore	87
Figure II- 7 : Pourcentages des différentes masses d'air et répartitions massiques moyennes mensuelles pour le sodium et le potassium	87
Figure II- 8 : Moyennes mensuelles des balances ioniques (BI) dans les deux fractions	88
Figure II- 9 : Proportion de nitrate dans le mode supermicronique en fonction de la balance ionique dans la fraction submicronique	89

Chapitre III :

Article 2

Figure AII- 1 : Location of the site	104
Figure AII- 2 : Propagation of the analytical errors in MICRON	109
Figure AII- 3 : Comparison between SDI and Total Filters for Chloride and Sulfate concentrations for the summer campaigns	111
Figure AII- 4 : Size distribution of species for a mixed air mass influenced by anthropogenic emissions	116
Figure AII- 5 : Chloride deficit calculated from the sea salt ratio, compared with the sum of excess nitrate and sulfate in the coarse mode	128

Article 3

Figure AIII- 1 : Size distribution of ammonium at ambient and controlled RH	150
Figure AIII- 2 : Mass growth function for the submicronic modes depending on the RH	154
Figure AIII- 3 : Mass growth function for the supermicronic modes depending on the RH	158
Figure III- 1 : Moyennes horaires des concentrations en dioxyde de soufre, du nombre de particules ($D_p > 14$ nm) et de la direction du vent du 5/8/98 au 6/8/98	170
Figure III- 2 : Moyennes horaires des concentrations en particules (> 14 nm, $0.3-0.5 \mu\text{m}$, $> 0.5 \mu\text{m}$) par CNC-LPC ou par SMPS (383 nm) entre le 5/8/98 et le 6/8/98	171
Figure III- 3 : Moyennes horaires de BC, de particules (> 14 nm) mesurées par CNC et de particules (38 nm et 121 nm) mesurées par SMPS entre les 5 et 6/8/98	172
Figure III- 4 : Moyennes horaires des concentrations particulaires ($D > 0.3 \mu\text{m}$) et de diffusion à 550 nm entre les 5 et 6/8/98	173
Figure III- 5 : Evolution de la distribution en taille le 14/7/98	174
Figure III- 6 : Evolutions des concentrations en BC comparées aux variations de concentrations pour les modes de nucléation, d'Aitken et de condensation	176

Chapitre IV :

<i>Figure IV- 1 : Schéma, principe de fonctionnement et photographie des chambres à brouillard</i>	184
<i>Figure IV- 2 : Réanalyse d'un échantillon de chambre à brouillard</i>	185
<i>Figure IV- 3 : Rendements des chambres à brouillard pour les acides chlorhydrique durant l'été 1997 et formique durant l'été 1998</i>	188
<i>Figure IV- 4 : Rapport de SO₂ gazeux sur les SO_x pour différentes stations situées dans l'Arctique</i>	198
<i>Figure IV- 5 : Chlore particulaire et HCl gazeux mesurés durant la campagne d'été 1998</i>	199
<i>Figure IV- 6 : Chlore perdu par dégazage de l'aérosol marin et concentrations en HCl</i>	200
<i>Figure IV- 7 : Concentrations en nitrate particulaire et HNO₃ gazeux</i>	202
<i>Figure IV- 8 : Concentrations en ammonium particulaire et NH₃ gazeux</i>	203
<i>Figure IV- 9 : Fraction de SO_x dans la phase particulaire en fonction des concentrations en SO₂ et du type de masse d'air</i>	205
Article 4	
<i>Figure AIV- 1 : 4-day air mass trajectories for all aerosol samples modeled</i>	209
<i>Figure AIV- 2 : Propagation of analytical errors within the model</i>	212
<i>Figure AIV- 3 : Inverted size distributions of SO₄²⁻, NH₄⁺, Cl⁻, and Na⁺ for all aerosol samples modeled</i>	212
<i>Figure AIV- 4 : Sample J11 observations versus model results</i>	215
<i>Figure AIV- 5 : Sample J12 observations versus model results</i>	215
<i>Figure AIV- 6 : Sample J18 observations versus model results</i>	216
<i>Figure AIV- 7 : Sample J21 observations versus model results</i>	216
<i>Figure AIV- 8 : Sample J22 observations versus model results</i>	217
<i>Figure AIV- 9 : Sample J22 observations versus sensitivity test results</i>	217
<i>Figure IV- 10 : Profil des différentes espèces gazeuses durant l'été 1997</i>	224
<i>Figure IV- 11 : Variations des concentrations en CH₃COOH, HCl et de l'ensoleillement durant l'hiver</i>	229
<i>Figure IV- 12 : Cycles diurnes normalisés des acides carboxyliques et écarts types</i>	230
<i>Figure IV- 13 : Cycles diurnes normalisés du HCl, HNO₃, NH₃ et HCOOH</i>	231
<i>Figure IV- 14 : Cycles diurnes normalisés du HONO, SO₂ et CH₃COOH</i>	231
<i>Figure IV- 15 : Cycles diurnes de l'ammoniac, de l'inverse du Radon 222, de l'ensoleillement, des acides chlorhydrique, nitrique et formique, de la température, de l'ozone et de l'inverse de l'humidité</i>	234
<i>Figure IV- 16 : Moyennes journalières de HCOOH, CH₃COOH et de la température durant l'été 1997</i>	238
<i>Figure IV- 17 : Concentrations en acides acétique et formique entre 17 et 21h en fonction des paramètres correctifs dus à la température et à l'ensoleillement entre 12h et 16h durant les deux campagnes d'été</i>	239
<i>Figure IV- 18 : Moyennes journalières de l'ensoleillement et des concentrations en HNO₃ et HCl durant la campagne d'été 1997</i>	241

Chapitre V :

Figure V- 1 : Moyennes et écarts types arithmétiques des ω saisonniers.	255
Figure V- 2 : Liens entre la diffusion et le nombre de particules de diamètre supérieur à $0.3 \mu\text{m}$	259
Figure V- 3 : Epaisseurs optiques à 440 nm en fonction des moyennes horaires simultanées du nombre de particules dont le diamètre est supérieur à $0.3 \mu\text{m}$	261
Figure V- 4 : Comparaison des mesures de diffusion totale aux valeurs recalculées à l'aide des CDM obtenus par régression multiple	266
Figure V- 5 : Moyennes et écarts types arithmétiques mensuelles du CAM du BC	270
Figure V- 6 : Moyennes arithmétiques saisonnières (et écarts types) des contributions des composantes massiques principales de l'aérosol à la diffusion totale ($\lambda = 550 \text{ nm}$)	271

Conclusions générales et perspectives

Figure Co- 1 : Comparaison des données de terrain et des concentrations obtenues en sortie du modèle LMDz pour une année type à Sevetijärvi pour le nss- sulfate	284
Figure Co- 2 : Comparaison des données de terrain et des concentrations obtenues en sortie du modèle LMDz pour une année type à Sevetijärvi pour le MSA	284
Figure Co- 3 : Comparaison des données de terrain et des concentrations obtenues en sortie du modèle TM3 à Sevetijärvi pour OC	295
Figure Co- 4 : Comparaison des données de terrain et des concentrations obtenues en sortie du modèle TM3 pour une année type à Sevetijärvi pour BC	286

Annexe 1

Article 5

Figure AV- 1 : Location of the site and of the main source regions	332
Figure AV- 2 : Variation of BC, OC, and CN concentrations	333
Figure AV- 3 : Wind sector analysis of black carbon (aethalometer measurement) and condensation nucleus (CN) concentrations for January 1998	334
Figure AV- 4a : Monthly variations of air mass origin and black carbon concentrations	335
Figure AV- 4b : Monthly variations of air mass origin and coarse sodium concentrations	336
Figure AV- 5 : Monthly variations of BC and OC concentration and OC/BC ratio	337
Figure AV- 6 : Monthly variation of the $\text{SO}_4^{2-}/\text{BC}$ and OC/BC ratios, and of total solar radiation	338
Figure AV- 7 : Monthly variation of OC, total solar radiation, and regional terpene flux (GEIA data)	339
Figure AV- 8 : Black carbon (BC), organic carbon (OC) filter measurements and evolution of the temperature (T) during July 1997	340

Chapitre II :

Tableau II- 1 : Comparaison des concentrations annuelles pour les espèces majeures et pour différents sites dans l'Arctique _____ 36

Tableau II- 2 : Comparaison des concentrations annuelles pour certains acides organiques et pour différents sites dans l'Arctique _____ 38

Article 1

Table AI- 1 : Ionic species analyzed in the VI samples. Atmospheric detection limits and percentage of samples below this detection limit _____ 47

Table AI- 2 : Variation of the eluant composition during the 25 min run _____ 48

Table AI- 3 : Percentage of different types of air masses depending on the season _____ 51

Table AI- 4 : Mean bidaily concentrations and associated statistics for the total concentrations over the 2 years of measurements _____ 53

Table AI- 5 : Mean seasonal aerosol chemical profiles and standard deviations, in % of the total mass _____ 69

Table AI- 6 : Mean aerosol chemical profiles and standard deviation, in percent of the total mass, depending on the origin of the air mass _____ 70

Tableau II- 3 Moyenne de la fraction massique submicronique pour les espèces inorganiques majeures durant la 2^{ème} année de prélèvements _____ 80

Tableau II- 4 : Moyenne de la fraction massique submicronique pour les acides organiques durant la 2^{ème} année de prélèvements _____ 84

Tableau II- 5 : Caractéristiques des 6 épisodes de Kola choisis _____ 91

Tableau II- 6 : Concentrations et fractions submicroniques moyennes pour les espèces ioniques inorganiques durant les épisodes de Kola _____ 92

Tableau II- 7 : Concentrations et fractions submicroniques moyennes pour les acides organiques durant les épisodes de Kola _____ 94

Chapitre III :

Article 2

Table AII- 1 : Number of impactor runs (for IC and PIXE analyses) according to the origin of air masses, and average meteorological conditions during the sampling periods _____ 106

Table AII- 2 : Dtection limits (dl) for a single stage of SDI during each of the three campaigns ; detection limits for bulk sampling (TF) ; total number of SDI's inverted _____ 108

Table AII- 3 : Correlations between concentrations of total filters (TF) and SDI's for the different seasons: $[X]_{SDI} = A * [X]_{TF} + B$ (S = Summers, W = Winter) _____ 112

Table AII- 4 : Atmospheric median concentrations (in $ng\ m^{-3}$) for each season. $F/(F+C)$: fine mass /total mass measured _____ 117

Table AII- 5 : Modal parameters for the species mainly in the supermicron range during the summer campaigns according to the type of air masses _____ 119

Table AII- 6 : Modal parameters for the species mainly in the submicron range for the summer campaigns according to the type of air masses _____124

Table AII- 7 : Average fraction of chloride lost from the supermicron stages of the SDI for the 2 summer campaigns according to the air masses _____127

Table AII- 8 : Modal parameters for the winter campaign according to the air mass _____131

Article 3

Table AIII- 1 : Correlation between SDI concentrations for the ambient and the heated lines _____151

Table AIII- 2 : Modal parameters for the major species of the aerosol at 10 % RH _____152

Table AIII- 3 : Comparison of the growth factors at different locations and for different RH _____155

Table AIII- 4 : Several modal parameters for sulfate-like aerosols in the submicron range _____160

Chapitre IV :

Tableau IV- 1 : Table de conversion entre pptv et ng m^{-3} _____183

Tableau IV- 2 : Limites de détection des espèces gazeuses suivant les différentes campagnes de terrain, pour chaque espèce chimique _____186

Tableau IV- 3 : Rendements des chambres à brouillard pour chaque espèce durant les 3 campagnes _____188

Tableau IV- 4 : Concentrations de chaque espèce gazeuse durant les trois campagnes _____191

Tableau IV- 5 : Proportion de chaque espèce dans la phase gazeuse durant les trois campagnes _____196

Article 4

Table AIV- 1 : Atmospheric detection limits of gases and aerosol species _____210

Table AIV- 2 : Sampling duration, meteorological conditions and type of aerosol modeled _____211

Table AIV- 3 : Observed aerosol mass concentrations _____211

Table AIV- 4 : Average and standard deviation of gas concentration _____212

Table AIV- 5 : Gas-phase and aerosol-phase species included in EQUISOLV II _____213

Table AIV- 6 : Percentage change of total NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- predicted by each sensitivity test _____214

Table AIV- 7 : Percentage of dicarboxylic acids predicted in a dissociated form _____219

Tableau IV- 6 : Coefficients de corrélation entre les espèces gazeuses durant l'été 1997 _____226

Tableau IV- 7 : Coefficients de corrélation entre les espèces gazeuses durant l'hiver 1997 _____226

Tableau IV- 8 : Coefficients de corrélation entre les espèces gazeuses durant l'été 1998 _____226

Tableau IV- 9 : Classement des cov et amplitudes (ampl.) selon l'espèce considérée _____230

Chapitre V :

Tableau V- 1 : Moyennes sur les deux années des coefficients de diffusion et rétrodiffusion à 450, 550 et 700 nm ainsi que le coefficient d'absorption _____250

Tableau V- 2 : Moyennes et principales statistiques sur les deux années de l'albédo de diffusion simple, de la fraction rétrodiffusée, de l'exposant d'Angstrom et de l'extinction _____254

<i>Tableau V- 3 : Moyennes, coefficients de variation, principaux quartiles, extrema et nombre de relevés des épaisseurs optiques durant l'été 1998</i>	256
<i>Tableau V- 4 : Valeurs des principaux paramètres utilisés dans l'estimation du forçage</i>	257
<i>Tableau V- 5 : α calculés à partir des données de néphélogéométrie sans tenir compte de l'ammonium</i>	264
<i>Tableau V- 6 : α calculés à partir des données de néphélogéométrie en tenant compte de l'ammonium</i>	264
<i>Tableau V- 7 : α en entrées ou sorties de modèles pour le sulfate</i>	268
<i>Tableau V- 8 : Profils optiques moyens et écarts types moyens pour les paramètres importants l'aérosol selon l'origine de la masse d'air</i>	273

Annexe 1 :

Article 5

<i>Table AV- 1 : Basic statistics on filter measurements and related semi-continuous measurements</i>	313
<i>Table AV- 2 : Comparison with other Arctic sites</i>	314
<i>Table AV- 3 : Average concentrations and ratios of interest obtained for the different sectors</i>	317
<i>Table AV- 4 : Characteristics of winter and summer samples</i>	320

Annexe 2 :

<i>Tableau An2- 1 : Pentés et coefficients de variations (CoV) en % pour les étalonnages effectués durant deux campagnes intensives pour les anions</i>	343
<i>Tableau An2- 2 : Pentés et coefficients de variations (CoV) en % pour les étalonnages effectués durant la campagne intensive d'hiver pour les espèces cationiques</i>	344
<i>Tableau An2- 3 : Pentés et coefficients de variations (CoV) en % pour les étalonnages effectués durant la campagne intensive d'été pour les espèces cationiques</i>	345

Introduction

Depuis plusieurs décennies, la communauté scientifique s'est mobilisée afin d'étudier et d'évaluer les impacts environnementaux des rejets de polluants dus aux activités humaines dans les différents compartiments de l'atmosphère. Parmi ces différents impacts, allant d'une échelle locale à un point de vue global, l'un des points les plus préoccupants concerne très certainement les possibles changements climatiques liés à l'effet de serre. En effet, les espèces émises ou leurs produits de réaction perturbent différentes composantes du bilan énergétique atmosphérique, aussi bien dans les courtes longueurs d'onde (rayonnement solaire) que dans les grandes longueurs d'onde (rayonnement IR terrestre). Ainsi, des modèles de forçage radiatif sont testés pour le prochain siècle selon divers scénarios d'augmentation des gaz à effet de serre et des aérosols. La communauté scientifique est assez unanime pour admettre que la balance radiative globale penche dans le sens d'un réchauffement planétaire [IPCC, 1996 ; 2000]. Le monde politique, s'appuyant sur ses simulations, essaie de trouver une adéquation entre développement et limitation de la consommation d'énergie comme en atteste la conférence de Kyoto (2000).

L'incertitude la plus importante dans la quantification de ce forçage radiatif est à relier avec les impacts directs et indirects des aérosols [IPCC, 1996 ; 2000]. En effet, d'une part les gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , N_2O ,...), ayant un temps de vie long, sont répartis de manière quasi-homogène à la surface de la Terre. Les aérosols, au contraire, présentent de grandes hétérogénéités spatiales, temporelles de leur composition, expliquant la difficulté à établir une distribution géographique globale de leurs caractéristiques. D'autre part, les aérosols peuvent agir sur la balance radiative de la Terre soit de manière directe (rétrodiffusion des courtes longueurs d'onde) ou indirecte (changements de concentration des noyaux de condensation nuageuse) [Curry *et al.*, 1996 ; Lohmann *et Feichter*, 1997 ; Chuang *et al.*, 1997 ; Rotstayn, 1999 ; Williams *et al.*, 2001] et les processus mis en jeu sont souvent mal connus. Finalement, la prise en compte de l'impact des aérosols nécessite la connaissance d'un grand nombre de paramètres. Par exemple, Jacobson [2001] a montré que le forçage radiatif dépendait très fortement de l'état de mélange du carbone suie (interne/externe), et qu'un mélange interne pouvait conduire à un forçage largement positif. Ce résultat va à l'encontre de nombreuses études de modélisation antérieures. Ainsi, une connaissance précise (1) des concentrations des différentes composantes de l'aérosol, (2) des états de mélange entre ces différentes composantes, (3) de leur distribution en taille, (4) de la fonction de grossissement en fonction de l'humidité relative et (5) des propriétés optiques de colonne (épaisseurs optiques) est donc nécessaire pour une modélisation fiable du forçage radiatif aux échelles régionales et globales.

Comme le montrent les études de modélisation, l'Arctique est une zone particulièrement sensible aux changements climatiques, entre autre à cause de rétroactions positives induites par les changements d'albédo, résultant des modifications de l'extension de la glace de mer et de la couverture neigeuse, ainsi que par des modifications des échanges turbulents et radiatifs entre l'atmosphère et l'océan [Lemke *et al.*, 2000]. Concrètement, la variation du volume de la glace de mer peut avoir un impact sur la formation des eaux profondes dans la Mer du Groenland et donc sur la circulation thermohaline. Des changements climatiques semblent déjà visibles dans l'Arctique puisque l'étendue et l'épaisseur de cette glace de mer dans cette zone sont en net recul depuis 40 ans [Rothrock *et al.*, 1999 ; Hilmer *et Lemke*, 2000]. De même, la réponse de la calotte groenlandaise à ces changements pourrait avoir un impact important sur le niveau des mers.

Au-delà de l'importance des changements climatiques potentiels qui peuvent y prendre place, l'Arctique suscite un intérêt très marqué en raison des opportunités que cette région offre pour l'étude des variations climatiques passées. En effet, les nombreux forages glaciologiques (et particulièrement ceux réalisés ces dernières années au Groenland lors des programmes GRIP et GISP II) ont apporté de multiples résultats sur les climats passés [Chappellaz *et al.*, 1993 ; Raynaud *et al.*, 1993 ; Legrand *et de Angelis*, 1996] à différentes échelles de temps. Le Groenland fournit, avec l'Antarctique, les seuls sites où les archives glaciaires permettent ces reconstitutions précises sur de longues échelles de temps. Particulièrement en Arctique, ces enregistrements nous permettent aussi de quantifier l'impact des émissions anthropogéniques depuis la période préindustrielle. Ainsi, ces forages ont mis en évidence un impact très marqué des rejets de gaz à effet de serre [Chappellaz *et al.*, 1993 ; Raynaud *et al.*, 1993] et d'aérosols [Legrand *et Mayewski*, 1997] sur la qualité de l'air de la moyenne troposphère polaire.

Cependant, ces deux volets, études climatiques actuelles et passées, nécessitent et motivent des études plus complètes sur la chimie de l'atmosphère en Arctique et particulièrement sur le rôle des aérosols. En effet, tant les zones sources (et les sources elles-mêmes) de ces aérosols que leurs propriétés physico-chimiques et optiques sont encore mal connues, alors qu'elles présentent des caractères singuliers. Ces spécificités résultent entre autres de mécanismes et phénomènes météorologiques particuliers, comme la nuit polaire, le lever de soleil de printemps, les fortes stratifications et les faibles précipitations hivernales, ou encore les variations de position du front polaire. Ainsi, par exemple en hiver, la combinaison entre la descente latitudinale du front polaire, les fortes inversions de température, et les faibles précipitations conduit-elle à la formation de l'« Arctic Haze » [Barrie *et Platt*, 1997],

une stagnation des polluants provenant des moyennes latitudes en couches très stratifiées au cœur du bassin arctique. Les processus de formation, les extensions horizontales et verticales, la persistance et la composition chimique de ces couches d'aérosol sont encore très peu documentés, malgré les nombreuses études entreprises [Djupstrom *et al.*, 1993]. De même, nous ne possédons pas encore de vision synthétique de l'ensemble des sources desquelles sont issus les aérosols en Arctique, tant pour les zones sources concernées que pour leur variabilité saisonnière. Ainsi, de part sa situation, la région arctique subit des influences anthropogéniques importantes en provenance des moyennes latitudes [Cheng *et al.*, 1993], que ce soit de la part du continent nord Américain, de l'Europe ou de l'Asie, mais la quantification des apports respectifs est encore actuellement hautement spéculative. De même, l'impact important que peuvent avoir les grands feux canadiens, sibériens ou provenant d'Alaska [Lavoué *et al.*, 2000] sur la composition chimique atmosphérique de la zone arctique et notamment du Groenland [Jaffrezo *et al.*, 1998] n'a été mis en avant que récemment. La caractérisation physico-chimique des aérosols, l'extension géographique et l'évaluation du forçage induit restent à établir. Enfin, il reste aussi beaucoup d'incertitudes sur les processus mis en jeu dans les arrivées régulières de poussières désertiques auxquelles sont soumises de grandes régions de l'Arctique (entre autre sur leur rôle comme vecteur de transport d'espèces semi-volatiles), ainsi que sur les sources et leur saisonnalité [Tegen *et Rind*, 2000].

Afin d'illustrer cet état de fait, nous pouvons stigmatiser les controverses encore existantes sur l'impact radiatif notamment causé par les aérosols aux hautes latitudes. En règle générale, les études menées sur le forçage radiatif de l'aérosol sulfaté prenant en compte l'Arctique soulignent des valeurs négatives [Chuang *et al.*, 1997 ; Van Dorland *et al.*, 1997 ; Kiehl *et al.*, 2000] mais les résultats demeurent cependant incertains [Boucher *et al.*, 1998]. Kirkevåg *et al.* [1999] montrent, en prenant en compte le carbone suie, un forçage légèrement positif pour l'Arctique.

Tout ceci conduit à la nécessité d'améliorer la prise en compte des hautes latitudes dans les modèles globaux de chimie-transport et de forçage radiatif. Plus spécifiquement pour l'aérosol, le manque de données terrain est un des principaux obstacles à une meilleure compréhension des processus de transport et de transformation au sein de l'Arctique. La documentation aux hautes latitudes nord est en effet encore défailante pour (1) les séries temporelles de concentrations, (2) les caractéristiques physico-chimiques de l'aérosol en prenant en compte notamment la phase organique et (3) la connaissance des sources et cycles.

Cet état de fait résulte en partie de l'extension géographique du bassin Arctique et de sa relative inaccessibilité. La superficie de la zone située au nord du 60^{ème} parallèle (totalement à l'intérieur du front polaire arctique en hiver [Cairns et Harrison, 1991]) est de 36 millions de km² (à comparer à la taille de l'Afrique par exemple : 30 millions de km²). Des études plus ou moins détaillées et suivies sur les aérosols atmosphériques existent essentiellement sur une dizaine de sites d'étude, et montrent déjà, malgré ce faible nombre, des différences importantes dans les sources et les processus impliqués.

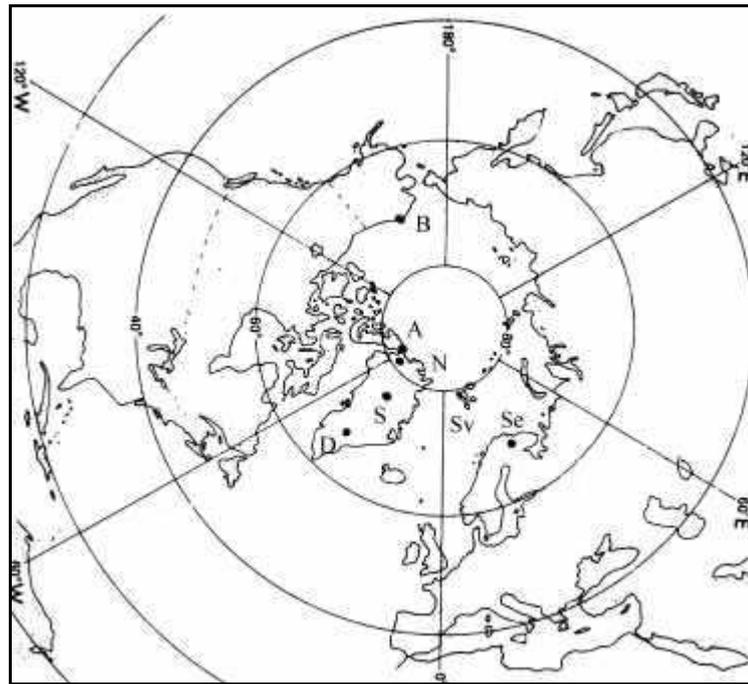


Figure In- 1 : Localisation du site de Sevettijärvi au sein de l'Arctique. A : Alert, Canada ; B : Barrow, Alaska ; N : Nord, Groenland ; S : Summit, Groenland ; D : Dye 3, Groenland ; Sv : Svalbard, Norvège ; Se : Sevettijärvi, Finlande.

Le seul site permanent (pour lequel les données sont disponibles) est localisé à Alert (82.5°N.; 62.3°O.) (Figure In- 1) où des campagnes de mesures importantes ont été menées depuis une quinzaine d'années [Barrie et Hoff, 1985 ; Sirois et Barrie, 1999]. Plusieurs campagnes, dont certaines pluriannuelles, ont pris place à Barrow (Alaska) (71°3'N.; 156°6'O.) [Shaw, 1985 ; Li and Winchester, 1990 ; Polissar et al., 1999] ainsi qu'au Svalbard à la station de Ny Alesund (79°0'N.; 12°0'E. ; 474 m au-dessus du niveau des mers) [Maenhaut et al., 1989 ; Lehrer et al., 1997]. Il en est de même pour la zone Groenlandaise, avec des programmes côtiers (entre autres) à Nord (81°36'N.; 16°40'O.) [Heidam, 1984] et sur la calotte, à Summit (72°3'N.; 38°0'O., 3210 m au-dessus du niveau des mers) [Kerminen

et al., 1998, *Jaffrezo et al.*, 2001] et Dye 3 (65°1'N.; 43°5'O., 2479 m au-dessus du niveau des mers) [*Jaffrezo et Davidson*, 1993]. Des programmes très ponctuels se sont déroulés lors de croisières sur l'Océan Arctique [*Leck et al.*, 2001]. Ce survol non exhaustif des sites d'études fait apparaître des déficiences notables sur la zone eurasienne, ainsi que sur la partie de l'Arctique européen jouxtant directement le continent. Quelques campagnes de mesures ont été menées au nord de la Finlande mais elles étaient plus destinées à étudier l'impact de la péninsule de Kola sur la qualité de l'air et des précipitations [*Reimann et al.*, 1997 ; *De Caritat et al.*, 1998]. Finalement, des programmes ont pris place ces dernières années au site de Sevetijärvi (69°35' N., 28°50' E., 130 m au-dessus du niveau des mers), dans une optique de caractérisation des propriétés des aérosols et de leur variabilité [*Virkkula et al.*, 1995 ; 1997 ; 1999].

Dans ce contexte général, les objectifs proposés pour le programme EAAS (European Arctic Aerosol Study) ont été :

- (1) d'étudier les constituants de la phase aérosol et ses propriétés (physiques, chimiques et optiques) que ce soit en fonction des saisons ou des sources,
- (2) de développer les connaissances sur les processus de formation/transformation des aérosols dans les conditions propres à l'Arctique,
- (3) de développer des paramétrisations intégrables dans des modèles (distributions en taille, profils chimiques, propriétés hygroscopiques, coefficients de diffusion massique), et
- (4) de modéliser le transport et le forçage radiatif de l'aérosol à l'échelle régionale.

Ainsi, deux volets de terrain complémentaires ont été mis en œuvre pour aboutir à la réalisation de ces objectifs. Des mesures en continu (Juillet 1997 – Juin 1999) visaient à étudier les caractéristiques générales de la phase particulaire en fonction des variations de sources et de la saisonnalité. Trois campagnes de terrain intensives (29/06/97 – 07/08/97 ; 04/01/98 – 14/02/98 ; 06/07/98 – 12/08/98) ont été mises en place afin d'étudier plus spécifiquement les processus mis en jeu lors de saisons aux caractéristiques très différenciées (figure In- 2).

Mon travail de thèse s'insérait pleinement dans les objectifs généraux du programme EAAS. En effet, mes objectifs consistaient en :

- (1) la définition de profils chimiques types en fonction de la provenance des masses d'air et des saisons en prenant en compte les espèces carbonées,

- (2) la définition de distributions en taille (pour les espèces ioniques) types en fonction des masses d'air et des saisons,
- (3) l'étude de l'influence de la vapeur d'eau sur le grossissement des aérosols,
- (4) l'étude de l'influence de la phase gazeuse sur la phase particulaire, notamment l'aérosol submicronique et,
- (5) l'étude des propriétés optiques des aérosols en les reliant notamment à différents paramètres concernant leurs propriétés physiques et chimiques des aérosols.

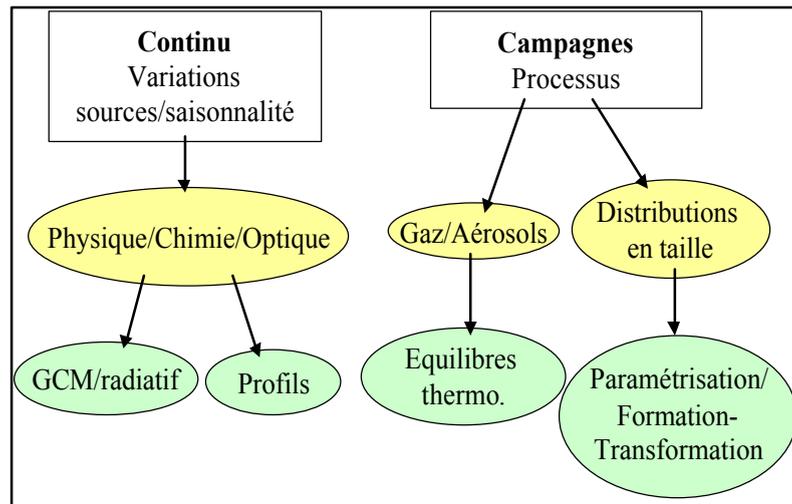


Figure In- 2 : Principaux objectifs des deux phases du programme sur le terrain

Dans cette optique, mon manuscrit se divisera en 5 chapitres :

- I. La présentation du programme EAAS et des moyens mis en œuvre,
- II. Les suivis continus des aérosols : des cycles saisonniers aux profils chimiques,
- III. Les distributions en taille et caractéristiques physiques des composantes de l'aérosol,
- IV. Les espèces gazeuses et les équilibres entre gaz et aérosols,
- V. Les propriétés optiques des aérosols : liens avec les caractéristiques physiques et chimiques.

Ce manuscrit se présente sous la forme d'une « thèse article », avec 5 articles publiés et/ou soumis. En effet, nous avons souhaité privilégier une large communication par le biais de publications dans des journaux plutôt que de rédiger un mémoire classique. Les chapitres II, III et IV s'articulent donc autour d'un ou plusieurs articles agrémentés de parties rédigées en français. Les chapitres I et V sont entièrement en français. Dans le premier chapitre, nous allons présenter plus en détail le programme EAAS, le site d'étude, et les moyens mis en œuvre.

Chapitre I :

Présentation du programme

EAAS

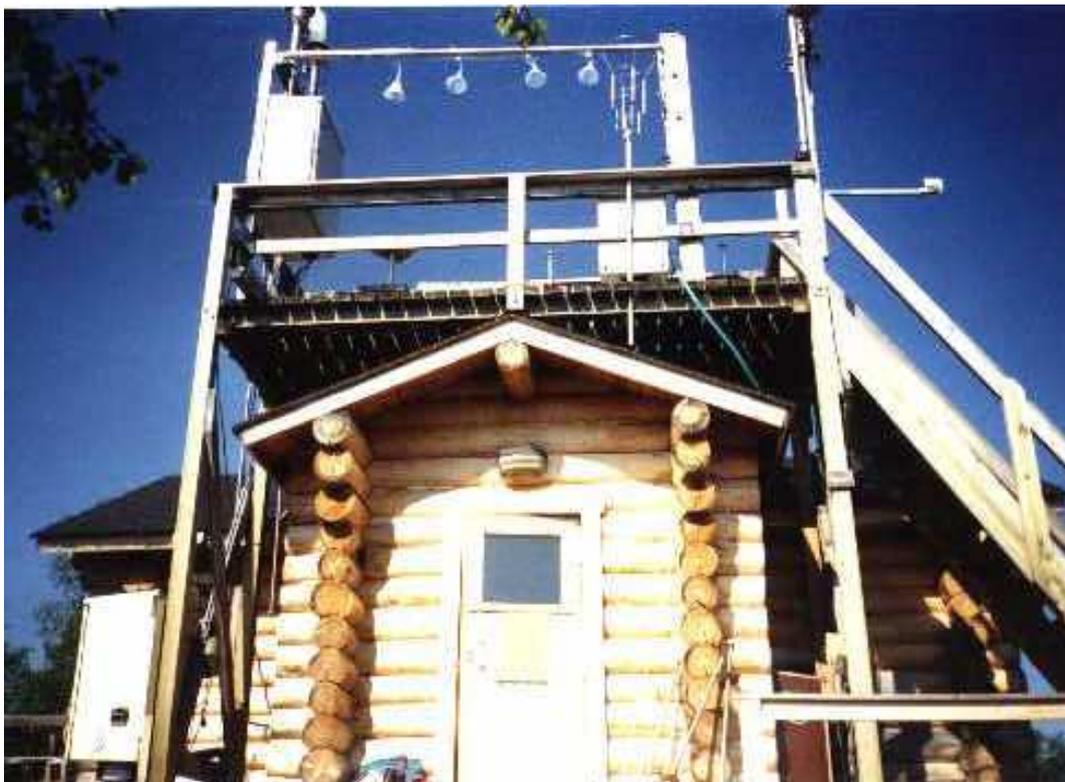


Figure I-1 : Photo de la station à Sevettijärvi (été 1998), Laponie finlandaise. Les lignes de prélèvements sont situées sur le toit.



Figure I-2 : Alentours du site d'étude (été 1998). La cabane au premier plan renferme les pompes.

I.1. Historique et structure du programme EAAS

La plupart des études menées précédemment à proximité du site de Severtijärvi visaient à étudier l'impact des émissions de la péninsule de Kola sur la qualité de l'air et des précipitations dans les environs proches de cette région industrielle. Elles concernaient principalement des études d'impact pour une hypothétique défaillance de la centrale nucléaire [Saltbones *et al.*, 2000], pour les émissions gazeuses [Tuovinen *et al.*, 1993 ; Barcan *et al.*, 2000], les émissions de métaux lourds et leur dépôt dans les neiges [Kelley *et al.*, 1995 ; Gregurek *et al.*, 1999] ou alors l'étude de la qualité des neiges dans les alentours de la péninsule de Kola [Reimann *et al.*, 1997 ; De Caritat *et al.*, 1998].

Des études plus poussées en terme de physico-chimie de l'atmosphère et en terme de compréhension des processus intéressant l'aérosol ont été menées par Virkkula *et al.* [1995 ; 1997 ; 1999]. Dans Virkkula *et al.* [1999], les auteurs proposent des bilans de masses assez précis de différents constituants de l'aérosol sur des suivis relativement longs (1 an et demi). Ces bilans ne prennent cependant pas en compte la matière carbonée, alors que l'on montrera qu'elle peut être majoritaire en terme de masse (chapitre II). Dans Virkkula *et al.* [1997], les auteurs ont étudié plus en détail la diffusion par les aérosols et l'ont reliée aux variations des régions sources et à quelques classes de taille des particules. Le programme EAAS se plaçait dans la continuité de ces programmes, avec des développements concernant :

1. le suivi des concentrations en matière carbonée, afin d'établir un bilan de masse plus complet,
2. des mesures détaillées sur les distributions en taille des différentes composantes chimiques de l'aérosol,
3. des suivis en parallèle des concentrations d'espèces gazeuses biogéniques ou non, et
4. des observations sur des propriétés optiques de colonne (épaisseurs optiques).

Ces mesures additionnelles devaient nous permettre de mieux appréhender les caractéristiques globales des aérosols, ainsi que les processus de formation ou de transformation mis en jeu.

Un programme plus ambitieux a été initialement présenté par R Hillamo (FMI, Helsinki, Finlande) en 1995 au 2^{ème} appel d'offre du 4^{ème} PRCD. Il incluait alors un volet supplémentaire de mesures par TDMA (Tandem Differential Mobility Analyser) pour étudier plus en détail les propriétés hygroscopiques des aérosols en fonction de l'humidité relative. Des études par gravimétrie associées aux analyses des espèces insolubles étaient aussi

proposées, de même que des investigations plus détaillées sur les cycles du soufre (avec des suivis des concentrations de DMS) et des NO_y. Ce programme n'a pas été soutenu par la communauté européenne. Une version réduite de la contribution française a été présentée par JL Jaffrezo à l'IFRTP à l'automne 1996 pour un financement national, avec un partenariat international plus restreint que celui de la version initiale. Ce programme a été financé sur 3 ans (programme 323 à l'IFRTP). Le PNCA (Programme National de Chimie de l'Atmosphère, CNRS, action 'Impact Climatique des Aérosols') a soutenu le programme EAAS sur les deux dernières années, en complément de l'IFRTP.

Les différents participants au programme EAAS ont finalement été :

- | JL Jaffrezo et V Ricard (LGGE, France) pour l'analyse des espèces ioniques solubles par chromatographie ionique,
- | H Cachier, C Liousse et S Ruellan (LSCE, Gif sur Yvette, France) pour l'analyse de la matière carbonée et la modélisation du forçage radiatif,
- | P Masclet et N Marchand (LESAM, Chambéry, France) pour la spéciation de la matière organique (HAP, COV, impacteurs SIERRA 5 étages). Les résultats traités à Chambéry ne seront pas du tout discutés dans ce manuscrit,
- | R Hillamo et VM Kerminen (FMI, Helsinki, Finlande) pour la maintenance générale de la station de mesure et les investigations sur les caractéristiques physiques et optiques des aérosols,
- | W Maenhaut (INS, Gent, Belgique) pour les analyses par PIXE des espèces insolubles contenues dans les aérosols,
- | M Jacobson et A Fridlind (Stanford, Ca, USA) pour les aspects de modélisation relatifs aux équilibres thermodynamiques entre gaz et aérosols.

I.2. Le site d'étude

I.2.1. Situation géographique

Le site de Sevetijärvi est situé en Laponie finlandaise, à 300 km au nord du cercle polaire (cf figure In- 1 dans l'introduction). Il est localisé à l'extrémité de l'Arctique européen et contrairement au Svalbard, il jouxte le continent. La péninsule de Kola, 40 km à l'Est de Sevetijärvi, émet 25% des émissions de SO₂ au nord du cercle polaire arctique [Tuovinen et

al., 1993]. Elle comprend les sites de Nickel, Monchegorsk et Zapolyarni. Les principales activités sont le retraitement du cuivre et du nickel dans les hauts fourneaux (figure I- 3).



Figure I- 3 : Photographies des sites de la péninsule de Kola (de haut en bas et de gauche à droite) : 1. La ville de Monchegorsk, 2. Les hauts fourneaux de Nickel, 3. La ville de Nickel, 4. Les hauts fourneaux de cuivre à Nickel

I.2.2. Station de prélèvement

La station de prélèvement a été mise en place depuis le début des années 1990. Elle est située dans une clairière, au sommet d'une butte de 50 m au milieu de la forêt qui est constituée principalement de pins et de bouleaux bas (cf figure I- 2). La route la plus proche est à 3 km, avec un trafic limité à quelques dizaines de véhicules par jour. La station n'est accessible qu'à pieds. La population environnante est de l'ordre d'une centaine d'habitants dans un rayon de quelques dizaines de kilomètres. La station est composée de deux maisons en bois (cf figure I- 1), l'une abritant l'ensemble de l'équipement de mesure, l'autre les pompes de prélèvement dont les sorties sont filtrées. Toutes ces caractéristiques limitent les sources locales de contamination. Le site est décrit plus en détails dans *Virkkula* [1997]. Lors des périodes intensives, le personnel scientifique est logé dans un guest house à 2 km de la

station, dont les propriétaires assurent le suivi des expériences tout au long de l'année (cf article 1, chapitre II).

I.2.3. Circulation générale et météorologie locale

I.2.3.1. Circulation générale

La circulation générale dans et vers l'Arctique est modulée par quelques grands phénomènes atmosphériques. S'il est hors de propos de présenter ici une climatologie générale détaillée de la zone Arctique ainsi qu'une discussion des processus mis en jeu, on peut cependant indiquer certaines des bases qui seront nécessaires pour comprendre les variations des concentrations chimiques observées sur notre site d'étude [Raatz, 1991].

Un des principaux phénomènes permettant d'expliquer les concentrations atmosphériques observées dans le bassin Arctique est la variation de position du Front Polaire Arctique entre les périodes d'été et d'hiver (figure I- 4). En hiver, la descente en latitude du front polaire place de nombreuses sources d'émissions anthropogéniques Nord Américaines et Eurasiennes à l'intérieur de ces masses d'air froides et stables. La conjonction de cette stabilité et de précipitations réduites engendre le phénomène d' «Arctic Haze» [Barrie, 1986 ; Davidson et Schnell, 1993]. Les transports méridionaux seraient assurés préférentiellement sur les dorsales ouest des anticyclones, particulièrement l'anticyclone de Sibérie [Raatz, 1989] en provoquant pour notre site des remontées depuis l'Europe centrale. On notera cependant que le site de Sevetijärvi se trouve en hiver en limite du front polaire, en raison du renforcement des systèmes dépressionnaires islandais qui repoussent le Front Polaire plus à l'Est, avec la possibilité d'affaiblissement de l' «Arctic Haze» par rapport à des sites plus centraux du bassin Arctique.

L'affaiblissement général en été des systèmes anticycloniques et dépressionnaires dans la zone circumpolaire provoque des circulations moins typées pour l'Arctique européen. Les remontées de masses d'air depuis les zones sources des latitudes moyennes sont en moyenne plus rares, et sont associées avec des précipitations plus marquées, conduisant à des concentrations atmosphériques de polluants anthropogéniques généralement plus basses. Ces phénomènes de transports méridionaux se produiraient principalement sous l'influence de systèmes quasi stationnaires (aussi présents aux autres saisons), sous forme de «blocking» [Iversen, 1989]. La distribution latitudinale de ces systèmes bloquants conduit à des chemins préférentiels d'introduction des espèces anthropogéniques dans le bassin Arctique [Barrie et

al., 1989] et donc à des influences plus ou moins marquées des différentes zones sources potentielles.

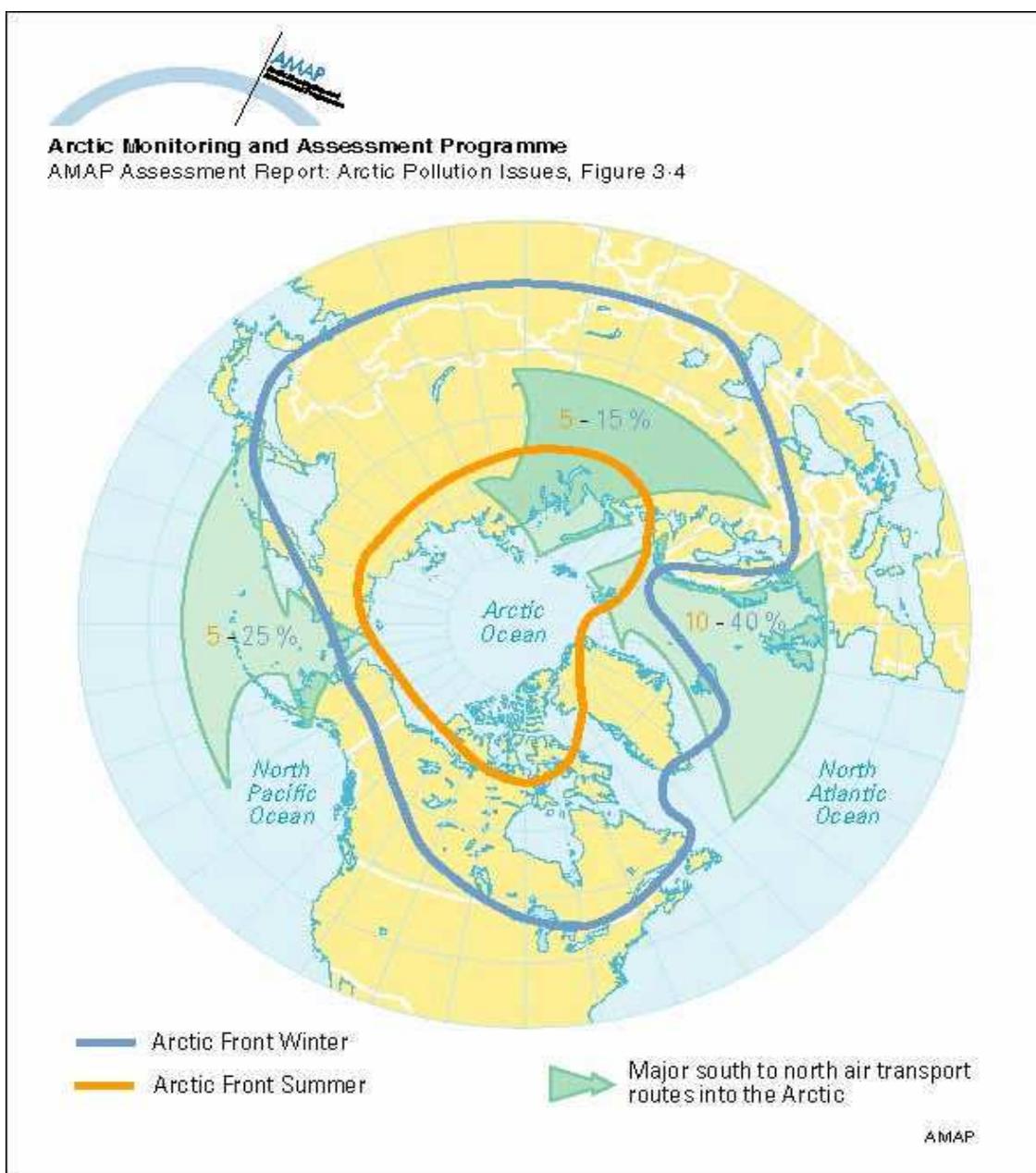


Figure I-4 : Position moyenne des masses d'air en hiver (Janvier) et été (Juillet) et fréquence (en %) des trajectoires préférentielles Nord-Sud dans l'Arctique (valeur d'été en orange et valeur d'hiver en bleu) [<http://www.amap.no/>].

D'un point de vue plus local, de part sa situation géographique, le site de Sevetijärvi est donc soumis à l'influence de masses d'air diversifiées, ce qui génère une grande diversité dans les caractéristiques physico-chimiques des aérosols (masses d'air marines,

anthropogéniques depuis les sites de moyenne latitude, anthropogéniques depuis des sites proches, biogéniques) (cf chapitre II). Nous n'avons pas établi de climatologie générale de ces masses d'air arrivant au site, mais nous avons utilisé des calculs de rétrotrajectoires réalisés sur l'ensemble de la durée du programme pour mettre en place une classification de nos échantillons (cf chapitre II et annexe 1). Ces rétrotrajectoires isentropiques à 96 heures arrivant au sol (à 950 hPa qui correspond approximativement à une altitude de 500 mètres au-dessus de la mer) ont été calculées au FMI avec le modèle TRADOS sur des pas de temps de deux heures [Valkama et Rossi, 1992]. Le classement a été réalisé de façon relativement simple, et n'a pas pris en compte, par exemple, les hauteurs de transport (auxquelles nous avons accès).

I.2.3.2. Principales caractéristiques météorologiques du site

La localisation du site au nord du cercle polaire implique des larges variations saisonnières de la température et de l'ensoleillement. La gamme de températures (cf figure I-5) s'étend de -60°C à $+25^{\circ}\text{C}$ pour les moyennes horaires. Ces variations modulent très fortement l'activité biogénique locale. De même, le passage de la nuit polaire à l'ensoleillement permanent (cf figure I-5) permet le passage d'états où la photochimie est nulle à des états où elle est maximale.

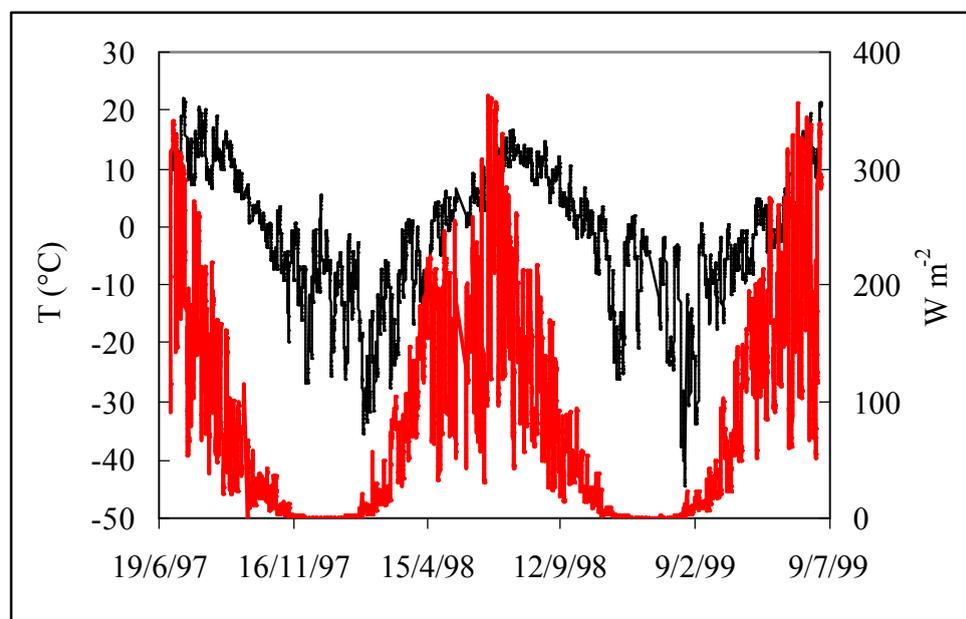


Figure I-5 : Moyennes journalières des températures (traits fins) et de l'ensoleillement (traits épais) sur les 2 ans du programme.

Le site n'est pas influencé par des systèmes dépressionnaires très actifs et les vitesses de vent ne mettent pas de tempêtes fréquentes en évidence. En effet, la moyenne horaire maximale sur l'ensemble du programme est de 20 m s^{-1} durant trois heures en décembre 1997. Les autres valeurs horaires maximales atteignent tout juste 12 m s^{-1} . Les moyennes mensuelles ne dépassent pas les $5\text{-}6 \text{ m s}^{-1}$ et sont en général de l'ordre de 4 m s^{-1} .

Les figures I- 1 et I- 2 montrent que la couverture neigeuse est inexistante durant le mois de Juillet. En fait, la fonte est totale au début du mois de Juin, les premières précipitations neigeuses ayant lieu en général à la fin du mois d'Août ou au mois de Septembre. La couverture neigeuse est bien entendu variable selon les années mais elle atteint approximativement une cinquantaine de centimètres au cœur de l'hiver. Le pluviomètre du FMI ayant souffert de périodes de non-fonctionnement, nous ne pouvons quantifier les quantités d'eau précipitées sur le site sur les deux années du programme. Cependant, durant les deux campagnes d'été, nous pouvons dire qu'il a plu en moyenne tous les quatre ou cinq jours mais que ces précipitations durent rarement plus d'une heure ou deux et qu'elles ne sont en général pas extrêmement soutenues (comme en Bretagne mais moins régulièrement).

I.3. Moyens mis en œuvre durant le programme EAAS

I.3.1. Les mesures en continu

Les prélèvements maintenus en continu pour caractériser la chimie atmosphérique comprenaient tout d'abord des collectes d'aérosols par impacteurs à deux étages pour la détermination des concentrations des espèces ioniques. Un pas de temps de prélèvement de 48 heures a été maintenu sur l'ensemble du programme (cf chapitre II). En parallèle, la matière carbonée particulaire (carbone total et carbone organique) était collectée par filtration totale selon un pas de temps de quatre jours (cf annexe 1). Un DOAS (Differential Optical Absorption Spectrometer ; OPSIS 500, [Virkkula, 1997]) permettait de mesurer les concentrations en SO_2 , H_2O_v et ozone selon un pas de temps de 5 minutes [Virkkula et al., 1997]. Enfin, des mesures de ^{222}Rn ont été maintenues sur une large partie du programme [Paatero et al., 1998] avec des pas de temps de 10 min.

Le suivi du nombre de particules en 3 classes de taille ($D_p > 14 \text{ nm}$; $0.3 < D_p < 0.5 \mu\text{m}$, $D_p > 0.5 \mu\text{m}$) a été réalisé avec des compteurs de particules CNC (Condensation Nuclei Counter ; CNC : TSI 3760/7610 pour les particules dont le diamètre est supérieur à 14 nm) et LPC (Laser Particles Counter; LPC : TSI 7430 pour les particules dont le diamètre est

supérieur à 0.3 μm) par pas de temps de 5 minutes. Des mesures de diffusion et rétrodiffusion à 450, 550 et 700 nm ont été obtenues par néphélométrie avec un appareil TSI 3653 (décrit en détail dans *Bodhaine et al.* [1991]) selon un pas de temps 10 min. La mise en place de ces appareillages et les résultats obtenus avant EAAS sont décrits dans *Virkkula et al.* [1997 ; 1999]. Finalement, des données d'absorption ont été mises en œuvre avec un aethalomètre (AE-10, Magge Scientific) avec un pas de temps d'intégration de 30 minutes [Ruellan, 2000]. Cependant, les données d'absorption décrites dans ce manuscrit ont été obtenues à l'aide des filtres totaux des prélèvements de la matière carbonée sur des pas de temps de 4 jours.

En parallèle, les principaux paramètres météorologiques (pression, température, humidité relative, vitesse et direction du vent, flux solaire total), ont été enregistrés toutes les 5 minutes [*Virkkula et al.*, 1997].

Une grande partie de ces appareillages a été gérée à distance par modem depuis le FMI, la maintenance courante étant faite par le personnel local lors des visites de la station tous les 4 jours afin de changer les filtres d'aérosols. La maintenance plus lourde, dont les calibrations, était réalisée lors de visites du personnel du FMI tous les 2 à 3 mois environ. Les séries de données obtenues lors des 2 ans du programme comprennent cependant des périodes d'interruption diverses et variées.

I.3.2. Les campagnes de terrain

A ces mesures effectuées en continu venaient se greffer des mesures et prélèvements additionnels lors des campagnes intensives de terrain. Trois de ces périodes ont eu lieu lors de ce programme : été 1997 (29/06/97 – 07/08/97) ; hiver 1997-1998 (04/01/98 – 14/02/98) ; été 1998 (06/07/98 – 12/08/98). Le manque de financement n'a pas permis la réalisation d'une seconde saison hivernale. Une période finale a pris place durant l'été 1999 (27/06/99 – 29/06/99), qui concernait essentiellement la clôture du programme de terrain.

Des collectes spécifiques ont été mises en place pour les analyses des espèces ioniques particulières, avec tout d'abord des prélèvements sur filtres totaux permettant une résolution temporelle meilleure que celle obtenue avec les impacteurs virtuels (cf chapitre II). Les pas de temps ont été de 12h lors des 2 premières saisons intensives, ramenés à 6h lors de la dernière campagne. Des collectes par impacteurs 12 étages ont ensuite été maintenues en permanence lors des 3 saisons, selon des pas de temps de 12h. De plus, deux séries ont été collectées en parallèle lors de la dernière campagne, l'une aux conditions ambiantes, l'autre à température et humidité contrôlées (cf chapitre III). Une troisième ligne de prélèvement par impacteur 12 étages était dédiée à la collecte des aérosols pour des analyses élémentaires par PIXE. Les pas

de temps étaient de 24 heures durant les deux premières campagnes de terrain, ramenés à 12 heures durant l'été 1998. Ces derniers résultats ne seront que très partiellement discutés dans ce document (cf chapitre III).

Les espèces gazeuses acides (ainsi que NH_3) ont été collectées en continu lors des 3 campagnes, par pas de temps de 2 heures à l'aide de chambres à brouillard (cf chapitre IV).

Quelques collectes d'échantillons pour des mesures de la spéciation de la matière organique (HAP et autres COV) ont été réalisées sur les 3 saisons, mais elles ne seront pas détaillées dans ce manuscrit [*Marchand et al.*, en préparation]. De même, nous ne présenterons pas les quelques mesures par impacteur réalisées durant l'été 98 pour l'analyse de la matière carbonée.

Lors de la seconde saison d'été, nous avons maintenu des prélèvements journaliers sur lesquels ont pris place des mesures gravimétriques associées à des analyses par PIXE. Ces résultats ne seront pas non plus abordés ici.

La variabilité des distributions en taille des aérosols a été suivie de façon continue lors des trois saisons de terrain intensives avec des mesures par SMPS-APS [*Wang et Flagan*, 1990], qui permettaient de couvrir une gamme de taille entre 10 nm et une dizaine de μm par pas de temps assez courts (de l'ordre de 30 min) et d'obtenir ainsi l'évolution de la distribution en taille *in situ*. Quelques exemples de mesures par SMPS seront discutés dans le chapitre III.

Finalement, des mesures d'épaisseur optique ont été réalisées lors de l'été 98 avec un appareil manuel CIMEL (4 longueurs d'onde : 440, 670, 870 et 1020 nm). Ces mesures seront très rapidement décrites dans le chapitre V.

Dans le chapitre suivant, nous allons discuter des niveaux de concentrations des espèces chimiques dans l'aérosol relevés à Sevettijärvi. Pour ce faire, ce chapitre II présentera tout d'abord les résultats des suivis continus (Septembre 1997 – Juin 1999) des aérosols pour les espèces ioniques (collecte par impacteurs virtuels à deux étages) ainsi que pour les espèces carbonées (carbone élémentaire et carbone organique par prélèvements totaux). Nous allons ainsi tenter d'établir des profils chimiques types en fonction de la saison et des origines des masses d'air. Une seconde partie sera consacrée à la discussion de ces résultats pour les espèces ioniques selon les deux classes de taille obtenues avec les impacteurs virtuels.

Chapitre II :

Suivi continu des aérosols :
des cycles saisonniers aux
profils chimiques

Introduction

De nombreuses études ont été consacrées aux suivis de concentrations atmosphériques dans l'Arctique mais peu sont en définitive suffisamment longues pour mettre en avant des cycles saisonniers pour l'ensemble des composantes de l'aérosol. Aucune n'a pris place dans l'Arctique européen continental, tout en tenant compte de la granulométrie de l'aérosol. Ces deux aspects (saisonnalité et granulométrie) sont pourtant essentiels (1) pour la compréhension des processus de formation/transformation des aérosols et (2) pour contraindre les modèles simulant l'impact radiatif des aérosols.

Les outils de prélèvements continus utilisés lors du programme (Impacteurs Virtuels (VI), cf chapitre I et article 1) ont été conçus à l'origine par le FMI pour mesurer la masse particulaire (PM) en zone urbaine, dans le cadre de la réglementation des poussières en suspension. Ainsi, les législations européennes et françaises présentent des normes pour les PM₁₀ (particules en suspension dans l'air dont le diamètre est inférieur à 10 µm), avec une évolution possible vers une réglementation des PM_{2.5}. La législation française prévoit par exemple, une limite pour la moyenne annuelle PM₁₀ de 30 µg m⁻³, tandis que l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) conseille des niveaux inférieurs à 50 µg m⁻³ [www.airparif.asso.fr/donnees/default.htm].

Durant la première année de prélèvement, les impacteurs virtuels utilisés à Sevetijärvi possédaient un diamètre de coupure à 2.5 µm, permettant une ségrégation des aérosols en 2 classes de tailles selon cette coupure. Les mesures par impacteurs 12 étages de la première saison d'été ont rapidement montré que cette coupure ne correspondait pas à une réalité physique des différents modes en taille présents dans l'aérosol de cette zone éloignée des sources. Ainsi, le diamètre de coupure a été ramené à 1.0 µm à l'issue de la première année de prélèvements, cette nouvelle coupure correspondant *grosso modo* à la distinction entre des aérosols plutôt secondaires (issus de transformations atmosphériques) dans les tailles submicroniques et plutôt primaires (émissions directes) dans les tailles supermicroniques (voir chapitre III).

Dans ce chapitre, nous allons donc, dans un premier temps, comparer les concentrations moyennes annuelles pour les espèces ioniques de l'aérosol obtenues à Sevetijärvi avec celles obtenues pour d'autres sites dans l'Arctique. Dans une seconde partie, nous nous intéresserons à la variabilité des concentrations des espèces ioniques et carbonées dans la phase particulaire durant les deux années du programme (Septembre 1997 – Juin 1997). Cette partie est présentée sous la forme d'un article soumis pour publication et traitera

de la saisonnalité des concentrations pour les différentes espèces ainsi que des profils chimiques différenciés selon les saisons et l'origine des masses d'air. Cet article, ainsi que l'annexe 2, présentent en détail les techniques analytiques mises en œuvre. Ensuite, dans une troisième partie, nous discuterons des résultats de la deuxième année de prélèvements en détaillant plus particulièrement les évolutions respectives des fractions submicroniques et supermicroniques. Finalement, une quatrième partie sera consacrée spécifiquement aux épisodes très marqués par les émissions en provenance de la péninsule de Kola. Il nous a en effet semblé intéressant d'aborder ce type de situation avec plus de détails que ne le permettaient les discussions des paragraphes précédents.

II.1. Comparaison avec d'autres sites arctiques

Malgré l'intérêt grandissant que suscite la chimie atmosphérique aux hautes latitudes, le nombre de sites d'étude au nord du cercle polaire, pour lesquels des données annuelles sont disponibles, est donc limité (cf introduction). La majorité des études concerne les espèces ioniques majeures. Il est toutefois intéressant de comparer les quelques concentrations moyennes annuelles disponibles pour différentes espèces chimiques dans cette zone, afin de tenter d'appréhender des grandes tendances des caractéristiques de l'aérosol. En effet, au vu de la superficie du bassin arctique, on peut s'attendre à des différences dans les sources, dans les puits, ou encore dans les processus de formation des aérosols au sein de cette zone. Des comparaisons plus détaillées des caractéristiques des cycles annuels sont proposées au paragraphe II.2.

II.1.1. Les espèces ioniques majeures

Nous pouvons tout d'abord comparer les concentrations des espèces ioniques majeures mesurées à Sevettijärvi avec celles proposées pour d'autres sites dans l'Arctique. Dans le tableau II- 1 suivant, nous n'avons intégré que les sites pour lesquels des moyennes annuelles étaient disponibles. Il s'agit des sites de Dye 3 [Davidson *et al.*, 1993], de Summit [Jaffrezo *et al.*, 2001], d'Alert [Sirois *et Barrie*, 1999], de Nord [NERI, 1998], ainsi que le précédent suivi (en 1993) des aérosols sur le site de Sevettijärvi [Virkkula *et al.*, 1999]. Les coordonnées géographiques de ces sites sont rappelées dans l'introduction. Il existe de plus un certain nombre de données pour les espèces ioniques majoritaires pour certains des sites du réseau EMEP dans l'Arctique européen, les moyennes mensuelles des concentrations étant disponibles sur le serveur du NILU [<http://www.nilu.no/projects/ccc/>]. Pour ces derniers sites,

nous nous sommes limités à quatre stations aux hautes latitudes : Irafoss (Islande, 64°05' N., 21°01'01 O., 61 masl), Jergul (Norvège, 69°24' N., 24°36' E., 255 masl), Janiskoski (Russie, 68°56' N., 28°51' E., 118 masl), et Zeppelin (Svalbard, Norvège, 78°54' N., 11°53' O., 474 masl).

	SO ₄ ²⁻	Nss SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	MSA	K ⁺	Mg ²⁺	Durées
Notre étude	1216	1143	289	379	161	69	20	22	34	2 ans
Sevetti 93		1590	393	686	227	143			49	2 ans
Jergul	1663									20 ans
Janiskoski	1247				300	376				8 ans
Alert	821	786	140	149	85	59	6.5	13		15 ans
Nord	488									6 ans
Irafoss	500									19 ans
Zeppelin	554									9 ans
Summit	124	119	22	14	18	16	2.6	5.7	1.5	1 an
Dye 3	82		8.0*				0.6			1 an

Tableau II- 1 : Comparaison des concentrations moyennes annuelles (en ng m⁻³) pour les espèces ioniques de l'aérosol pour différents sites dans l'Arctique. Les analyses ont été effectuées majoritairement par Chromatographie Ionique, excepté pour* : Sodium à Dye 3 analysé par INAA.

En premier lieu, nous remarquons que les valeurs obtenues durant les deux années de notre étude, quoique légèrement inférieures, sont du même ordre que celles de l'étude précédente au même site [Virkkula *et al.*, 1999]. Elles restent dans le domaine des variations inter annuelles (cf paragraphe II.2.), excepté peut-être pour le nitrate et le chlore. Nos mesures de sulfate sont proches de celles réalisées précédemment dans l'Arctique européen (Jergul et Janiskoski). Seules les valeurs de nitrate et d'ammonium sont significativement supérieures pour la station russe. On retiendra que le site web EMEP ne permet pas d'évaluer les procédures de collecte et d'analyse pour ces espèces très sujettes à des artefacts (cf paragraphe III.1.), et que ces données ne sont pas discutées dans la littérature.

Un deuxième groupe de stations, situées au niveau de la mer hors de l'Arctique européen (Alert, Nord, Irafoss, Zeppelin) peut être identifié. Bien que ces stations recouvrent une zone géographique très vaste, les valeurs moyennes des concentrations en sulfate y sont relativement homogènes et sont significativement inférieures à celles des stations européennes

continentales. De même, les concentrations de la majorité des autres espèces mesurées lors de notre étude sont supérieures à celles proposées pour Alert, tant pour les espèces d'origine anthropogénique (nss- sulfate et ammonium) que marine (chlore, sodium) ou biogénique marine (MSA). Seul le nitrate se place dans une gamme comparable.

Finalement, les concentrations moyennes annuelles sont très inférieures pour les sites d'altitude de la calotte Groenlandaise. En règle générale, il y a un ordre de grandeur de différence avec notre site finlandais, que ce soit là encore pour les espèces d'origine anthropogénique ou marine.

Ainsi, de façon très schématique, on peut considérer qu'il existe quelques grandes zones géographiques pour lesquelles les concentrations atmosphériques (au moins celles du sulfate) présentent des caractéristiques différentes. L'Arctique européen pourrait être plus influencé par les émissions continentales que les sites localisés plus au cœur du bassin Arctique, les zones de la moyenne troposphère se distinguant nettement par des concentrations beaucoup plus faibles. Il est clair que pour obtenir une vision globale des processus mis en jeu, cette première approche devrait être sérieusement modulée par un examen plus détaillé des concentrations pour d'autres espèces chimiques (disponibles principalement pour des campagnes de mesure de courte durée), ainsi que par celui des variations saisonnières et des évolutions à long terme sur les sites présentés.

Ainsi, par exemple, la figure II- 1 (page suivante) présente l'évolution des concentrations moyennes pour le sulfate pour quelques-uns des ces sites (Alert, Jergull, Zeppelin).

Cette figure met en avant les cycles saisonniers très marqués et très reproductibles liés à l'«Arctic Haze» pour les trois sites, avec cependant des différences très notables dans les amplitudes. Elle montre de plus que les niveaux d'été (hors «Arctic Haze») sont assez différents selon la localisation. Enfin, il existe des tendances à long terme très marquées, avec une décroissance des concentrations moyennes et des maxima hivernaux pour la station de l'Arctique européen. Une telle décroissance est aussi notée pour le site de Nord [NERI, 1998]. Ce bref examen de quelques séries de données disponibles pour le sulfate ne peut conduire à lui seul à une compréhension des processus de transport vers et dans l'Arctique. Idéalement, la mise en parallèle de résultats obtenus pour d'autres types d'espèces (sels de mer, espèces minérales d'origine crustale, matière organique) et une modélisation conjointe par un modèle de chimie-transport pour toutes ces composantes serait nécessaire afin d'appréhender au mieux ces processus dont nous n'avons encore qu'une connaissance parcellaire. Ces séries de données sont à l'heure actuelle encore plus rares que pour le sulfate.

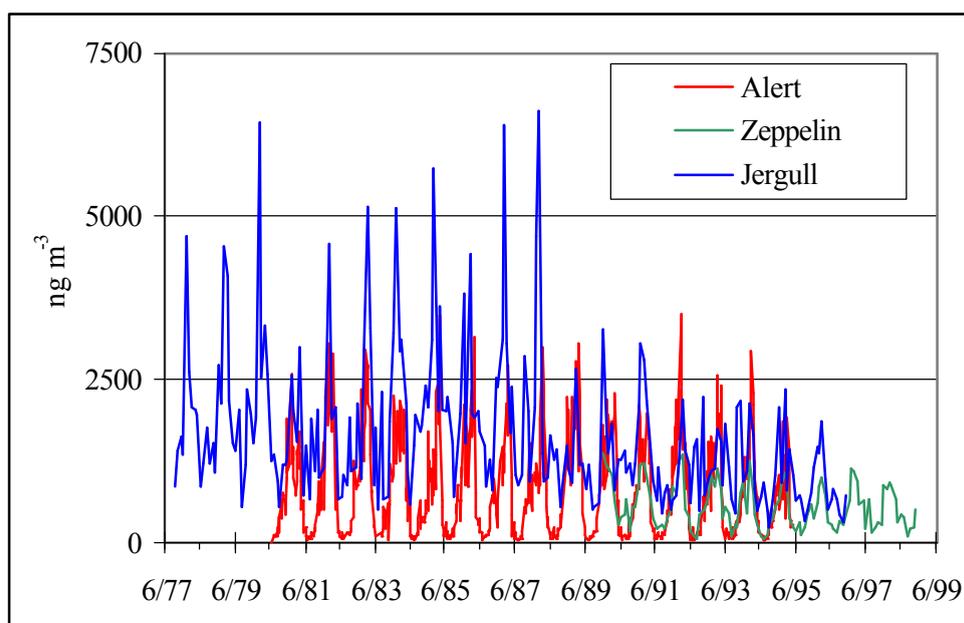


Figure II- 1 : Variations à long terme des concentrations atmosphériques du sulfate. Données pour Alert : moyennes hebdomadaires (L Barrie, communication personnelle, 2000). Données pour Zeppelin et Jergull : moyennes mensuelles (<http://www.nilu.no/projects/ccc/>).

II.1.2. Les acides organiques

A notre connaissance, aucune étude détaillée n'a été réalisée dans l'Arctique permettant de déterminer les concentrations de carbone organique sur des suivis annuels. Par contre, quelques études font référence à certains acides organiques. Nous montrerons que ces acides ne représentent qu'une faible fraction de la masse de la matière organique totale (paragraphe II.2.), et que les variations de concentrations de ces acides ne sont pas nécessairement en phase avec celles du carbone organique. L'examen de leurs concentrations moyennes permet néanmoins d'appréhender certains aspects des variations globales au sein de l'Arctique.

	Ox	Mal	Succ	Glu	Malo
Notre étude	8.6	3.3	2.9	2.5	1.5
Alert	13.6	0.03	3.7	0.9	2.5
Summit	3.3	0.8	1.6	0.7	nd

Tableau II- 2 : Comparaison des concentrations moyennes annuelles (en ng m^{-3}) pour certains acides organiques pour différents sites dans l'Arctique. Ox : Oxalate ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$); Mal : Malate ($\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4^{2-}$); Succ : Succinate ($\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4^{2-}$); Glu : Glutarate ($\text{C}_5\text{O}_4\text{H}_4^{2-}$); Malo : Malonate ($\text{C}_3\text{O}_4\text{H}_2^{2-}$). nd : non déterminé.

Le tableau II- 2 présente les concentrations moyennes annuelles pour les acides organiques mesurés à la fois à Alert [*Kawamura et al.*, 1996], Summit [*Jaffrezo et al.*, 2001] et Sevetijärvi (ce travail).

Pour tous les sites, l'acide organique majoritaire est l'oxalate, dont on pense qu'il est un produit de fin de chaîne d'oxydation. Les concentrations moyennes des diacides carboxyliques saturés à chaînes courtes (oxalate, malonate, succinate) sont plus importantes à Alert qu'à Sevetijärvi malgré des sources *a priori* plus proches pour cette seconde station. Par contre, les concentrations pour le malate (comportant une fonction hydroxyle, et donc encore susceptible de réactivité) sont largement plus importantes sur le site finlandais. Comme pour les espèces inorganiques majeures, les concentrations à Summit sont plus faibles que celles mesurées au niveau de la mer. On montrera que cette vision simple de la variation des concentrations (réactivité en fonction de l'éloignement des zones sources potentielles) est en fait largement compliquée par la diversité même des sources (chapitre II.2.). Le maximum de concentration pour ces espèces à Alert est directement lié à la photooxydation au lever de soleil de printemps. Les maxima à Summit sont très majoritairement dus à des arrivées rapides de panaches de feux de forêt boréaux en été, avec un cortège d'espèces encore très réactives [*Jaffrezo et al.*, 1998]. Ces panaches ne se retrouvent pas au niveau de la mer. Les maxima à Sevetijärvi ont plutôt lieu en été, et sont probablement à relier avec des émissions biogéniques.

Après ce cadrage très général qui montre en définitive la pauvreté de nos connaissances des phénomènes généraux conduisant aux concentrations des diverses composantes de l'aérosol dans l'ensemble du bassin Arctique, nous allons maintenant nous intéresser en détail aux résultats obtenus lors de la campagne EAAS. La partie suivante constitue l'un des objectifs de notre étude, avec l'établissement à partir des suivis continus sur 2 ans de profils chimiques types pour les constituants de l'aérosol, que ce soit selon le type de masse d'air ou selon la saison. Cette partie est entièrement constituée d'un article soumis pour publication (article 1).

II.2. Suivi continu des aérosols

II.2.1. Article 1

Two-years of continuous aerosol measurements in Northern Finland

V. RICARD and J.-L. JAFFREZO*

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement,
54, Rue Molière, 38402 St Martin d'Hères Cedex,
France

V.-M. KERMINEN, R.E. HILLAMO, and M. SILLANPAA

Finnish Meteorological Institute,
Sahajankatu 20E, FIN-00810 Helsinki,
Finland

S. RUELLAN, C. LIOUSSE, and H. CACHIER

Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement
Bât. 12, Campus CNRS
91198 Gif sur Yvette
France

Submitted to Journal of Geophysical Research-Atmosphere

06/14/01

* To whom correspondence should be addressed

Tel: +33 4 76 82 42 32

Email: jaffrezo@glaciog.ujf-grenoble.fr

Abstract

An investigation of aerosol chemistry was carried out at Sevetijärvi in Finnish Lapland between September 1997 and June 1999. Aerosol particles were collected on a 2 day basis using 2-stage Virtual Impactors, and analyzed with ion chromatography for major inorganic cations and anions, and for a suite of organic acids. Aerosols were also sampled in parallel on a 4-day basis for the analysis of OC and BC. The average total mass is about $3 \mu\text{g m}^{-3}$ and does not significantly vary according to the season nor the type of air mass. The major chemical components are sulfate, sea salts, and organic carbon, which account together for more than 80 % of the total aerosol mass. BC, ammonium, nitrate, MSA, and the estimated crustal fraction accounts each for a few percent at most in any situation. Nss-sulfate concentrations are maximum during late winter and spring, related to the Arctic Haze, associated with increased concentrations in BC, ammonium, and nss- K^+ . The organic fraction is at its lowest in winter, as are the concentrations of most organic acids. OC and short chain organic acids concentrations increase during spring time, which may be due to enhanced photochemistry at polar sunrise. The chemical profile is rather different during summer, with a strong decrease of the anthropogenic fraction and a larger occurrence of episodic marine events. However, the main characteristic is the very large increase in OC concentrations, which is the main component of the aerosol at that time and may be linked with local and regional enhanced biogenic activity. The aerosol at Sevetijärvi presents some specificity compared to other Arctic sites, with a much smaller impact of Arctic Haze and marine events in winter, and much larger impact of biogenic sources in summer. The low contribution of the crustal fraction indicates low occurrences of transport of desert dust from Eurasia. The time series of concentrations indicate a large variability in the chemical profiles on short time scales, linked with changes in the origin of the air masses. It shows that even purely marine aerosol still comprises about 10 % of nss- sulfate associated with BC and OC. The profile in the continental case is largely dominated by nss- sulfate, with strong increases in the ammonium and BC fractions.

1. Introduction

Atmospheric aerosol load increased dramatically since the preindustrial period [Legrand and Mayewski, 1997] and will certainly increase during the next century [Wolf and Hidy, 1997]. Even though aerosol have focused a large interest during the last several decades, large uncertainties still remain on the magnitude and the sign of its radiative forcing [Charlson *et al.*, 1991; 1992; IPCC, 1996; 2000; Van Dorland *et al.*, 1997; Boucher *et al.*, 1998]. However, several studies have shown that direct forcing by aerosols could balance the greenhouse gases effect in some regions of the mid-latitudes [Charlson *et al.*, 1992; Shine and Forster, 1999]. Atmospheric aerosols have short lifetimes which leads to large heterogeneity in the column burden and therefore in the induced radiative forcing. The knowledge of aerosol loads, seasonal variations and properties are still scant in several areas of the world and limits the evaluation of the impact of aerosols on a global scale.

The Arctic basin focused a large interest over the past decades as models predict its high sensitivity to climate change [Kirkevåg *et al.*, 1999; Shindell *et al.*, 1999]. Therefore, many studies have been conducted in the seasonal variations and chemical characterization of aerosol in the high northern latitudes with, among others, studies in Alaska [Shaw, 1985; Li and Winchester, 1989; 1990; Bodhaine, 1995; Polissar *et al.*, 1999], in Greenland, at Dye 3 [Jaffrezo and Davidson, 1993] or Summit [Kerminen *et al.*, 1998; Jaffrezo *et al.*, 2001], in northern Canada [Barrie and Hoff, 1985; Sirois and Barrie, 1999], in Svalbard [Maenhaut *et al.*, 1989; Heintzenberg and Leck, 1994; Lehrer *et al.*, 1997], or in the European Arctic [Reinmann *et al.*, 1997; De Caritat *et al.*, 1998; Virkkula *et al.*, 1995; 1997; 1999]. Still, many uncertainties and questions remain about aerosol in the Arctic, including the extension of the Arctic Haze [Sturges, 1991] and of boreal forest fires emissions [Hsu *et al.*, 1999], the characterization of aerosol properties during these periods, and the modelling of transport from sources regions [Seland and Iversen, 1999; Tegen and Rind, 2000; Barrie *et al.*, 2001; Lohmann *et al.*, 2001; Lavoué *et al.*, 2000].

The program EAAS (European Arctic Aerosol Study) was undertaken in Finnish Lapland in order to investigate some aspects of tropospheric chemistry in the European Arctic. The main objective of the program concerns the evaluation of aerosol radiative forcing and of its variability according to the specific characteristics of the Arctic atmosphere and of the processes taking place in this region, such as the formation of the Arctic Haze during the polar night, the intense photochemistry taking place at Polar Sunrise [Kawamura *et al.*, 1996], the low flux of ammonia from high latitude sources [Bouwman *et al.*, 1997], and the boreal forest fires [Jaffrezo *et al.*, 1998a]. The field part of the program involved continuous

measurements of aerosol chemistry and properties during two consecutive years, for the integration of seasonal variations and evaluation of the contribution of diversified sources. The program also included intensive field campaigns, in summer and winter, for more detailed investigation of processes. For example, with respect of the main objectives, one goal of these intensive field campaigns was to study the interaction between gases and particles in order to understand the processes leading to the observed size distribution of aerosol species [Fridlind *et al.*, 2000]. Chemistry of the aerosol as a function of particle size was also investigated in detail in order to gain knowledge on formation processes [Ricard *et al.*, 2001a].

In the present paper, we are presenting the results of the two-year campaign, and investigate seasonal variations of concentrations and properties, together with an evaluation of the variability linked to source regions. The specific goals are to propose statistics and chemical profiles that could be used for comparison with results from large scale modelling of transport, chemistry, and radiative forcing of aerosols.

2. Experimental methods

2.1. Field site and sampling periods

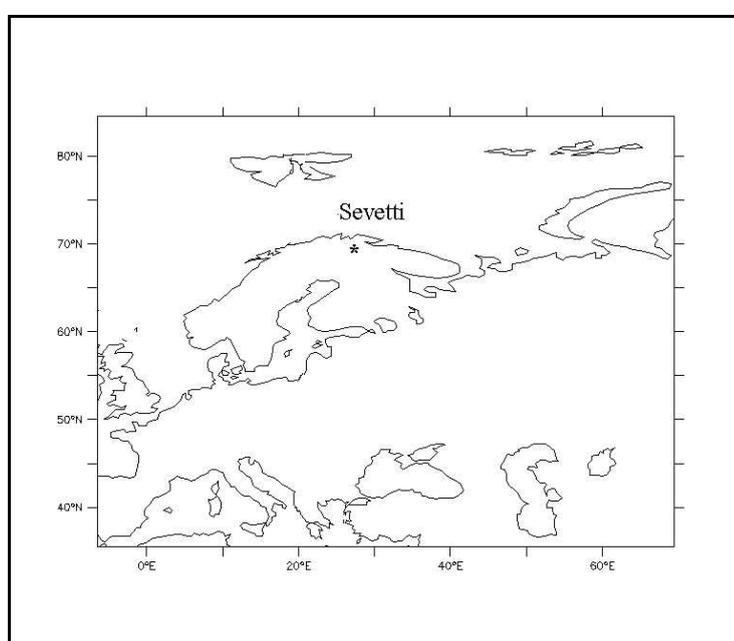


Figure AI- 1: Location of the site

Sampling campaigns were carried out at Sevetijärvi (69°35' N., 28°50' E., 130 m a.s.l.) in the Finnish Lapland (Figure 1), from September 1997 to June 1999. The sampling station is located on a top of a small hill 50 m above the main terrain and is surrounded only by sparse vegetation, mainly pine and birch trees. Local contamination sources are limited to a few houses within 3 km, and there is no major population center within 30 km. The closest road is about 3 km away with traffic limited to a few vehicles per day. The sampling devices were located on the upper deck of a wood building, 7 m above ground level.

2.2. Field measurements

The permanent equipment at the station includes a DOAS (OPSIS AR 500, calibrated for SO₂, O₃, and water vapor), a nephelometer (TSI 3563), and particle counters (TSI 3760/7610 CPC and TSI 7430 LPC). Basic meteorological measurements such as temperature, humidity, wind speed, wind direction and total solar irradiance are maintained continuously. The equipment and set up are described in details in *Virkkula* [1997] and *Virkkula et al.* [1997; 1999].

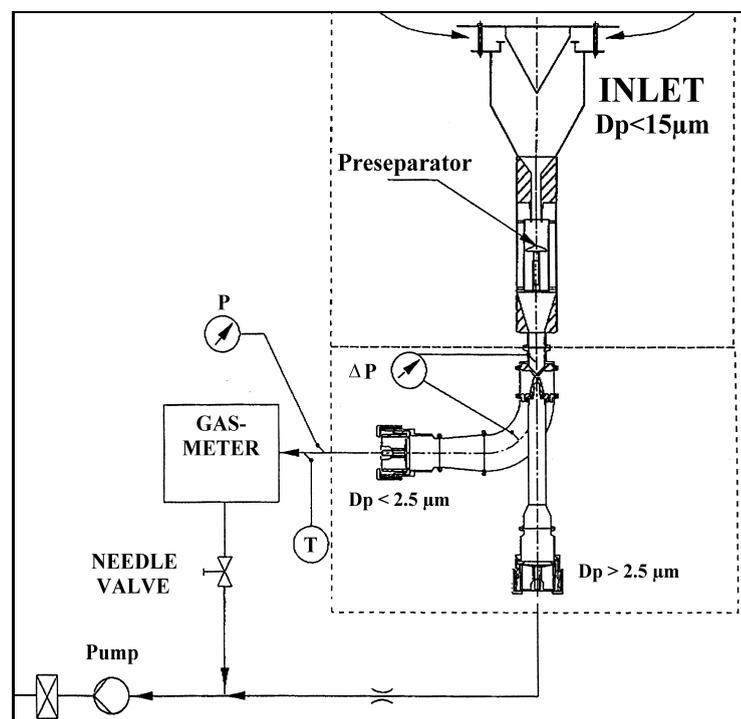


Figure AI- 2: Design of the Virtual Impactor

Virtual Impactors (VI) were used for the collection of aerosol particles for chemical analysis of the soluble ionic constituents. The principle of virtual impactors is presented in *Loo and Corke* [1988] and our set up is described in Figure 2. Virtual Impactors allow collection of particles in 2 separate size classes (“fine” and “coarse”) with, in our case, a cut-off diameter at 2.5 μm (aerodynamic diameter) during the first year of sampling, which was changed to 1.0 μm for the second year. Two systems were set up in parallel and were activated alternatively with a timer. Each line was sampling during a two-day period, giving an autonomy of four days to the whole system. The lines were equipped with PM_{15} inlets slightly heated during winter in order to limit the formation of riming, designed at the Finnish Meteorological Institute (FMI) in Helsinki. The total flow rate was 16.7 L min^{-1} , leading to an average total volume collected of 48 m^3 for each set of samples. The actual volumes were measured with dry gas meters and corrected for variations in atmospheric temperature and pressure to obtain Standard Temperature and Pressure (STP) conditions. The samples were collected on 47 mm diameter Teflon Zefluor filters (Gelman Sciences, pore size 1 μm), precleaned in methanol baths (Baker C-MOS grade) in order to reduce the blank levels.

Local personnel visited the station every fourth day for changing the filters. Filter holders were downloaded in air-tight glass jars and sent directly to the FMI aerosol laboratory in Helsinki. Filters were downloaded under a laminar flow hood within 3 days of sampling termination, and stored in individual air tight glass bottles at $+4^\circ\text{C}$ for one or two months. Then, they were sent to LGGE (Grenoble, France) in insulated boxes. At LGGE, the samples were stored at -22°C in their own glass bottles until analysis. A total of 40 pairs of procedural blanks were performed in the course of the program, with filters treated in the same way as actual samples.

The data presented in this paper consist of 302 samples (each consisting of a pair of filters for the coarse and fine fractions) spanning the period from September 16, 1997 to June 30, 1999. The first year of sampling (September, 16, 1997 to August, 4, 1998, cut off diameter at 2.5 μm) includes 148 samples. The second year of sampling (August, 10, 1998 to June, 30, 1999, cut off diameter at 1.0 μm) includes 154 samples. In this paper, we will only discuss the total concentration (i.e. the sum of the concentrations in the “fine” and “coarse” size ranges). The chemical characteristics of the aerosol for ionic constituents at Sevetijärvi as a function of the size distribution are discussed in details in *Ricard et al.* [2001a, b]. Potential positive or negative artifacts during sampling are discussed in *Ricard et al.* [2001a].

Aerosol particles were also collected for the analysis of Black and organic carbon concentrations [*Ruellan et al.*, 2001]. In short, aerosol particles were collected with total

filtration over periods of four days (corresponding to a pair of VI samples) with 47-mm diameter solvent extracted quartz fiber filters (Whatman, QMA). Flow rate was $3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Filters were loaded in open face filter holders under a laminar flow hood at the FMI and were stored and transported in individual air tight glass jars. Exposed samples were individually stored in sealed Petri dishes and kept at 4°C in the dark until analysis at LSCE (Gif sur Yvette, France). A set of 181 samples was collected over the program, from June 7, 1997 to June 30, 1999.

2.3. Analytical techniques

2.3.1. Ionic components

Virtual impactor samples were analyzed for soluble ionic components with ionic chromatography in a class 10 000 clean room at LGGE. All handling procedures were taking place under a class 100 laminar flow hood. Filters were extracted in their storage bottle using 0.75 ml of methanol (Baker CMOS grade) in order to first wet the Teflon filters, followed with 9.25 ml of Milli-Q water (resistivity $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{m}^{-1}$). Extracts were analyzed within 1 hour after this procedure in order to limit possible oxidation reactions in the liquid phase.

Cations (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) were analyzed with a DIONEX 100 chromatograph, using a CS12 column, following the conditions prescribed by the DIONEX company. We used a $500 \mu\text{L}$ injection loop. All the samples were analyzed using this technique.

Anions were analyzed in parallel with a DIONEX 500 chromatograph. Set up conditions are as follow: system DX-500, conductimetric detector, column AS11 (4 mm) with AG-11 on guard ; chemical regeneration with an AMMS-1 column and a 12 mM H_2SO_4 solution at $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. The system runs at $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ and 2 Anions Trap Columns (ATC) are included between the pump and the injector. Injection is made with a $700 \mu\text{L}$ injection loop. All chromatograms are recorded with the Peaknet software (Dionex) on a Pentium PC.

Analyses of anions were performed using a quaternary gradient of eluents (H_2O -sodium hydroxide solutions at 2.5 and 100 mM, respectively – methanol) as described by Jaffrezo *et al.* [1998b]. Background conductivity is about $1.7 \mu\text{S}$ with a total pressure of 1400 psi ; total gradient of conductivity is around $0.8 \mu\text{S}$. The 13 min run allows the detection of the major inorganic anions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) and a suite of species including organic acids [Jaffrezo *et al.*, 1998b], as indicated in Table 1. A first batch of samples (from September 16, 1997 to August, 4, 1998, $n = 160$) has been analyzed with this method.

Number	Name	Abbreviation	Formula	dl*	<dl†	N
<i>Anions</i>						
1	Fluoride	F	F ⁻	0.8	56	142
2	Lactate	Lac	CH ₃ CH(OH)COO ⁻	4.8	40	302
3	Acetate	Ace	CH ₃ COO ⁻	24.4	99	302
4	Glycolate	Gly	HOCH ₂ COO ⁻	0.6	21	302
5	Propionate	Pp	CH ₃ CH ₂ COO ⁻	<0.2	89	302
6	Formate	For	HCOO ⁻	9.0	90	302
7	Methanesulfonate	MSA	CH ₃ SO ₃ ⁻	0.6	9	302
	Pyruvate	Pyr	CH ₃ COCOO ⁻	<0.2	98	142
8	Chlorite	ClO2	ClO ₂ ⁻	<0.2	100	142
9	Valerate	Val	CH ₃ (CH ₂) ₃ COO ⁻	0.4	97	142
10	Ketobutyrate	Kbut	CH ₃ CH ₂ COCOO ⁻	<0.2	100	142
11	Glyoxylate	Glyo	HCOCOO ⁻	<0.2	31	302
12	Bromate	BrO3	BrO ₃ ⁻	<0.2	100	142
13	Chloride	Cl	Cl ⁻	1.6	2	302
14	Nitrite	NO2	NO ₂ ⁻	0.4	19	302
15	Heptanoate	Hept	CH ₃ (CH ₂) ₅ COO ⁻	<0.2	100	142
16	Dichloroacetate	Cl2ace	Cl ₂ HCOO ⁻	<0.2	100	302
17	Bromide	Br	Br ⁻	<0.2	23	302
18	Nitrate	NO3	NO ₃ ⁻	6.8	1	302
19	Benzoate	Benz	C ₆ H ₅ COO ⁻	0.4	84	232
20	Glutarate	Glu	(CH ₂) ₃ C ₂ O ₄ ²⁻	<0.2	5	302
21	Succinate	Succ	(CH ₂) ₂ C ₂ O ₄ ²⁻	0.6	22	302
22	Malate	Mali	CH ₂ CH(OH)C ₂ O ₄ ²⁻	<0.2	10	302
23	Carbonate		CO ₃ ²⁻	n.d.	n.d.	n.d.
24	Malonate	Malo	CH ₂ C ₂ O ₄ ²⁻	<0.2	42	142
25	Tartarate	Tart	(CH(OH)) ₂ C ₂ O ₄ ²⁻	0.6	73	142
26	Sulfate	SO4	SO ₄ ²⁻	7.0	0	302
27	Oxalate	Ox	C ₂ O ₄ ²⁻	2.8	18	266
28	Phtalate	Phta	C ₆ H ₄ 1-2 COO ⁻	<0.2	42	142
29	Phosphate	H3PO4	PO ₄ ³⁻	9.0	91	142
<i>Cations</i>						
	Sodium	Na	Na ⁺	8.4	0	302
	Ammonium	NH4	NH ₄ ⁺	11.8	0	302
	Potassium	K	K ⁺	2.8	1	302
	Magnesium	Mg	Mg ²⁺	0.4	1	302
	Calcium	Ca	Ca ²⁺	1.8	5	302

Table AI- 1 : Ionic species analyzed in the VI samples. Number : number of the peak in the anion chromatogram presented in Figure 3. dl*: atmospheric detection limit in ngm⁻³. <dl: % of the total number of samples below the detection limit. N: total number of samples. N = 142: chemical species analyzed with the 25 min run. N = 302: chemical species analyzed during the overall program. Technical problems precluded determination of oxalate in 36 samples and that of benzoate in 70 samples. n.d.: not determined.

Analyses show that under these conditions, pyruvate could interfere with methanesulfonic acid (MSA), and that malonate and tartarate are not separated from the carbonate present in the eluant. In order to overcome these interferences, we developed a longer analytical run with the same set up, allowing also the quantification of additional species (Table 1). Conditions of that run are summarized in Table 2. A test chromatogram is presented in Figure 3, for a synthetic solution at concentrations of 30 ppb for all chemical species except for chloride, nitrate and sulfate (500 ppb). Samples from the second part of the program (August, 10, 1998 to June, 30, 1999, n = 142) have been analyzed with this second method.

Time (min)	A	B	C	D
0.00	8.0	0.0	7.0	85.0
4.50	17.0	0.0	7.0	76.0
18.00	8.0	11.5	6.0	74.5
21.00	8.0	33.3	7.0	51.7
21.10	8.0	0.0	7.0	85.0
23.70	8.0	0.0	7.0	85.0

Table AI- 2 : Variation of the eluant composition during the 25 min run (all values are percentages). Eluant A : 2.5 mM NaOH; Eluant B : 100 mM NaOH; Eluant C : 90 % Methanol in H₂O; Eluant D : H₂O

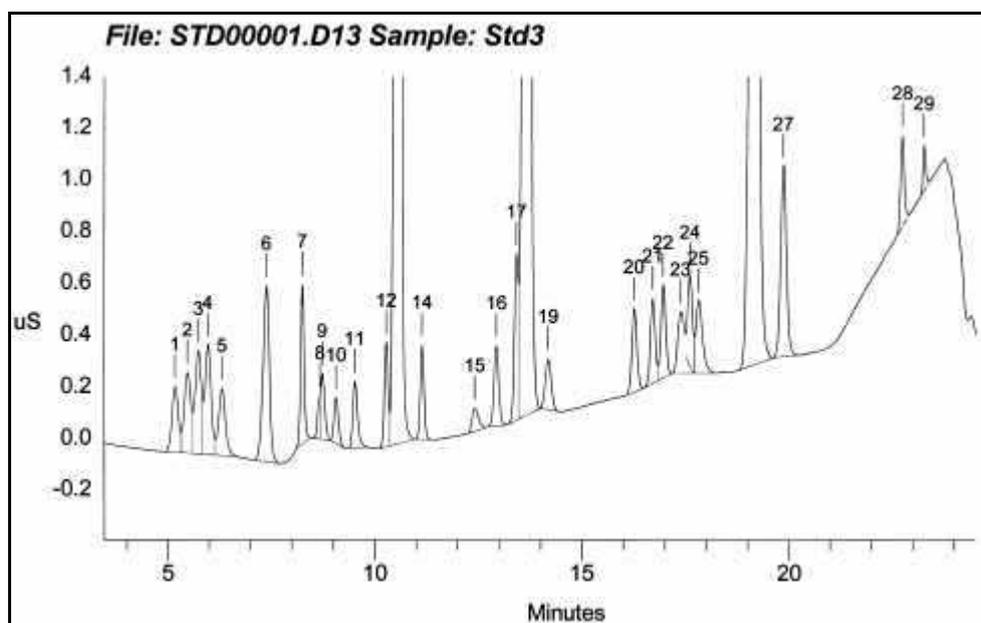


Figure AI- 3: Chromatogram for a 25 min analysis of a synthetic solution. All concentrations are 30 ppb, except for chloride, nitrate, and sulfate (peaks 13, 18, and 26, respectively) which are 500 ppb.

Atmospheric detection limits for each chemical species are calculated from the analysis of the set of 40 procedural blanks, and are summarized in Table 1. They are calculated for a typical sampling run of 48 hours as the arithmetic average of the blank plus twice the arithmetic standard deviation. Table 1 also indicates for each chemical species the percentage of samples above the detection limit. The blank levels were removed from the actual samples concentration to obtain atmospheric concentration. Major components (sulfate, chloride, sodium, ammonium, nitrate, potassium and magnesium) are almost always above detection limit. Due to the very low blanks, several of the organic acids (glutarate, malate,...) are also easily detected despite their low concentrations. Some of the chemical species in Table 1 were not detected in the aerosol (ketobutyrate, chlorite, dichloroacetate, valerate, bromate, heptanoate) or were measured above detection limit in a very limited set of samples (lactate, pyruvate, phosphate, formate, acetate, benzoate). They will not be discussed further in this paper.

2.3.2. Black and organic carbon analysis

The analytical protocol routinely applied at LSCE comprises a removal of carbonate before carbon analysis [Cachier *et al.*, 1989]. Black carbon (BC) and organic carbon (OC) are separated during a thermal pre-treatment (at 340°C during 2 hours under pure oxygen). BC and TC (Total Carbon, TC = OC + BC) are then determined on aliquots of the same filter by coulometric titration using a Ströhlein Coulomat 702C analyzer, with a precision on the order of 10% for samples from this study [Ruellan *et al.*, 2001].

2.4. Meteorological conditions

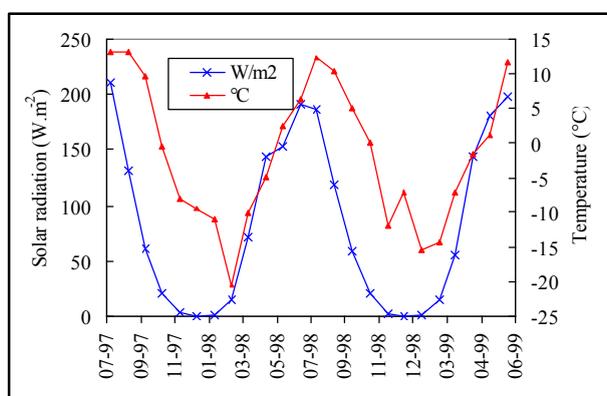


Figure AI- 4: Monthly averages of temperature and solar irradiance during the program.

Figure 4 presents the variation of monthly averages of temperature and total solar irradiance at Severtijärvi over of the whole program. Arithmetic means are calculated using about 700 one-hour values for each month. Due to its location 300 km north of the polar circle, the site is in the polar night during almost 3 months (November - January) and under the influence of permanent sunshine during almost the same duration (mid May – mid August). Temperatures are also highly variable; the daily minimum has been reached during winter 1999 (-50°C) and the daily maximum has been reached in summer 1999 (+28°C).

2.5. Air masses origin, classification, and seasonality

Because of its location, the site is under the influence of diversified air masses coming from different sectors [*Valkama and Rossi*, 1992]. Northern flows bring marine clean air masses from the Arctic Ocean and the Barents Sea which is located 40 km only north of the sampling site. Southern flow can bring aged anthropogenic air masses from central Europe or continental Russia. Eastern flows generally bring marine air masses from the White Sea but these air masses can pass over the Kola Peninsula before reaching the site. The Kola Peninsula, located 60 km SE of Severtijärvi, includes some of the largest Russian industrial areas (including the sites of Nickel/Zapolyarnyi). The main activity in this area is the production of non-ferrous metals, primarily nickel from local sulfide ore. The Kola Peninsula is responsible for approximately 20 % of the SO₂ emitted north of polar circle [*Tuovinen et al.*, 1993]. Finally, under anticyclonic conditions, local biogenic emissions can be dominant in summer.

One of the goals of the program was to establish chemical profiles of aerosol depending on the origin of the air masses. Three-dimensional 96-hour backtrajectories were calculated for the whole duration of the program at a 2 hour time step with the model TRADOS developed at the FMI [*Virkkula et al.*, 1999]. For the period going from September 1997 to June 1999, a total of 146 4-day sampling periods (including ionic and carbonaceous components) is available. Owing to the requirement of enough samples per classes for a good representativity, it was only possible to classify these samples in a simple way, with **i**) purely marine-type samples (n = 11), with an origin from the Barents Sea, the Arctic Ocean and the White Sea, **ii**) purely continental type samples (n = 45) with origin from Scandinavia, Russia, and continental Europe (this class includes samples from the Kola Peninsula) **iii**) mixed type samples (n = 90), with air masses passing over both seas and continental areas. This classification based on air mass trajectories is proposed by *Ruellan et al.* [2001] using the concentrations of several tracers such as sodium (for marine air masses) or black carbon (for

continental air masses). Marine air masses accounts for less than 8% of the total data set over the program despite the proximity of the coasts. The predominance of mixed air masses is due to the relatively long sampling time.

In order to delineate the respective roles of seasonality and air masses origin on the chemistry of the aerosol, we further tried to identify seasonal patterns in the origin of the air masses. With the relatively low number of samples per classes, Table 3 gives only rough indication on this distribution. The occurrence of marine air masses is maximum during summer and almost nil during winter, but it concerns very few cases. The distribution of purely continental air masses is more representative with 31% of the overall data set, and the seasonal distribution indicates more occurrences for this type of air masses during fall/winter compared to spring/summer. This may influence the seasonal variations of the concentrations of chemical species of anthropogenic origin, as seen in section 3.2..

% of each air mass	% Marine	% Mixed	% Continental
Summer	14	67	19
Fall	10	57	33
Winter	2	51	47
Spring	7	74	19

Table AI- 3: Percentage of different types of air masses depending on the season (from [Ruellan et al., 2001])

3. Results and discussion

One of the previous studies on atmospheric chemical composition carried out at Sevetijärvi focused on the emissions from the Kola Peninsula, related to condensation nuclei and SO₂ concentrations [Virkkula et al., 1997]. This last program has been subsequently extended to several elemental and ionic constituents of the aerosol, and to investigations of the variability of their concentrations for different types of air masses [Virkkula et al., 1999]. Organic carbon was not measured in this second study which, in turn, included crustal species and some minor elements in the mass balance (such as Pb, As, Se, V,...). The seasonal patterns of concentrations for chemical species were not discussed. Ruellan et al. [2001] discussed the seasonal pattern of OC and BC concentrations obtained during the EAAS program, and draw simple chemical profiles depending on the air mass origin. The present

study extends on these previous programs by presenting the seasonal cycles of all major constituents of the aerosol.

The first part of our discussion consists of a presentation of the general characteristics of the northern Finland aerosol, with comparisons proposed with the previous studies at the site and with studies at two other Arctic sites: Alert, in northern Canada [Sirois and Barrie, 1999], and Summit, in Greenland [Jaffrezo *et al.*, 2001], where seasonal cycles of chemical species have been described.

The most comprehensive work would have been to establish chemical profiles depending both on the season and the air mass origin but, as seen previously, the number of samples limits this approach. Therefore, in a second part (section 3.2), the emphasis will be put on the discussion of seasonal cycles, while a discussion on the chemical profiles of aerosols according to the origin of air masses will be limited to a few specific cases in a third part (section 3.3). It should be emphasized that the majority of transport and/or radiative modelling studies taking the Arctic into account are essentially presenting seasonal variations, without regard to the air mass origin as, for example, in Rinke *et al.* [1997], Christensen [1997], Roelofs *et al.* [1998], Barth *et al.* [2000], and Rasch *et al.* [2000].

3.1. General characteristics of the aerosol

Table 4 presents some statistics on concentrations for all chemical species measured in the aerosol during the 2 years of sampling, while figures 5 and 8 show the full data sets of 2-day concentrations for some specific species. Arithmetic averages presented in table 4 were calculated taking only into account samples above the detection limits, which can bias the result for chemical species with a sizeable fraction of the data below detection limit. However, as shown in table 4, the major ionic components are almost always above detection and this mode of calculation will have of minor influence on the average concentrations for these species.

Average total mass concentrations recalculated from the sum of the individual components for dry aerosol vary between 791 and 7432 ngm⁻³ (Table 4), with an average at 2831 ngm⁻³. This is in the same range as previous measurements reported for sea level studies in the Arctic: there is less than a factor of 2 with the averages measured at Alert (82° 5' N, 62° 3' W) [Sirois and Barrie, 1999], Ny Alesund (79° N, 12° E) [Lehrer *et al.*, 1997], Barrow (71° 32' N, 156° 61' E) [Polissar *et al.*, 1999], or previous studies at Sevetijärvi [Virkkula *et al.*, 1999]. Total mass tends to be lower at Alert than at the other sites, owing to the remoteness of this site. The average concentrations reported for Summit (72° 30' N, 38° 00'

W) [Jaffrezo *et al.*, 2001] are an order of magnitude lower than at Sevetijärvi, which is mainly explained by the high altitude of the Summit site (3240 m asl).

Species	AVE (\pm s.d.)	Min-Max	25% Perc.	50% Perc.	75% Perc.
SO ₄ ²⁻	1216 \pm 1010	63 – 4815	496	897	1581
Nss SO ₄ ²⁻	1143 \pm 1023	26 – 4815	397	863	1533
Cl ⁻	379 \pm 519	<1.6 – 3505	37	168	511
Na ⁺	289 \pm 326	10 – 2292	76	161	388
NH ₄ ⁺	161 \pm 153	<11.8 – 1240	64	112	186
NO ₃ ⁻	69.4 \pm 58.2	<6.8 – 380	26.9	58.4	88.6
Mg ²⁺	34 \pm 45	<0.4 – 287	7.4	14.9	44.3
K ⁺	22.0 \pm 14.0	<2.8 – 84	12	18	28
Ca ²⁺	15.9 \pm 14.6	2 – 94	6.1	10.8	21.9
MSA	19.6 \pm 33.9	<0.6 – 207	1.7	5.0	23.0
F ⁻	0.9 \pm 1.2	<0.8 – 11	<0.8	<0.8	1.15
NO ₂ ⁻	1.41 \pm 1.44	<0.4 – 10.6	<0.4	1.01	2.13
Br ⁻	1.0 \pm 3.1	<0.2 – 53	0.22	0.45	1.01
Ox	8.6 \pm 9.5	<2.8 – 58	<2.8	5.36	11.71
Malo	1.5 \pm 2.9	<0.2 – 15	<0.2	0.39	1.35
Succ	2.9 \pm 4.2	<0.6 – 41	0.70	1.51	3.78
Glu	2.5 \pm 3.1	<0.2 – 24	0.72	1.52	3.06
Gly	1.7 \pm 1.4	<0.6 – 9	0.68	1.31	2.30
Glyo	1.0 \pm 1.9	<0.2 – 21	<0.2	0.39	1.16
Mali	3.3 \pm 4.9	<0.2 – 36	0.60	1.48	4.22
Phta	1.1 \pm 1.8	<0.2 – 9	<0.2	0.35	1.33
BC	146 \pm 151	3 – 789	38	90	206
OC	388 \pm 356	38 – 1971	163	266	449
OC*1.5 [†]	582 \pm 534	57 – 2957	245	399	674
H ⁺ neqm ⁻³	11.4 \pm 15.7	-13.1 – 76.3	1.0	6.8	17.3
Dry mass	2831 \pm 1388	791 – 7432	1893	2508	3502

Table AI- 4: Mean bidaily concentrations and associated statistics for the total (fine+coarse) concentrations over the 2 years of measurements. All concentrations in ng.m⁻³; AVE: Arithmetic mean; s.d.: standard deviation; Perc.: Percentile. n.d.: not determined. [†] factor 1.5 explained in text. H⁺ is calculated taking into account major ionic species. Dry mass refers to total mass, i.e. the sum of marine species, nss- SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, MSA, BC, and 1.5*OC.

The major components by mass in the aerosol at Sevetijärvi are sulfate, species of marine origin, and carbonaceous species (Table 4). The crustal fraction was not measured continuously during our program and therefore is not included in Table 4, but its contribution can be estimated from previous studies [Virkkula *et al.*, 1999] and from measurements performed during our summer and winter intensive field campaigns [Ruellan *et al.*, 2001; Ricard *et al.*, 2001a]. The total mass of crustal elements estimated from aluminum concentrations (with: mass of crustal species = 12.26*[Al], according to Mason [1966]) do not account for more than 5 % of the aerosol mass on average over the year. Such a low

fraction most probably results from the nature of the top soil in the high latitudes, which is covered with slow decaying dead vegetation, with crustal emissions further reduced by the snow cover in winter. Yearly average aluminum concentrations measured at Alert are 5 times higher than at Sevetijärvi, with 2 peaks in March/April and September/October, respectively [Sirois and Barrie, 1999]. The latter peak seems related to local emissions, while the former is likely due to episodes of long range transport of dust, as also seen at Summit [Jaffrezo et al., 2001], with a proposed origin from Asian deserts [Tegen et al., 2000]. Previous results from Sevetijärvi [Virrkula et al., 1999] indicate that such long range transport episodes are unlikely to reach the European part of the Arctic. The soil dust part of the aerosol will not be discussed further in this paper.

Sulfate is always, with few exceptions, the major component of the aerosol at Sevetijärvi and represents on average 40 % of the total mass (Table 4). The high proportion of sulfate (at least in the ionic composition) was previously noted for many other sites in the Arctic (at Alert [Sirois and Barrie, 1999], Summit [Jaffrezo et al., 2001], Ny Alesund during late winter and early summer [Lehrer et al., 1997], or at Barrow during late winter [Li and Winchester, 1989]), but few of these studies included carbon measurements (see section 3.2.4.). This is a very different situation compared to most mid latitudes sites, where organic carbon is generally the dominant fraction by mass of the aerosol [Dod et al., 1986; Rogge et al., 1993; Chan et al., 1999]. Concentrations of sulfate at Sevetijärvi vary by nearly 2 orders of magnitude, with many rapid changes from one sampling period to the other (Figure 5). The non-sea-salt sulfate (nss- SO_4^{2-}) fraction represents on average 87 % of total sulfate, but that proportion can vary widely, from a low 11 % during a marine event (October 4th, 1998) up to 99.9 % during an anthropogenic episode (November 27th, 1998). Ammonium is mainly associated with non-sea-salt sulfate ($r^2 = 0.56$, $n = 302$), with a mean molar ratio $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ at 0.99. However, this molar ratio also varies widely (min = 0.19, max = 4.36), and shows a marked tendency to seasonal variations, as discussed in section 3.2.1.

Nitrate concentrations are rather low (Table 4), as it is generally the case in the Arctic [Sirois and Barrie, 1999; Jaffrezo et al., 2001], as opposed to many mid latitudes sites [Rogge et al., 1993; Mehlmann and Warneck, 1995; Chan et al., 1999]. Nitrate is not clearly associated with anthropogenic episodes (as typified by nss- SO_4^{2-}) ($r^2 = 0.01$, $n = 302$), as seen in Figure 5. Ricard et al. [2001a] showed that, due to the acidity of the submicron aerosol fraction, nitrate at Sevetijärvi is essentially supermicronic and, considering the low crustal fraction, is therefore mainly associated with sea-salt particles. Indeed, Figure 5 shows that most of the largest concentrations in nitrate happen during high concentrations of sodium.

Further, *Fridlind et al.* [2000] demonstrated that nitrate can be undersaturated with respect to the gas phase HNO_3 in some conditions, lowering altogether aerosol nitrate concentrations.

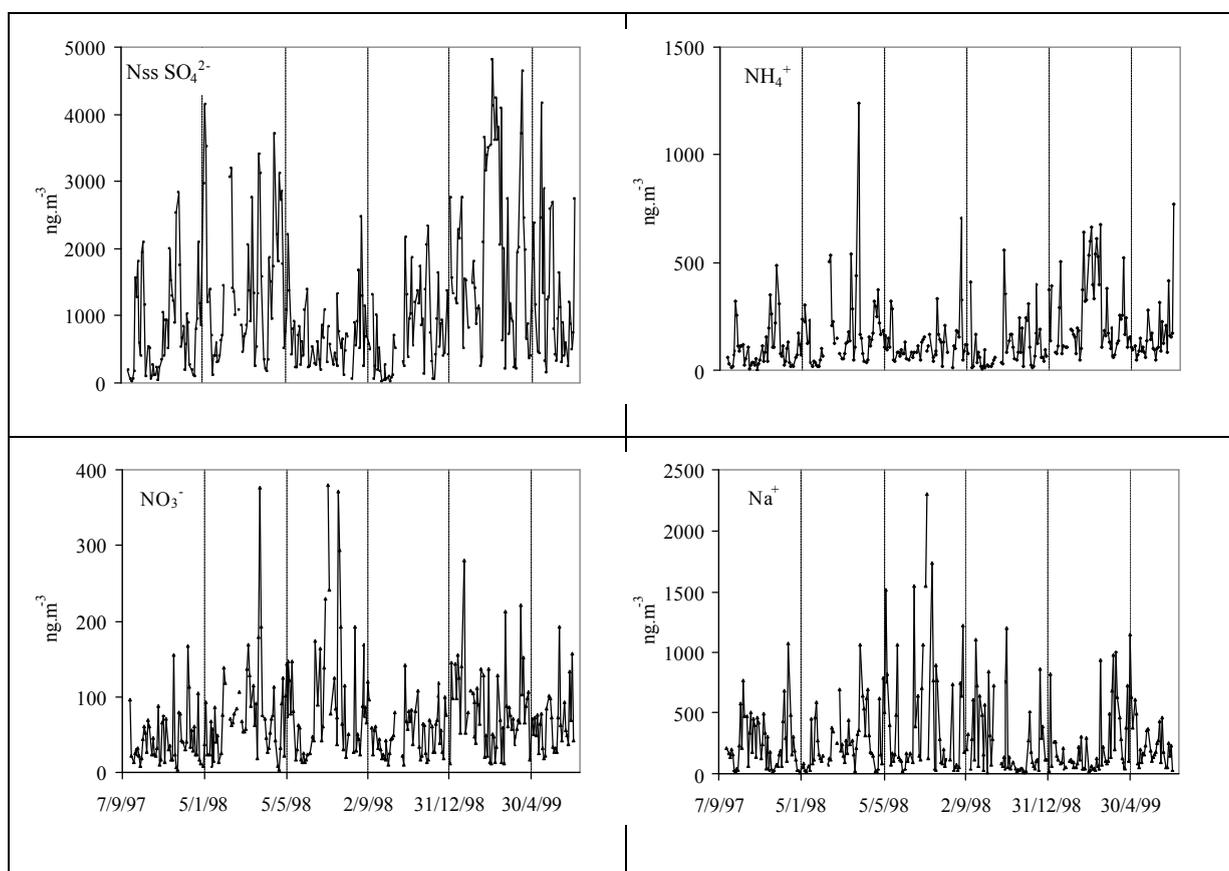


Figure AI- 5: Bidaily aerosol concentrations for nss-sulfate, ammonium, nitrate, and sodium.

Sodium concentrations are rather low but in comparable ranges to other results from sea level Arctic sites [*Maenhaut et al.*, 1996]. Concentrations can vary by 2 orders of magnitude in a matter of days depending on the type of air masses (Figure 5). Sodium represents on average 10.5% of the total mass (median: 9.6%) and varies between 0.4 and 28% depending on the origin of the air mass. Magnesium and calcium are mainly following the concentration profile of sodium, suggesting an exclusive marine source for these two species. This is confirmed by their average marine Enrichment Factors (EF, marine reference profile taken from *Holland* [1978]) of 0.91 and 1.57 for magnesium and calcium, respectively, as well as by correlation coefficients with sodium ($r^2 = 0.92$ and 0.64 for magnesium and calcium, respectively, $n = 302$). This large dependency of calcium on the marine source points out again to the low soil dust contribution during all periods of the year. Potassium is also mainly marine, but other sources may also influence its concentrations, as its average marine

EF, at 2.2, is slightly larger and the correlation with sodium is lower ($r^2 = 0.29$, $n = 302$) than for magnesium and calcium. This could be due to sources such as combustion processes, as indicated by the low correlation with sodium and large EF during non marine events (EF = 7.2, $r^2 < 0.01$; $n = 228$, for the subset of samples with $\text{Na}^+ < 400 \text{ ngm}^{-3}$; EF = 1.2, $r^2 = 0.83$; $n = 74$ for the subset of samples with $\text{Na}^+ > 400 \text{ ngm}^{-3}$). Moreover, the correlation coefficient with nss- sulfate for the samples at $\text{Na}^+ < 400 \text{ ng.m}^{-3}$ ($r^2 = 0.32$; $n = 228$) most probably indicates an anthropogenic source for potassium. Chloride is on average the third major component of the aerosol by mass at Sevetijärvi, after sulfate and organic carbon (Table 4). Its variations generally follow that of sodium, as shown with the high correlation coefficients ($r^2 = 0.95$, $n = 302$). However, the significant negative correlation between Cl^-/Na^+ and nss- SO_4^{2-} ($r^2 = 0.36$; $n = 302$; Figure 6) shows that the well known degassing process of HCl in acidic aerosol [Brimblecombe and Clegg, 1988] is also modulating the aerosol concentrations of chloride.

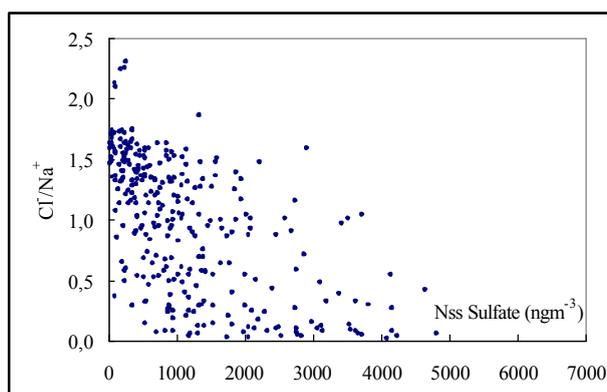


Figure AI- 6: Ratio between chloride and sodium as a function of nss- sulfate

Figure 6 further indicates that the ratio Cl^-/Na^+ is almost never above the sea water ratio (6 samples only over the full data set). This is a possible indication that only very minor fractionation process involving Na_2SO_4 at cold temperature [Richardson, 1976] is taking place in the European Arctic, as opposed to Antarctica [Wagenbach *et al.*, 1998]. However, 5 of these 6 samples were collected during the winter (between October and December) and are originating from the Arctic Ocean. A possible impact of fractionation is therefore exhibited in these extreme cases. The last sample has a strong anthropogenic signature and could possibly be enriched in anthropogenic chlorine.

MSA is highly variable but is really dependent upon the season, as shown in Figure 8 and discussed in section 3.2.1. The concentrations of other inorganic ions (fluoride, nitrite, bromide, and phosphate) are most of the time very low, and account all together for a very

small fraction of the total aerosol mass (ca 1% or less). Fluoride and bromide are mainly associated with marine episodes even though the former chemical species is present in air masses coming from Kola Peninsula, suggesting an additional source from coal combustion. The source of nitrite and phosphate seems to be mainly anthropogenic but the low number of samples above detection limits precludes further investigations on their sources or seasonality.

The determination of the concentrations of the complete set of major ionic inorganic soluble species allows the calculation of a bulk ionic balance for the aerosol. Organic acids are not taken into account in this calculation, as their amount of dissociation is essentially dependent upon the pH of the particles, which is not known. Previous work at the site during the intensive sampling periods [Fridlind *et al.*, 2000] showed that oxalate can indeed be largely dissociated, which is not the case for other organic acids. Further, the results on bulk ionic balance should be seen only as rough indications of actual aerosol acidity, as concurrent studies with impactor sampling during summer and winter indicates very large differences in the overall chemistry of the different size modes of the aerosol [Fridlind *et al.*, 2000; Ricard *et al.*, 2001a].

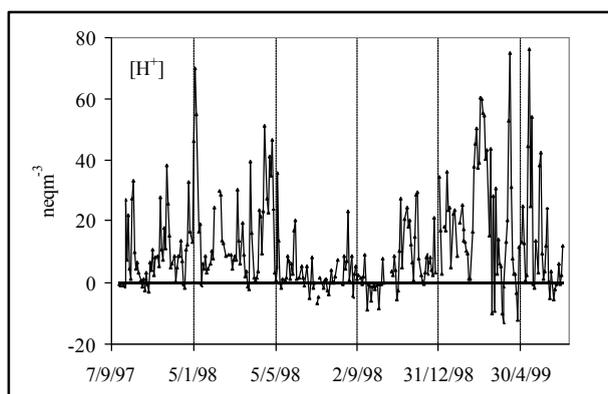


Figure AI- 7: Bidaily H^+ concentrations

The calculated aerosol acidity ($[H^+]$ in $neqm^{-3}$) is presented in Figure 7, with statistics given in Table 4. It shows that the aerosol (taken as a bulk) is essentially acidic, with the acidity mainly determined by nss- sulfate ($r^2 = 0.82$; $n = 302$). This leads to a marked seasonal variability, as discussed in section 3.2. There are a few cases only of alkaline aerosols, linked to strong marine events.

The concentrations of Organic Carbon (OC) obtained during the EAAS program have been previously discussed in Ruellan *et al.* [2001], together with results for Black Carbon (BC). Organic Matter (OM) is the second major component by mass of the aerosol in

Sevettijärvi (Table 4). Using a converting factor of 1.5 for going from OC to OM [Wolff *et al.*, 1991], it represents on average 22 % of the total mass, with extreme values of 3 % and 69 % for minimum and maximum, respectively. Correlation with nss-SO_4^{2-} is low ($r^2 = 0.02$; $n = 146$), indicative of an absence of link with anthropogenic emissions, while Figure 8 shows a distinct seasonal pattern for OC concentrations (see section 3.3.).

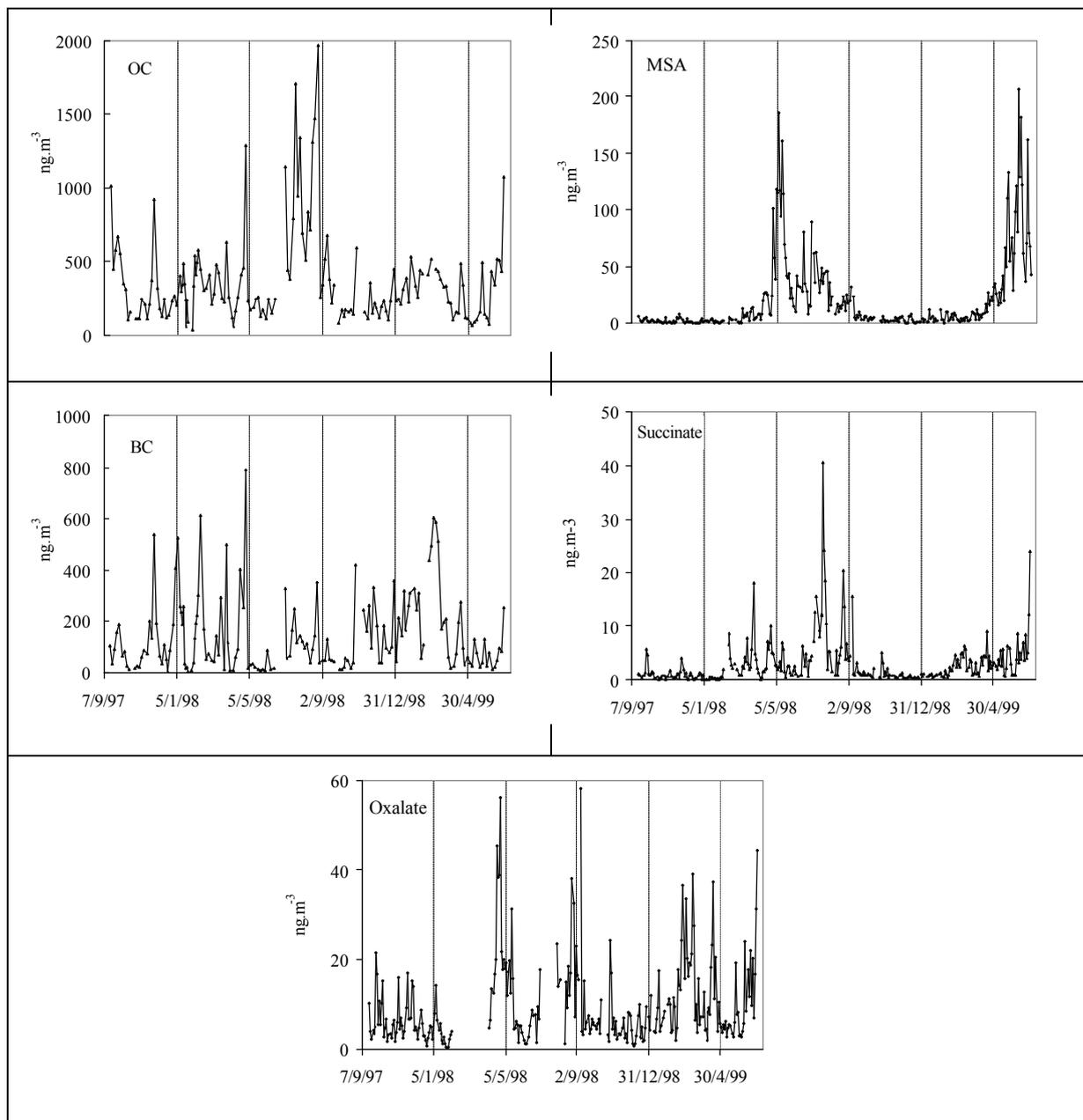


Figure AI- 8: Concentrations of OC, MSA, BC, succinate, and oxalate

Studies of OC in the Arctic are few and, to the best of our knowledge, there is no complete seasonal cycle published for any site north of the Arctic Circle. One study has been

carried out by *Rosen et al.* [1981] during wintertime at Barrow. The levels of concentrations at Barrow are twice higher than in our study for the same season. The OC concentrations at Sevetijärvi are generally at least one order of magnitude lower than the ones found in mid-latitude sites [*Cadle and Dasch*, 1988; *Rogge et al.*, 1993; *Nunes and Pio*, 1993 and references therein; *Chazette and Liousse*, 2001].

Average BC concentration during EAAS is 146 ng.m^{-3} , and varies between 3 and 789 ng.m^{-3} (Table 4). The variability in the data set is high (Figure 8) and depends strongly on the air mass origin (see section 3.3.). Black Carbon comes essentially from combustion and is therefore linked in a significant way with anthropogenic events in our series [*Ruellan et al.*, 2001] (correlation with nss- sulfate: $r^2 = 0.56$, $n = 146$). Again, concentrations are about one order of magnitude lower than at midlatitude rural sites in Western Europe but comparable to those from marine sites [*Castro et al.*, 1999]. Owing to the fundamental impact of the absorbing BC fraction on aerosol radiative forcing, several studies of BC concentrations in the Arctic have been published, conducted at Alert [*Hopper et al.*, 1994], Barrow [*Hansen et al.*, 1989; *Polissar et al.*, 1999], and Spitsbergen [*Heintzenberg*, 1982; *Heintzenberg and Leck*, 1994]. The concentrations at Sevetijärvi are on the same order of magnitude than at these other Arctic sites, with concentrations at Alert and Spitzberg somewhat lower, and concentrations at Barrow somewhat higher. A thorough comparison between sites should take into account the measuring techniques, as aethalometer measurements (for Barrow and Alert) are very sensitive to the absorption coefficient chosen for BC calculations, which can be very variable [*Liousse et al.*, 1993; *Ruellan et al.*, 2001].

The measurements with ionic chromatography allow the speciation of some of the constituents of the Organic Matter (OM). Monocarboxylic acids (formate, acetate, and propionate) will not be discussed, as the atmospheric concentrations are almost always below detection limits (Table 1). Oxalate is the most important (by mass) of the dicarboxylic acids (Table 4), in agreement with all previous studies of this species, at urban sites (Tokyo [*Sempéré and Kawamura*, 1994], Vienna [*Limbeck and Puxbaum*, 1999], Helsinki [*Kerminen et al.*, 2000]), in marine atmosphere [*Kawamura and Sakaguchi*, 1999], and in the Arctic (Alert [*Kawamura et al.*, 1996]; Summit [*Jaffrezo et al.*, 2001], and Sevetijärvi [*Kerminen et al.*, 1999]). The concentrations at Sevetijärvi during this study are in the range previously reported for the sea level Arctic [*Kawamura et al.*, 1996]. The concentrations for each of the other organic acids measured (malonate, succinate, glutarate, malate, glycolate, glyoxylate, phtalate) are on average 3 to 10 times lower than that of oxalate, in agreement with the only previous study on speciation in the Arctic basin [*Kawamura et al.*, 1996]. On average, some

dicarboxylic acids are slightly more concentrated in air masses showing some anthropogenic influence, but correlation between concentrations of SO_4^{2-} and the sum of organic acids is rather weak ($r^2 = 0.17$; $n = 142$). There are seasonal patterns, that are different according to the species (see section 3.2.3.). All together, these organic acids account for 3.8 % of the OM on a yearly average (minimum = 0.9 %; maximum = 10.5 %, $n = 71$, for the second year of sampling when all these acids were measured).

The two years of measurements were marked by the absence of evidence for strong biomass burning usually characterized by an increase of fine potassium, ammonium, oxalate and formate [Legrand and de Angelis, 1996; Jaffrezo et al., 1998a]. Also, the impact of Kola peninsula was not as important as it was expected. This may be due to the duration of samplings (48 and 96 hours) which were much more longer than the duration of Kola events (usually on the order of 1 hour). Virrkula et al. [1997; 1999] studied in more details the impact of these emissions and they used shorter times for the identification of such episodes.

Overall, the general characteristics of the aerosol at Sevetijärvi bear resemblance with those at other arctic sites, with low concentrations, large fraction of sulfate making the aerosol acidic, low concentrations of nitrate, and marked seasonal variations for some species. There are differences however, particularly with respect of the low concentrations of crustal species, larger concentrations of organic species, and lesser amplitude of concentrations between summer and winter, indicative of lesser impact of the Arctic Haze compared to a site like Alert, for example.

3.2. Seasonal cycles of major ions

It is obvious from figures 5 and 8 that some of the chemical species analyzed present some sort of seasonal cycles. This is well known for several Arctic sites with multi annual studies linking the seasonal variation of concentrations to atmospheric circulation patterns and formation processes, at Alert [Sirois and Barrie, 1999], Ny-Alesund [Lehrer et al., 1997], or Summit [Jaffrezo et al., 2001]. In this section, we are investigating these seasonal variations at Sevetijärvi in relation with some large scale processes taking place in the Arctic and compare the results with these previous studies. We are presenting monthly arithmetic means and standard deviation of concentrations, since such a mean is equivalent to the result of a 1 month cumulated sampling. These monthly means are presented for several chemical species in Figures 9 - 13 and result from about 15 samples per month in nearly all cases involving VI samples and 8 samples for the carbon measurements (BC and OC).

3.2.1. Sulfate, MSA, and Ammonium

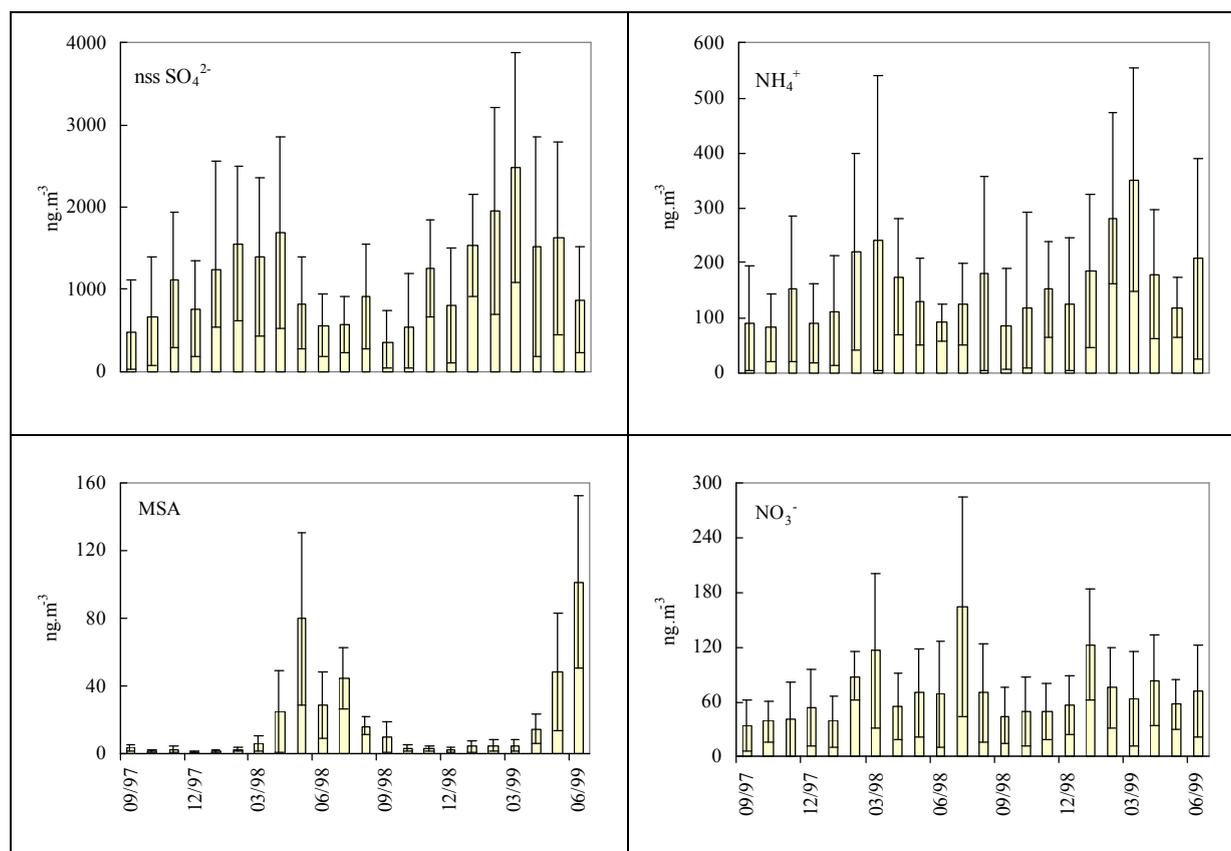


Figure AI- 9: Monthly arithmetic means and standard deviations concentrations of nss-sulfate, ammonium, MSA, and nitrate

Several sources (sea-salt, biogenic marine, and anthropogenic) may contribute to the sulfate aerosol load in Sevetijärvi. Sea salt sulfate (calculated as $0.25 \cdot \text{Na}$ [Holland, 1978], i.e. with the hypothesis of no fractionation process between these 2 species during emission or transport) represents on average 13 % of total sulfate, and its seasonal variation indicates maxima during summer (following by definition that of sodium, see below). Since nss- sulfate concentrations are at a minimum during summer (see below), the fraction of sea salt sulfate is clearly at a maximum during the summer period, and can account for up to 25% of total sulfate at that time. Heintzenberg *et al.* [2000] compiled a data base from different marine sites in order to generate marine aerosol profiles for modelling purposes. It shows that ss-SO_4^{2-} represents 47% of the total sulfate on average which is twice the maximum of the ratio in Sevetijärvi. Therefore, despite the proximity of the coast line, the aerosol at Sevetijärvi rarely presents the characteristics of purely marine aerosol and seems always modified by anthropogenic or biogenic emissions. Indeed, a fraction of the nss- SO_4^{2-} can originate from

dimethylsulfur (DMS) oxidation through SO₂ oxidation, producing also methane sulfonic acid (MSA). The fraction of marine biogenic sulfate can tentatively be estimated from the MSA concentrations.

As it has been shown in several previous studies in the Arctic, MSA exhibits a clear seasonal cycle with a maximum in spring/summer. It seems that a double peak occurs in May and July but a longer period of observation would be needed to verify the regularity of this cycle. Nevertheless, we find almost the same seasonal cycle than at Alert [*Sirois and Barrie*, 1999], Dye 3 (Greenland), and Barrow (Alaska) [*Li et al.*, 1993]. *Minikin et al.* [1998] show that this double peak was also present in several sites in Antarctica. The molar ratio between MSA and nss- sulfate is roughly indicative of the contributions of biogenic and anthropogenic sources for sulfate. Several studies have been carried out at polar sites. In Sevetijärvi, this ratio has a strong seasonal cycle and values are maximum in spring (0.07 ± 0.09) and summer (0.06 ± 0.05), and minimum during fall (0.01 ± 0.03) and winter (0.002 ± 0.003), with an annual mean of 0.04 ± 0.06 . *Li et al.* [1993] summarized results from several sites in the Arctic and annual averages are presented between 0.007 for Alert and 0.017 for Dye 3. Despite the presence of local anthropogenic sources near the Finnish site, MSA/nss-SO₄²⁻ is higher than at these two other Arctic sites. It seems that the strength of the biogenic sources is the origin of this phenomenon. Indeed, the chlorophyll, which can be considered as a proxy for marine biogenic activity, seems to be higher in the Norwegian sea during spring and summer than in the other Arctic sites [<http://seawifs.gsfc.nasa.gov/>]. The mean concentrations of MSA are on the order of 50 ngm⁻³ during summertime at Sevetijärvi while they are on the order of 10-13 ng.m⁻³ at Alert [*Sirois and Barrie*, 1999] and 3 ngm⁻³ at Dye 3 [*Jaffrezo et al.*, 2001]. In Antarctica, the contribution of biogenic sulfate to total sulfate is more important than for Arctic sites, because of the isolation of this continent from mid-latitude anthropogenic sources. *Legrand and Pasteur* [1998] measured ratios of MSA/nss-SO₄²⁻ of 0.18 ± 0.11 and 0.12 ± 0.07 at Neumayer (70°39'S., 8°15'W.) and Dumont D'Urville (66°40'S., 140°1'E.), respectively. *Teinila et al.* [2000] measured ratio between 0.16 and 0.50 during the austral summer at Aboa (73°03'S., 13°25'W.), 150 km away from the Weddel sea coasts.

The upper limit of biogenic sulfate during summer at Sevetijärvi could be estimated using the maximum of the ratio of MSA/nss-SO₄²⁻ observed in clean marine conditions. Using value of 0.5, this leads to an average contribution of biogenic sulfate of 4 % (± 5 %) to nss-SO₄²⁻ between April and June for our study, when the influence of biogenic emissions is

maximum. Therefore, the anthropogenic fraction of nss- sulfate is still largely dominant, in the range 78-100 % even during the spring/summer period.

Nss-SO₄²⁻ shows a clear seasonality with minimum of concentrations during summer (June-September) and maxima during late winter/spring (February-April) (Figure 9). There is a factor of 3 between the winter/spring and the summer concentrations. Part of this seasonal variation is most probably linked to the higher occurrence of air masses from continental origin at Sevetijärvi in fall/winter (Table 3). Indeed, maximum concentrations of chemical species of anthropogenic origin during winter/spring in the Arctic (the so-called Arctic haze [Sturges, 1991]) is usually linked with the seasonal variation in the position of the polar front. During winter/spring, some industrial areas of the mid-latitudes are located north of the polar front whereas, during summer, the same regions are located south of the front preventing the emissions to reach the Arctic regions [Herbert *et al.*, 1989]. Further, low precipitation and strong stratification promote the accumulation of chemical species in the Arctic low troposphere in winter. This situation is rather clear at Alert. Mean annual concentrations of nss- SO₄²⁻ at that site are on the same order of magnitude than at Sevetijärvi (mean annual concentration at 785 ngm⁻³ for the period 1980-1995 [Sirois and Barrie, 1999]). Nevertheless, the seasonal variations are much larger at Alert than at Sevetijärvi, with about a factor of 20 between concentrations in March/April compared to July/August. It shows that Sevetijärvi is more permanently under the influence of (regional) anthropogenic and biogenic sources, but is less influenced by the Arctic Haze than Alert.

The increase in concentration of sulfate at polar sunrise at Alert in late March is also clearly linked with the enhanced oxidation of SO₂ due to photochemistry [Barrie *et al.*, 1994]. The same process is not readily apparent at Sevetijärvi, with average concentrations of nss-SO₄²⁻ in the same range for the 3 weeks before and after polar sunrise in late January. This most probably results from the large variability in the air masses origin during this period, that masks any enhancement of the regional photochemistry.

Ammonium, and its gaseous precursor ammonia, are known to originate mainly from wild and domestic animals excrements [Bouwman *et al.*, 1997]. Ammonia can also come from the volatilization of fertilizer, from direct emissions from vegetation and oceans, from anthropogenic activities associated with sulfate emissions [Dentener and Crutzen, 1994; Bouwman *et al.*, 1997; Lefter *et al.*, 1999], and from decaying of dead vegetation [Whitehead and Lockyer, 1989]. The Arctic atmosphere can also be influenced by biomass burning, particularly from northern Canada [Legrand and Mayewski, 1997; Jaffrezo *et al.*, 1998a]. The respective influence of these sources still remain poorly quantified for high latitudes regions

[Dentener and Crutzen, 1994; Bouwman *et al.*, 1997]. Nevertheless, it seems that sources of ammonia and ammonium are limited in the Arctic area, and are much smaller than those in midlatitude regions, as shown by Bouwman *et al.* [1997].

Ammonium concentrations at Sevetijärvi follow a seasonal cycle comparable to that of nss- SO_4^{2-} , with a maximum during late winter, in March and a minimum in summer (Figure 9). However, the amplitude of the seasonal cycle of ammonium is smaller than that of nss- SO_4^{2-} . Therefore, the molar ratio $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$ is minimum in winter and spring (between 0.5 and 0.8) and maximum between June and September (between 1.1 and 1.2). The same cycle occurs at Alert with molar ratios between 0.5 and 0.7 from September to May and in the range 1.2-1.7 between June and August. The situation is completely different for Summit, where the maximum in concentrations occurs during late spring and summer, most probably linked with high latitude biomass burning [Jaffrezo *et al.*, 2001] which are more visible at high altitudes [Hsu *et al.*, 1999; Lavoué *et al.*, 2000].

Lower concentrations of ammonium in summer compared to winter are counterintuitive with higher emissions of ammonia from biogenic sources (marine and forested areas) during the warmer period of the year, with temperature coming close to and above the compensation point [Dabney and Bouldin, 1990]. It seems therefore that emissions from high latitude natural ecosystems have a limited influence on total ammonium concentrations, even though the molar ratio $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$ is higher in summer than in winter. It follows that ammonium concentrations are most probably mostly driven by long range transport from mid latitude sources.

3.2.2. Other inorganic species

The marine species at Sevetijärvi (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+}) do not exhibit any strong seasonal cycle (Figure 10). Monthly average concentrations are slightly larger during summer 1998, but more linked with episodic events (Figure 5), as testified by their very large standard deviations. This situation is rather different from that at Alert, where a strong minimum is evidenced every summer, or that at Summit, where sea salt concentrations are maximum in winter. It seems therefore that the Lapland site is not under the influence of storms occurring during winter in the North Atlantic, which increase the concentrations of marine aerosol up to the top of the Ice Sheet [Barlow *et al.*, 1997].

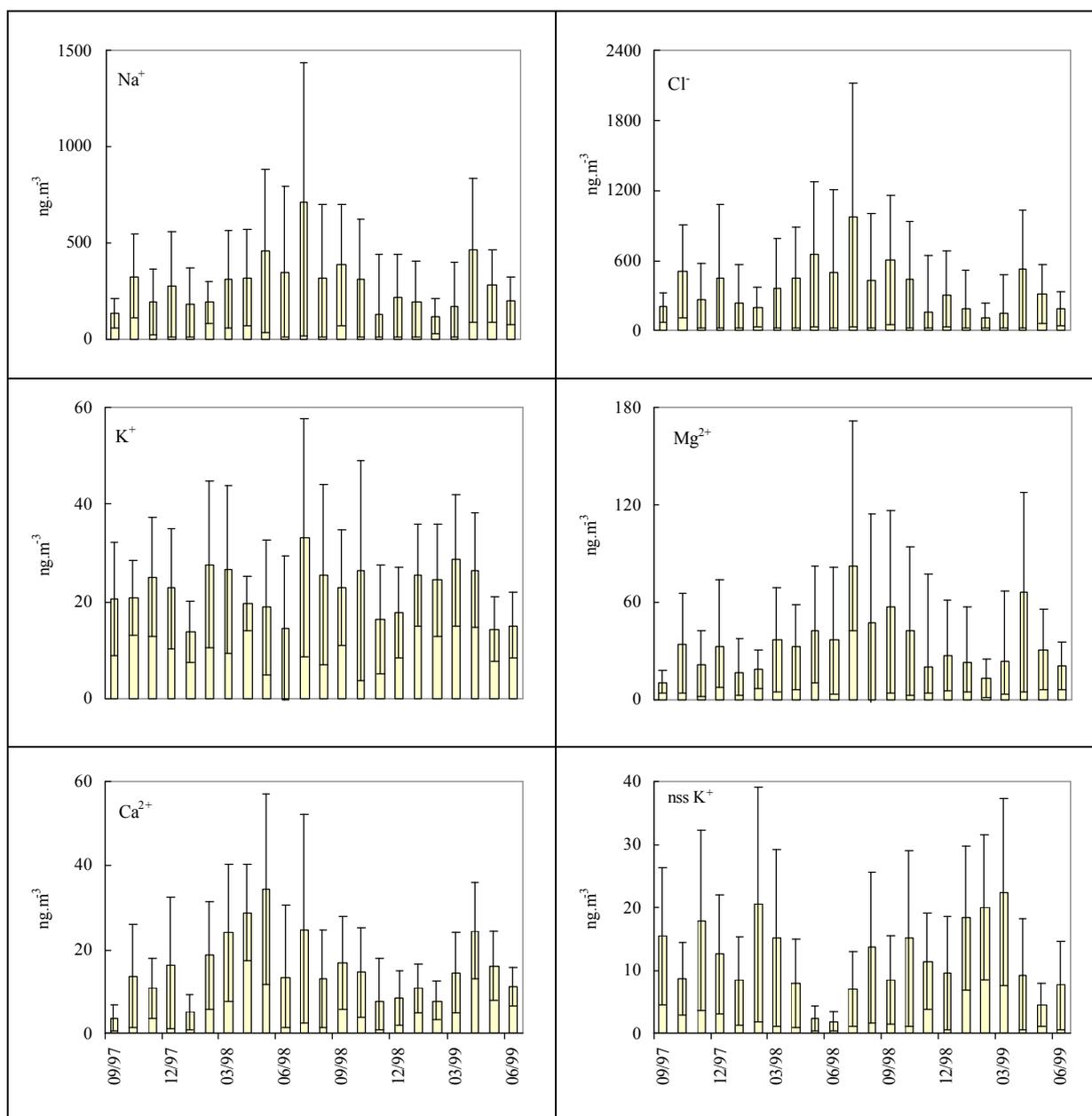


Figure AI- 10: Monthly average concentrations for sodium, chloride, magnesium, potassium, calcium, and nss- K⁺

Calcium and Potassium do not show strong seasonal cycles either, and monthly average concentrations are also associated with large standard deviations. There is a small excess of Calcium over the marine ratio during spring, with trajectories mainly indicating origins from the Arctic Basin. However, this excess is much smaller than the one measured at Alert [Sirois and Barrie, 1999] or Summit [Jaffrezo et al., 2001], which are attributed to long range transport of desert dust from Eurasia during this period of the year. Concentrations of nss- K⁺ are maximum during winter (Figure 10), in phase with variations of nss- SO₄²⁻ and BC. It points out to contributions from anthropogenic combustion sources with, on average,

more than half of the potassium not from marine origin during winter time (median: 75 % ; n = 92). At Alert, *Sirois and Barrie* [1999] found that 20 % of the potassium was linked to sulfur and anthropogenic emissions, while this contribution amounts up to 75 % at Summit [*Jaffrezo et al.*, 2001].

Finally, Figure 9 shows that there is no apparent seasonal cycle for nitrate at Sevetijärvi, while there is a marked summer minimum at Alert [*Sirois and Barrie*, 1999]. Occurrence of nitrate in the aerosol is dependant upon many factors, including the respective parts of the NO_y pool and its partitioning with the gas phase, the temperature, and the oxidation processes. A discussion on the reasons for the differences between the two Arctic sites is beyond the reach of this study.

3.2.3. Organic fraction and black carbon (BC)

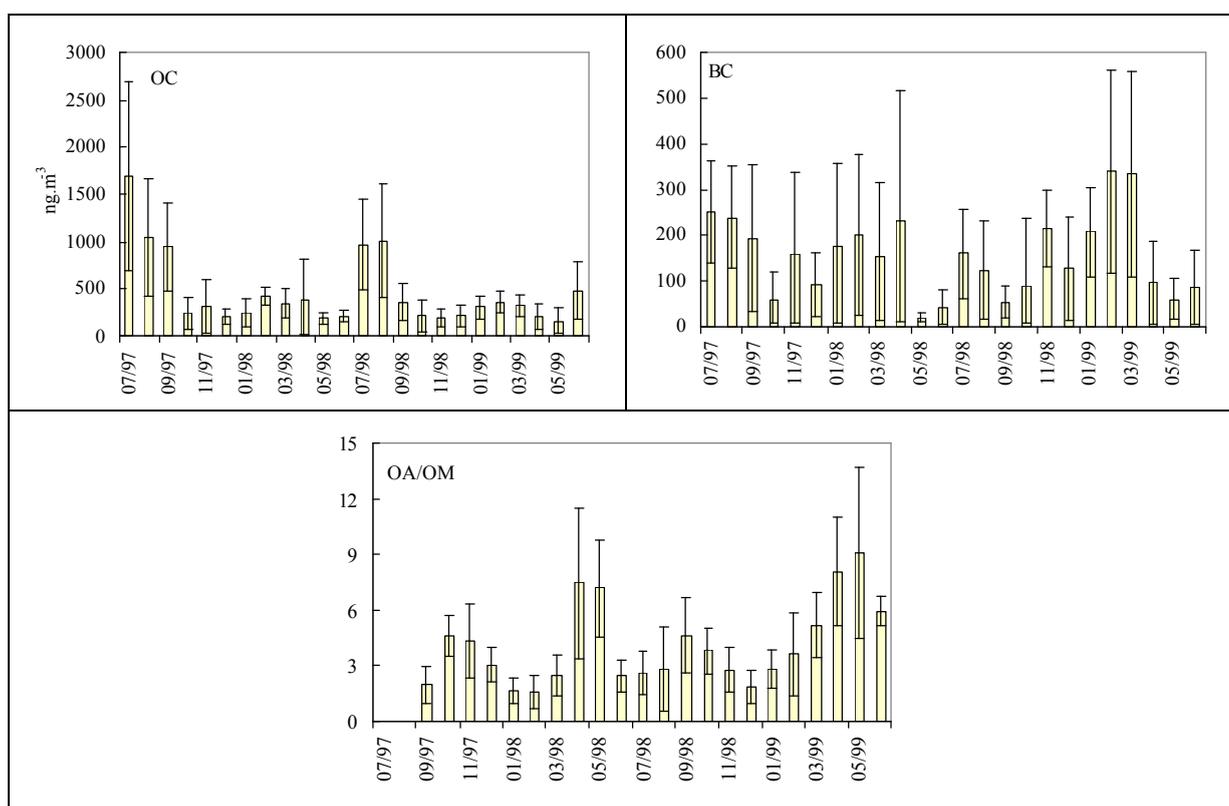


Figure AI- 11: Monthly average concentrations for Organic Carbon (OC) and Black Carbon (BC), and mass ratio between Organic Acids (OA) detected by IC and Organic Matter (OM, defined as $1.5 \times \text{OC}$)

As mentioned previously, to the best of our knowledge, there is no seasonal cycle published for BC and OC for sites in the high northern latitudes. The current data set is

discussed in detail in *Ruellan et al.* [2001]. Figure 11 shows that a marked maximum of OC concentrations is found between July and September, with concentrations almost stable during the other part of the year at a background level 2 to 3 times lower than the summer maximum. This summer maximum seems to be linked with local conditions, with a strong correlation with temperature. This dependency could be due to biogenic emissions and/or enhanced oxidation processes. Also, the standard deviations are smaller than for the other chemical species, indicative of lesser dependency to episodic events. On the contrary, the concentrations of BC are dependent on the occurrences of anthropogenic air masses and therefore, the standard deviations are large during all parts of the year. The maximum cannot clearly be found even though the concentrations of BC seem to be higher during winter. A minimum in BC concentrations is more evident in May/June of both years.

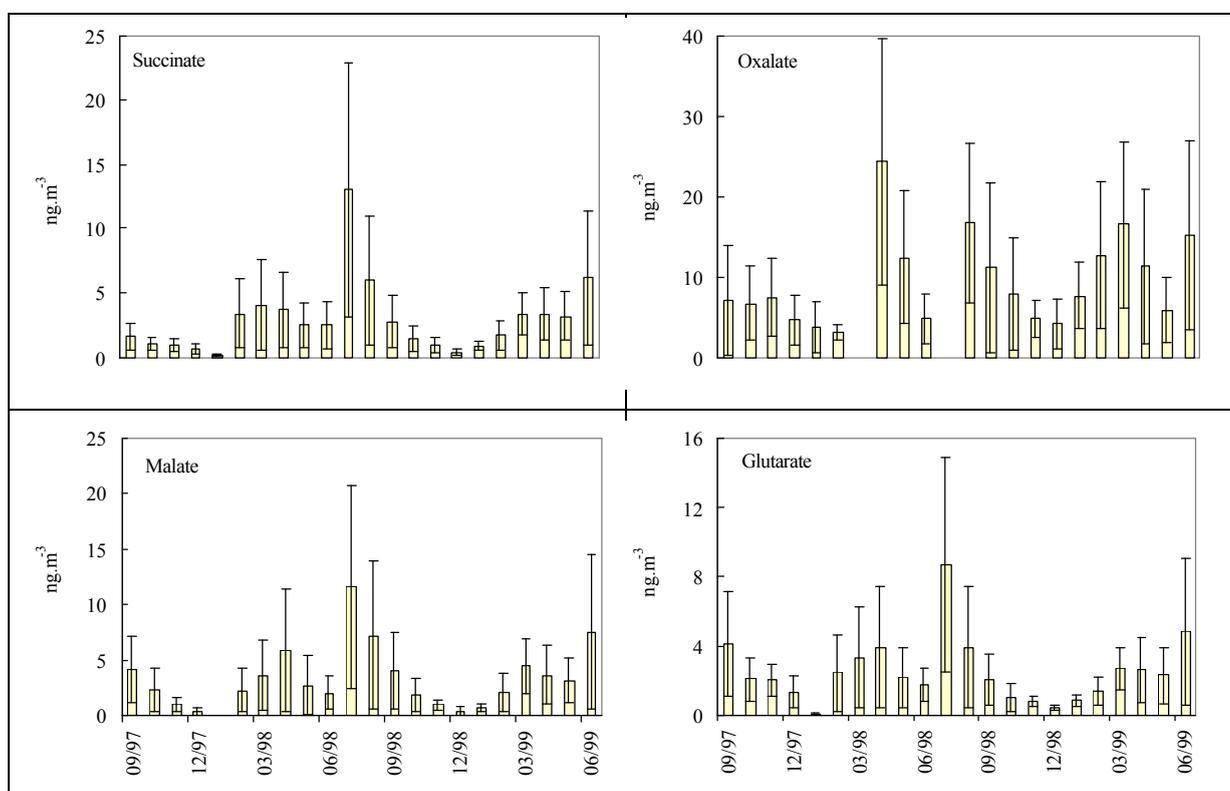


Figure AI- 12: Monthly average concentrations for succinate, oxalate, malate, and glutarate

Figure 12 shows that the seasonal cycles of most organic acids (except for oxalate) are very similar, with a marked minimum during the dark months of the winter and much larger concentrations in July/August, in phase with the OC variations. There is a small increase in the concentrations as early as February/March, which may be indicative of photooxidation at

Polar Sunrise, as already pointed out for Alert by *Kawamura et al.* [1996]. The seasonal cycle of oxalate is not as clear as for the other species, with a possible maximum in April. The main difference from the other dicarboxylic acids is that the background concentrations of oxalate in winter are not zero. Oxalate is known as the end product of the oxidation chains of organic acids. It is likely that its proportion during long-range transport increases compared to other organic acids, producing these differences along the year.

The maximum in concentration of most organic acids at Alert is measured at Polar Sunrise, while it is located during summer at Sevettijärvi. These summer maxima suggest a strong link with biogenic emissions, particularly that of terpenes [*Kellomaki et al.*, 2001] which are rapidly photooxidised to form particulate organic compounds [*Leaich et al.*, 1999]. However, the mass ratio of the measured organic acids to total OC is maximum during spring (Figure 11), indicative of larger production of other types of particulate organic compounds in summer. Specific studies on the speciation of the organic matter would be needed to increase our knowledge in the oxidation pathways involved, leading to secondary organic aerosol.

Carbonaceous species account, on average, for 30.2% of the dry mass of the aerosol in Sevettijärvi for continental air masses. There is no comparison possible for other Arctic sites because this study is the most complete ever done for a high latitude site. *Chazette and Liousse* [2001] found that carbonaceous aerosols represent 60% of the total aerosol in Thessaloniki (Greece). These results are in good agreement with previous studies in urban areas at Athens, Greece (more than 50%) [*Valaoras et al.*, 1988] and for US (58%) [*Hegg et al.*, 1997]. One can assume that Arctic sites are under a lesser influence of carbonaceous aerosol than urban sites by a factor of 2.

3.3. Chemical profiles depending on the seasons and the origin of air masses

Finally, the observations from the sections above can be synthesized with the calculation of average chemical profiles for each season, taking into account the major chemical species in the mass balance. Table 5 presents these profiles, which include nss-sulfate, marine species, Black and organic carbon, ammonium, nitrate, and MSA. Since chloride can be released from aerosols up to an unknown amount, we have been using the relation $[Cl^-] + 1.448*[Na^+]$ with marine ratios taken in *Holland* [1978] for the calculation of total marine aerosol mass.

Species	Summer	Fall	Winter	Spring
Nss-SO ₄ ²⁻	19.9 (8.7)	34.4 (20.5)	46.9 (14.9)	40.3 (17.8)
Marine	32.8 (24.1)	34.6 (27.8)	19.4 (18.0)	32.2 (22.0)
OC*1.5	35.9 (17.8)	18.4 (11.0)	18.2 (7.9)	14.5 (9.1)
BC	3.3 (1.6)	4.9 (3.6)	6.5 (4.4)	2.7 (2.7)
NH ₄ ⁺	4.3 (2.5)	5.1 (3.2)	5.9 (3.1)	5.9 (3.0)
NO ₃ ⁻	2.9 (1.4)	2.4 (1.4)	2.9 (1.7)	2.5 (1.1)
MSA	0.9 (1.1)	0.1 (0.1)	0.1 (0.1)	1.9 (2.0)
mass (µg.m ⁻³)	3.9 (1.7)	2.1 (0.9)	2.9 (1.3)	2.9 (1.4)
n	20	40	43	44

*Table AI- 5: Mean seasonal aerosol chemical profiles and standard deviations, in percent of the total mass. Marine: $[Cl] + 1.448 * [Na^+]$. n: the number of samples for each season.*

These profiles show marked differences in the average composition of the aerosol according to the seasons, with a total mass staying in the same range. The winter profile is dominated by higher fractions of species from anthropogenic origin (nss- sulfate and BC), with low contributions from organic and marine species. The contribution of organic matter is larger than that of nss- sulfate only in summer. Nitrate and ammonium contribute to the mass balance for an even fraction throughout the year. However, the high standard deviations, particularly for marine species, indicate large fluctuations within each season due to other factors, including episodic events.

Therefore, chemical profiles are calculated according to the origin of the air mass, which are defined as described in section 2.5. Table 6 presents these profiles for purely marine, purely continental, and mixed types. In this case also, the average total aerosol mass is roughly equivalent in each class. Table 6 indicates that the profiles are in excellent agreement with the classification based on air mass trajectories alone, with a dramatic decrease of the contribution of marine species from the marine case to the continental one, and a parallel increase in the nss- sulfate contribution. The mass fractions of BC and ammonium also follow that last trend. The lack of increase in nitrate concentration between the marine case and the continental one can probably be explained by the change in the size distribution between these two classes [Ricard *et al.*, 2001a]. Finally, there is no strong change in the contribution for OC and MSA between the 3 classes, which probably results from the strong dependence of the concentrations on seasonal cycles for these species. As

mentioned previously, a strict comparison with results from other Arctic sites is not possible, as there is currently no comparable yearly data base available.

Species	Marine AM	Mixed AM	Continent AM
Nss-SO ₄ ²⁻	9.1 (4.0)	34.1 (15.4)	52.8 (14.7)
Marine species	69.9 (12.7)	35.3 (19.3)	7.0 (8.0)
OC*1.5	15.0 (13.9)	18.8 (12.5)	21.9 (12.7)
BC	1.4 (0.9)	3.0 (2.6)	8.3 (3.3)
NH ₄ ⁺	2.2 (1.3)	4.9 (2.5)	7.5 (3.1)
NO ₃ ⁻	2.3 (1.1)	2.9 (1.3)	2.3 (1.7)
MSA	0.2 (0.3)	1.1 (1.7)	0.3 (0.5)
mass (µg.m ⁻³)	2.5 (1.5)	2.7 (1.4)	3.2 (1.3)
n	11	90	45

Table AI- 6: Mean aerosol chemical profiles and standard deviation, in percent of the total mass, depending on the origin of the air mass. n: number of samples in each class. AM: Air Mass.

Summary and conclusion

An investigation of aerosol chemistry was carried out at Sevettijärvi (69°35'N., 28°50'E, 130 m asl) in Finnish Lapland between September 1997 and June 1999. The site is located 40 km away from the Barents sea and 60 km South East of the Russian industrial area of Kola peninsula. Aerosol particles were collected on a 2 day basis using 2-stage Virtual Impactors, and analyzed with ion chromatography for major inorganic cations and anions, and for a suite of organic acids. Aerosols were also sampled in parallel on a 4 day basis for the analysis of OC and BC.

The 2-year sampling program allows a first approach of almost the full chemical character of the aerosol in the European Arctic, and of the changes in chemical profiles according to the season and source region of the air masses. The average total mass is about 3 µgm⁻³ and does not significantly vary according to the season nor the type of air mass. The major chemical components are sulfate, sea salts, and organic carbon, and always account together for more than 80 % of the total aerosol mass. The estimated crustal fraction is most of the time negligible. BC, ammonium, nitrate, and MSA accounts each for a few percent at most in any situation.

Non-sea-salt sulfate presents a maximum in monthly average concentrations during late winter and spring, related to the Arctic Haze and the stagnation of species from anthropogenic origin in the polar regions. It is associated with increased concentrations in BC, ammonium, and nss- K^+ . The aerosol, taken as a bulk, is largely acidic at that time of the year. The organic fraction is at its lowest in winter, as are the concentrations of most organic acids. There is an increase in OC concentrations, particularly associated with short chain organic acids during spring time, which may be due to enhanced photochemistry after polar sunrise.

The chemical profile of the aerosol during summer is rather different, with a strong decrease of the anthropogenic fraction and a larger occurrence of episodic marine events. However, the main characteristic is the very large increase in OC concentrations, which is the main component of the aerosol at that time. This increase may be linked with local and regional enhanced biogenic activity in summer.

Overall, these characteristics are close to those from the aerosol at other Arctic sites, like Alert, Barrow, Ny Alesund, or Summit. The Arctic aerosol is generally largely dominated by sulfate concentrations, and shows seasonal cycles for the marine and anthropogenic component. The nitrate concentrations are generally very low, and the aerosol mainly acidic. The aerosol at Sevetijärvi presents some specifics, with a much smaller impact of Arctic Haze and marine events in winter, and much larger impact of biogenic sources in summer. The low contribution of the crustal fraction indicates low occurrences of transport of desert dust from Eurasia, as seen in Alert and Summit.

The time series of concentrations indicate a large variability in the chemical profiles on short time scales, linked with changes in the origin of the air masses. A classification based on air mass backtrajectories was performed, which allows the definition of typical chemical profiles for the marine and continental cases. It shows that even purely marine aerosol still comprises about 10 % of nss- sulfate associated with BC and OC. The profile in the continental case is largely dominated by nss- sulfate, with strong increases in the ammonium and BC fraction.

Acknowledgements

VR and JLJ were supported by the Institut Français de Recherche et Technologie Polaire through program 323 and by CNRS-Programme National de Chimie de l'Atmosphère under action "Impact radiatif des aérosols". VMK, RH, and MS were supported by the Academy of Finland (grant number 34590). SR, HC, and CL also received support from

LSCE. The authors wish to thank Kimmo Teinila from FMI for its technical help and scientific advice during this two-year long experiment as well as Toini Sanila and her family for maintaining the experiments on the field and the hospitality. Many thanks to L. Barrie for making the Alert data base available.

References

- Barlow, L.K., J.C. Rogers, M.C. Serreze, and R.G. Barry, Aspects of climate variability in the North Atlantic sector: discussion and relation to the Greenland Ice Sheet Project 2 high-resolution isotopic signal, *J. Geophys. Res.*, *102*, 26,333-26,344, 1997.
- Barrie, L.A., and R.M. Hoff, Five years of air chemistry observations in the Canadian Arctic, *Atmos. Environ.*, *19*, 1995-2010, 1985.
- Barrie, L.A., S.-M. Li, D.L. Toom, S. Landsberger, and W. Sturges, Lower tropospheric measurements of halogens, nitrates, and sulphur oxides during Polar Sunrise Experiment 1992, *J. Geophys. Res.*, *99*, 25,453-25,467, 1994.
- Barrie, L.A., et al., A comparison of large scale atmospheric sulphate aerosol models (COSAM): overview and highlights, *Tellus*, submitted, 2001.
- Barth, M.C., P.J. Rasch, J.T. Kiehl, C.M. Benkovitz, and S.E. Schwartz, Sulfur chemistry in the National Center for Atmospheric Research Community Climate Model: description, evaluation, features, and sensitivity to aqueous chemistry, *J. Geophys. Res.*, *105*, 1387-1415, 2000.
- Bodhaine, B.A., Aerosol absorption measurements at Barrow, Mauna Loa and the South Pole, *J. Geophys. Res.*, *100*, 8967-8975, 1995.
- Boucher, O., et al., Intercomparison of models representing direct shortwave radiative forcing by sulfate aerosols, *J. Geophys. Res.*, *103*, 16,979-16,998, 1998.
- Bouwman, A.F., D.S. Lee, W.A.H. Asman, F.J. Dentener, K.W. Van Der Hoek, and J.G.J. Olivier, A global high-resolution emission inventory for ammonia, *Global Biogeochem. Cycles*, *11*, 561-587, 1997.
- Brimblecombe, P., and S.L. Clegg, The solubility of acid gases in marine aerosols, *J. Atmos. Chem.*, *7*, 1-18, 1988.
- Cachier, H., M.P. Brémond, and P. Buat-Ménard, Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method, *Tellus*, *41B*, 379-390, 1989.
- Cadle, S.H., and J.M. Dasch, Wintertime concentrations and sinks of atmospheric particulate carbon at a rural location in northern Michigan, *Atmos. Environ.*, *22*, 1373-1381, 1988.
- Castro, L.M., C.A. Pio, R.M. Harrison, and D.J.T. Smith, Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations, *Atmos. Environ.*, *33*, 2771-2781, 1999.
- Chan, Y.C., R.W. Simpson, G.H. Mctainsh, P.D. Vowles, D.D. Cohen, and G.M. Bailey, Source apportionment of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Brisbane (Australia) by receptor modelling, *Atmos. Environ.*, *33*, 3251-3268, 1999.
- Charlson, R.J., J. Langner, H. Rodhe, C.B. Leovy, and S.G. Warren, Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols, *Tellus*, *43AB*, 152-163, 1991.
- Charlson, R.J., S.E. Schwartz, J.M. hales, R.D. Cess, J.A. Coakley, J.E. Hansen, and D.J. Hofmann, Climate forcing by anthropogenic aerosols, *Science*, *255*, 423-430, 1992.

- Chazette, P., and C. Lioussé, A case study of optical and chemical ground apportionment for urban aerosols in Thessaloniki, *Atmos. Environ.*, 35, 2497-2506, 2001.
- Christensen, J.H., The Danish Eulerian hemispheric model – a three-dimensional air pollution model used for the Arctic, *Atmos. Environ.*, 31, 4169-4191, 1997.
- Dabney, S.M., and D.R. Bouldin, Apparent deposition velocity and compensation point of ammonia inferred from gradient measurements above and through alfalfa, *Atmos. Environ.*, 24A, 2655-2666, 1990.
- De Caritat, P., M. Ayras, H. Niskavaara, V. Chekushin, I. Bogatyrev, and C. Reimann, Snow composition in eight catchments in the central Barents Euro-Arctic region, *Atmos. Environ.*, 32, 2609-2626, 1998.
- Dentener, F.J., and P.J. Crutzen, A three-dimensional model of the global ammonia cycle, *J. Atmos. Chem.*, 19, 331-369, 1994.
- Dod, R.L., R.D. Giauque, T. Novakov, S. Weiham, Z. Quipeng, and S. Wenzhi, Sulfate and carbonaceous aerosols in Beijing, China, *Atmos. Environ.*, 20, 2271-2275, 1986.
- Fridlind, A.M., M.Z. Jacobson, V.-M. Kerminen, R.E. Hillamo, V. Ricard, and J.-L. Jaffrezo, Analysis of gas-aerosol partitioning in the Arctic: comparison of size-resolved equilibrium model results with field data, *J. Geophys. Res.*, 105, 19,891-19,903, 2000.
- Hansen, A.D.A., T.J. Conway, B.A. Bodhaine, K.W. Thoning, P. Tans, and T. Novakov, Correlations among combustion effluent species at Barrow: aerosol black carbon, carbon dioxide, and methane, *J. Atmos. Chem.*, 9, 283-299, 1989.
- Hegg, D.A., J. Livingston, P.V. Hobbs, T. Novakov, and P. Russell, Chemical apportionment of aerosol column optical depth off the mid-Atlantic coast of the United States, *J. Geophys. Res.*, 102, 25,293-25,303, 1997.
- Heintzenberg, J., Size-segregated measurements of particulate elemental carbon and aerosol light absorption at remote Arctic locations, *Atmos. Environ.*, 16, 2461-2469, 1982.
- Heintzenberg, J., and C. Leck, Seasonal variation of the atmospheric aerosol near the top of the marine boundary layer over Spitsbergen related to the Arctic sulphur cycle, *Tellus*, 46B, 52-67, 1994.
- Heintzenberg, J., D.C. Covert, and R. Van Dingenen, Size distribution and chemical composition of marine aerosols: a compilation and review, *Tellus*, 52B, 1104, 1122, 2000.
- Herbert, G.A., R.C. Schnell, H.A. Bridgman, B.A. Bodhaine, S.J. Oltmans, and G.E. Shaw, Meteorology and haze structure during AGASP-II, 1, 2-10 April 1986, *J. Atmos. Chem.*, 9, 17-48, 1989.
- Holland, H.D., *Chemistry of the atmosphere and oceans*, Chap. 5, pp. 153-249, Wiley-Interscience, New-York, 1978.
- Hopper, J.F., D.E.J. Worthy, L.A. Barrie, and N.B.A. Trivett, Atmospheric observations of aerosol black carbon, carbon monoxide, and methane in the high Arctic, *Atmos. Environ.*, 18, 3047-3054, 1994.
- Hsu, N.C., J.R. Herman, J.F. Gleason, O. Torres, and C.J. Seftor, Satellite detection of smoke aerosols over a snow/ice surface by TOMS, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 1165-1168, 1999.
- Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 1995*, edited by J.T. Houghton et al., Cambridge Univ. Press, New-York, 1996.
- Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 2000*, edited by J.T. Houghton et al., Cambridge Univ. Press, New-York, 2000.
- Jaffrezo, J.-L., and C.I. Davidson, The Dye 3 Gas and Aerosol Sampling Program (DGASP): an overview, *Atmos. Environ.*, 27A, 2781-2785, 1993.
- Jaffrezo, J.-L., C.I. Davidson, H.D. Kuhns, M.H. Bergin, R. Hillamo, W. Maenhaut, J.W. Kahl, and J.M. Harris, Biomass burning signatures in the atmosphere of central Greenland, *J. Geophys. Res.*, 103, 31,067-31,078, 1998a.

- Jaffrezo J.-L., N. Calas, and M. Bouchet, Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmos. Environ.*, *32*, 2705-2708, 1998b.
- Jaffrezo, J.-L., C.I. Davidson, H.D. Khuns, and R. Strader, Seasonal variations in aerosol chemical species on the Greenland Ice Sheet, *Atmos. Environ.*, submitted, 2001.
- Kawamura, K., H. Kasukabe, and L.A. Barrie, Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in Arctic aerosols: one year of observations, *Atmos. Environ.*, *30*, 1709-1722, 1996.
- Kawamura, K., and K. Sakaguchi, Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics, *J. Geophys. Res.*, *104*, 3501-3509, 1999.
- Kellomaki, S., I. Rouvinen, H. Peltola, and H. Strandman, Density of foliage mass and area in the boreal forest cover in Finland, with applications to the estimation of monoterpene and isoprene emissions, *Atmos. Environ.*, *35*, 1491-1503, 2001.
- Kerminen, V.-M., R.E. Hillamo, T. Makela, J.-L. Jaffrezo, and W. Maenhaut, The physicochemical structure of the Greenland summer aerosol and its relation to atmospheric processes, *J. Geophys. Res.*, *103*, 5661-5670, 1998.
- Kerminen, V.-M., K. Teinila, R. Hillamo, and T. Makela, Size-segregated chemistry of particulate dicarboxylic acids in the Arctic atmosphere, *Atmos. Environ.*, *30*, 2089-2100, 1999.
- Kerminen, V.-M., C. Ojanen, T. Pakkanen, R. Hillamo, M. Aurela, and J. Merilainen, Low-molecular-weight dicarboxylic acids in an urban and rural atmosphere, *J. Aerosol Sci.*, *31*, 349-362, 2000.
- Kirkevåg, A., T. Iversen, and A. Dahlback, On radiative effects of black carbon and sulfate aerosols, *Atmos. Environ.*, *33*, 2621-2635, 1999.
- Lavoué, D., C. Liousse, H. Cachier, B.J. Stocks, and J.G. Goldammer, Modeling of carbonaceous particles emitted by boreal and temperate wildfires at northern latitudes, *J. Geophys. Res.*, *105*, 26,871-26,890, 2000.
- Leaith, W.R., J.W. Botthenheim, T.A. Biesenthal, S.-M. Li, P.S.K. Liu, K. Asalian, H. Dryfhout-Clark, and F. Hopper, A case study of gas-to-particle conversion in an eastern Canadian forest, *J. Geophys. Res.*, *104*, 8095-8111, 1999.
- Lefer, B.L., R.W. Talbot, and J.W. Munger, Nitric acid and ammonia at a rural northeastern U.S. site, *J. Geophys. Res.*, *104*, 1645-1661, 1999.
- Legrand, M., and M. de Angelis, Light carboxylic acids in Greenland ice: A record of past forest fires and vegetation emissions from the boreal zone, *J. Geophys. Res.*, *101*, 4129-4145, 1996.
- Legrand, M., and P. Mayewski, Glaciochemistry of polar ice cores: a review, *Rev. Geophys.*, *35*, 219-243, 1997.
- Legrand, M., and E.C. Pasteur, Methane sulfonic acid to non-sea-salt sulfate ratio in coastal Antarctic aerosol and surface snow, *J. Geophys. Res.*, *103*, 10,991-11,006, 1998.
- Lehrer, E., D. Wagenbach, and U. Platt, Aerosol chemical composition during the tropospheric ozone depletion at Ny Alesund/Svalbard, *Tellus*, *49B*, 486-495, 1997.
- Li, S.-M., and J.W. Winchester, Resolution of ionic components of late winter Arctic aerosols, *Atmos. Environ.*, *23*, 2387-2399, 1989.
- Li, S.-M., and J.W. Winchester, Particle size distribution and chemistry of late winter Arctic aerosols, *J. Geophys. Res.*, *95*, 13,897-13,908, 1990.
- Li, S.-M., L.A. Barrie, R.W. Talbot, R.C. Harris, C.I. Davidson, and J.-L. Jaffrezo, Seasonal and geographic variations of methanesulfonic acid in the Arctic troposphere, *Atmos. Environ.*, *27*, 3011-3024, 1993.
- Limbeck, A., and H. Puxbaum, Organic acids in continental background aerosols, *Atmos. Environ.*, *33*, 1847-1852, 1999.

- Lioussé, C., H. Cachier, and G.S. Jennings, Optical and thermal measurements of black carbon aerosol content in different environments: variation of specific attenuation cross-section, σ (s), *Atmos. Environ.*, 27A, 1203-1211, 1993.
- Lohmann, U., W.R. Leaitch, K. Law, L. Barrie, and Y. Yi, vertical distributions of sulfur species simulated by large scale atmospheric models in COSAM: comparison with observations, *Tellus*, submitted, 2001.
- Loo, B.W., and C.P. Cork, Development of high efficiency virtual impactors, *Aerosol Sci. Tech.*, 9, 167-176, 1988.
- Maenhaut, W., P. Cornille, J.M. Pacyna, and V. Vitols, Trace element composition of the atmospheric aerosol in the Norwegian Arctic, *Atmos. Environ.*, 23, 2551-2569, 1989.
- Maenhaut, W., G. Ducastel, C. Leck, E.D. Nilsson, and J. Heintzenberg, Multi-elemental composition and sources of the high Arctic atmospheric aerosol during summer and autumn, *Tellus*, 46B, 300-321, 1996.
- Mason, B., *Principles of Geochemistry*, 3rd ed., John Wiley, New-York, 1966.
- Mehlmann, A., and P. Warneck, Atmospheric gaseous HNO₃, particulate nitrate, and aerosol size distributions of major ionic species at a rural site in western Germany, *Atmos. Environ.*, 29, 2359-2373, 1995.
- Minikin, A., M. Legrand, J. Hall, D. Wagenbach, C. Kleefeld, E. Wolff, E.C. Pasteur, and F. Ducroz, Sulfur-containing species (sulfate and methanesulfonate) in coastal Antarctic aerosol and precipitation, *J. Geophys. Res.*, 103, 10,975-10,990, 1998.
- Nunes, T.V., and C.A. Pio, Carbonaceous aerosols in industrial and coastal atmospheres, *Atmos. Environ.*, 27A, 1339-1346, 1993.
- Polissar, A.V., P.K. Hopke, P. Paatero, Y.J. Haufmann, D.K. Hall, B.A. Bodhaine, E.G. Dutton, and J.M. Harris, The aerosol at Barrow, Alaska: long-term trends and source location, *Atmos. Environ.*, 33, 2441-2458, 1999.
- Rasch, P.J., M.C. Barth, J.T. Kiehl, S.E. Schwartz, and C.M. Benkovitz, A description of the global sulfur cycle and its controlling processes in the National Center for Atmospheric Research Community Climate Model, Version 3, *J. Geophys. Res.*, 105, 1367-1385, 2000.
- Reimann, C., P. De Caritat, J.H. Halleraker, T. Volden, M. Ayras, H. Niskavaara, V.A. Chekushin, and V.A. Pavlov, Rainwater composition in eight Arctic catchments in northern Europe (Finland, Norway and Russia), *Atmos. Environ.*, 31, 159-170, 1997.
- Ricard, V., J.-L. Jaffrezo, V.-M. Kerminen, R.E. Hillamo, K. Teinila, and W. Maenhaut, Size distributions and modal parameters of aerosol constituents in northern Finland during the European Arctic Aerosol Study, *J. Geophys. Res.*, submitted, 2001a.
- Ricard, V., J.-L. Jaffrezo, V.-M. Kerminen, and R.E. Hillamo, Hygroscopic behavior of aerosol components in Northern Finland during the European Arctic Aerosol Study, *Atmos. Environ.*, submitted, 2001b.
- Richardson, C., Phase relationships in sea ice as a function of temperature, *J. of Glacio.*, 17, 507-519, 1976.
- Rinke, A., K. Dethloff, J.H. Christensen, M. Botzet, and B. Machenhauer, Simulation and validation of Arctic radiation and clouds in a regional climate model, *J. Geophys. Res.*, 102, 29,833-29,847, 1997.
- Roelofs, G.-J., J. Lelieveld, and L. Ganzeveld, Simulation of global sulfate distribution and the influence on effective cloud drop radii with a coupled photochemistry-sulfur cycle model, *Tellus*, 50B, 224-242, 1998.
- Rogge, W.F., M.A. Mazurek, L.M. Hildemann, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit, Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variations, *Atmos. Environ.*, 27A, 1309-1330, 1993.

- Rosen, H., T. Novakov, and B.A. Bodhaine, Soot in the Arctic, *Atmos. Environ.*, *15*, 1371-1374, 1981.
- Ruellan, S., H. Cachier, V. Ricard, J.-L. Jaffrezo, and R. Hillamo, Carbonaceous aerosols in the Finnish Arctic atmosphere, *Tellus*, submitted, 2001.
- Seland, O., and T. Iversen, A scheme for black carbon and sulphate aerosols tested in a hemispheric scale, Eulerian dispersion model, *Atmos. Environ.*, *33*, 2853-2879, 1999.
- Sempéré, R., and K. Kawamura, Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosol from urban atmosphere, *Atmos. Environ.*, *28*, 449-459, 1994.
- Shaw, G.E., Aerosol measurements in central Alaska, 1982-1984, *Atmos. Environ.*, *19*, 2025-2031, 1985.
- Shindell, D.T., R.L. Miller, G.A. Smith, and L. Pandolfo, Simulation of recent northern winter climate trends by greenhouse-gas forcing, *Nature*, *399*, 452-455, 1999.
- Shine, K.P., and P.M. de F. Forster, The effect of human activity on radiative forcing of climate change: a review of recent developments, *Global Planetary Change*, *20*, 205-225, 1999.
- Sirois, A., and L.A. Barrie, Arctic lower tropospheric trends and composition at Alert, Canada: 1980-1995, *J. Geophys. Res.*, *104*, 11,599-11,618, 1999.
- Sturges, W.T., *Pollution of the Arctic atmosphere*, 334pp., Elsevier science publishing, New-York, 1991.
- Tegen, I., and D. Rind, Influence of the latitudinal temperature on soil dust concentration and deposition in Greenland, *J. Geophys. Res.*, *105*, 7199-7212, 2000.
- Teinila, K., V.-M. Kerminen, and R. Hillamo, A study of size-segregated chemistry in the Antarctic atmosphere, *J. Geophys. Res.*, *105*, 3893-3904, 2000.
- Tuovinen, J.-P., T. Laurila, H. Lattila, A. Ryaboshapko, P. Brukhanov, and S. Korolev, Impact of the sulphur dioxide sources in the Kola peninsula on air quality in the northernmost Europe, *Atmos. Environ.*, *32*, 1605-1613, 1993.
- Valaoras, G., J.J. Huntzicker, and W.H. White, On the contribution of motor vehicles to the Athenian "nephos": an application of factor signature, *Atmos. Environ.*, *22*, 965-971, 1988.
- Valkama, I., and J. Rossi, Description of the model TRADOS, in *evaluation of long-range atmospheric transport models using environmental radioactivity data from the Chernobyl accident: The ATMES report*, W. Klug, G. Graziani, G. Grippa, D. Pierce, and C. Tassone, pp. 171-182, Elsevier, New York, 1992.
- Van Dorland, R., F.J. Dentener, and J. Lelieveld, Radiative forcing due to tropospheric ozone and sulfate aerosols, *J. Geophys. Res.*, *102*, 28,079-28,100, 1997.
- Virkkula, A., M. Makinen, R. Hillamo, and A. Stohl, Atmospheric aerosol in the Finnish Arctic: particle number concentrations, chemical characteristics, and source analysis, *Water, Air and Soil Pollution*, *85*, 1997-2002, 1995.
- Virkkula, A., Performance of a differential optical absorption spectrometer for surface O₃ measurements in the Finnish Arctic, *Atmos. Environ.*, *31*, 545-555, 1997.
- Virkkula, A., R.E. Hillamo, V.-M. Kerminen, and A. Stohl, The influence of Kola peninsula, continental European and marine sources on the number concentrations and scattering coefficients of the atmospheric aerosol in Finnish Lapland, *Boreal Envir. Res.*, *2*, 317-336, 1997.
- Virkkula, A., M. Aurela, R.E. Hillamo, T. Makela, T. Pakkanen, V.-M. Kerminen, W. Maenhaut, F. François, and J. Cafmeyer, Chemical composition of atmospheric aerosol in the European sub-Arctic: contribution of the Kola peninsula smelter areas, central Europe and the Arctic sea, *J. Geophys. Res.*, *104*, 23,681-23,696, 1999.

- Wagenbach, D., F. Ducroz, R. Mulvaney, L. Keck, A. Minikin, M. Legrand, J.S. Hall, and W. Wolff, Sea-salt in coastal Antarctic regions, *J. Geophys. Res.*, *103*, 10,961-10,974, 1998.
- Whitehead, D.C., and D.R. Lockyer, Decomposing grass herbage as a source of ammonia in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, *23*, 1867-1869, 1989.
- Wolf, M.E., and G.M. Hidy, Aerosols and climate: anthropogenic emissions and trends for 50 years, *J. Geophys. Res.*, *102*, 11,113-11,121, 1997.
- Wolff, G.T., M.S. Ruthkovsky, D.P. Stroup, and P.E. Korsog, A characterization of the principal PM-10 species in Claremont (summer) and Long-Beach (fall) during SCAQS, *Atmos. Environ.*, *25A*, 2173-2186, 1991.

II.2.2. Principaux résultats

Des échantillons d'aérosols ont été collectés durant deux ans (Septembre 97 – Juin 99) en Laponie finlandaise sur une base de deux jours à l'aide d'impacteurs virtuels deux étages. Les analyses ont été effectuées en utilisant la chromatographie ionique pour les anions et les cations majeurs ainsi que pour une série d'acides organiques. En parallèle, les aérosols étaient échantillonnés sur une base de 4 jours et analysés afin de déterminer les concentrations de carbone organique (OC) et suie (BC). Le suivi de deux ans permet de tracer des profils chimiques selon le type de masse d'air et selon la saison.

La masse totale de l'aérosol, calculée en ajoutant les concentrations des espèces ioniques et de la matière carbonée, est de l'ordre de $3 \mu\text{g m}^{-3}$ et ne semble varier significativement, en moyenne, ni en fonction de la saison ni en fonction de l'origine de la masse d'air. Les composantes majeures de l'aérosol sont le sulfate non marin, les sels de mer, et le carbone organique et comptent, à eux trois, pour environ 80 % de la masse totale de l'aérosol. La part crustale de l'aérosol semble la plupart du temps négligeable. Le carbone suie, le MSA, le nitrate et l'ammonium ne comptent que pour quelques pour cents de la masse dans la majorité des échantillons.

Le nss- sulfate présente un maximum à la fin de l'hiver et au printemps. On peut le relier à « l'Arctic Haze » et à la pollution des espèces d'origine anthropogénique dans les régions polaires. Ce maximum est associé à des augmentations de concentrations du carbone suie, de l'ammonium et du potassium non marin. Durant cette période, l'aérosol, dans son ensemble, est principalement acide. L'augmentation des concentrations du carbone organique au printemps est liée à une photochimie plus intense après le lever de soleil.

Le profil chimique de l'aérosol durant l'été est assez différent avec une forte baisse de la fraction anthropogénique et une recrudescence des épisodes marins. La principale caractéristique durant cette saison est une très forte augmentation de la part du carbone organique qui devient la composante majoritaire de l'aérosol. Cette augmentation est très probablement liée aux émissions des sources biogéniques locales et régionales ainsi qu'à une photochimie plus intense.

Ces caractéristiques sont assez similaires à celles des aérosols mesurés sur d'autres sites arctiques comme Alert, Ny Alesund ou Summit. La composition de l'aérosol arctique est généralement dominée par les concentrations en sulfate et suit des cycles saisonniers en ce qui concerne le sulfate et les espèces d'origine anthropogénique. Les contributions du nitrate au bilan de masse sont toujours faibles. Cependant, l'aérosol à Sevetijärvi est assez spécifique de l'Europe continentale puisque (1) il subit un impact moindre de « l'Arctic Haze » que les

autres sites arctiques au niveau de la mer, (2) les événements marins y sont moins importants en hiver et (3) les sources biogéniques y sont plus développées. La faible contribution des espèces crustales indique de plus une quasi-absence du transport depuis les déserts de la région eurasiennne, contrairement à ce qui a été mis en évidence par exemple à Alert, Nord ou Summit.

La série temporelle indique une grande variabilité dans les profils chimiques sur des échelles de temps courtes, que l'on peut relier à des changements dans l'origine des masses d'air. Une classification basée sur les rétrotrajectographies des masses d'air a permis la définition de profils chimiques types pour les masses d'air continentales, marines ou mixtes. Ces profils montrent que, même durant les événements marins purs, l'aérosol comprend encore 10 % de sulfate non marin associé avec une fraction non négligeable de carbone suie. Les profils, dans les cas continentaux, sont largement dominés par le sulfate non marin avec de fortes augmentations des fractions d'ammonium et de carbone suie.

Cette série de mesures avec des impacteurs virtuels permettait de plus d'obtenir la répartition des concentrations selon deux classes de taille. Durant la première année du programme (Septembre 1997 – Août 1998), le diamètre de coupure était fixé à 2.5 μm alors qu'il a été ramené à 1 μm durant la deuxième année de prélèvements (Août 1998 – Juin 1999). Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser principalement à cette deuxième année de prélèvements, la coupure à 1 μm étant plus significative pour les processus de formation des aérosols (coupure franche à 1 μm entre les composés « primaires » et « secondaires », détaillée dans le chapitre III).

II.3. Suivi annuel de l'aérosol submicronique et supermicronique

Le chapitre III présentera les résultats des mesures détaillées des concentrations des espèces ioniques selon des distributions en taille (prélèvements par impacteurs multi étages). Ces prélèvements n'ont été maintenus que lors des périodes de mesures intensives (cf chapitre I). S'ils n'autorisent pas une approche aussi détaillée des processus physico-chimiques intéressant les aérosols, les résultats présentés dans cette section II.3. permettent une vision plus généraliste avec des prélèvements sur un cycle annuel. On retiendra que les discussions sur les processus de formation et de transformation (et la bibliographie associée) seront présentées au chapitre III.

II.3.1. Répartitions moyennes annuelles entre fractions sub- et super- microniques

II.3.1.1. Les espèces inorganiques

Le tableau II- 3 présente, pour les espèces ioniques majoritaires composant l'aérosol, la répartition moyenne entre fractions sub- et super- microniques sur la deuxième année du programme. Le calcul de la fraction submicronique a été effectué en prenant en compte les seuls échantillons pour lesquels les concentrations des deux étages sont supérieures à la limite de détection (cf article 1 dans ce chapitre). Pour chaque espèce, la limite de détection de chaque fraction a été divisée par deux par rapport à celle de la table AI- 1 (article 1) qui correspondait à la limite de détection de l'aérosol total.

Espèce	n	R _m	s	Min	Max
Nss SO ₄ ²⁻	133	90.5	5.9	69.6	99.6
MSA	90	87.2	7.6	54.0	99.4
NH ₄ ⁺	103	86.4	7.6	61.5	97.7
NO ₂ ⁻	60	74.7	16.1	28.0	94.2
K ⁺	141	54.1	25.9	8.7	93.4
Na ⁺	149	28.1	19.6	4.1	82.4
Ca ²⁺	132	25.2	13.9	5.9	75.1
Mg ²⁺	150	23.0	17.1	3.2	80.7
NO ₃ ⁻	108	20.5	13.8	2.8	68.9
Cl ⁻	134	12.7	14.8	0.5	83.7

Tableau II- 3 : Moyenne arithmétique de la fraction massique submicronique pour chaque espèce inorganique majeure durant la 2^{ème} année de prélèvement (R_m). n est le nombre d'échantillons pris en compte, s est l'écart type arithmétique, Min et Max sont les minima et maxima des valeurs de R.

Classiquement, les espèces primaires (sodium, chlore, magnésium, calcium) sont principalement présentes dans la fraction supermicronique. De même, les espèces majoritairement issues de transformations (comme le sulfate non marin, le MSA, l'ammonium ou encore le nitrite) sont principalement, voire quasi-exclusivement, dans des classes de taille submicroniques. Le potassium, qui peut avoir une source anthropogénique *via* des combustions, est plus partagé entre les deux fractions. Le nitrate, formé par des réactions des

NO_y (dont l'acide nitrique) notamment à la surface des aérosols marins et crustaux (cf chapitre III), est principalement porté par des particules supermicroniques.

Ces distributions sont relativement stables pour le nss- sulfate, l'ammonium et le MSA, avec des écarts types réduits et une gamme entre minima et maxima assez peu étendue et toujours majoritairement submicronique. On peut par contre remarquer que ces répartitions sont plus variables pour les autres espèces, comme en attestent les écarts types et les gammes des minima et maxima. Ainsi, le sodium, le chlore, le nitrate, le potassium, le magnésium, le calcium et le nitrite peuvent apparemment avoir des répartitions radicalement opposées, essentiellement submicroniques ou essentiellement supermicroniques.

Ces résultats pour le sulfate, l'ammonium et le MSA sont en très bon accord avec ceux obtenus lors des campagnes intensives à l'aide d'impacteurs 12 étages (cf article 2, chapitre III). Ces deux approches semblent, en revanche, en contradiction apparente en ce qui concerne les autres espèces, avec des fractions submicroniques importantes sur ce suivi annuel. On peut tenter de rapprocher les conclusions de ces deux études en regardant plus en détails les facteurs mis en jeu dans ces répartitions granulométriques. La figure II- 2 présente les évolutions des fractions fines de différentes espèces inorganiques en fonction des concentrations totales, avec une distinction en fonction des masses d'air dans lesquelles ont été classifiés les échantillons.

On peut tout d'abord remarquer que les échantillons pour lesquels la valeur du R pour le nss- sulfate est inférieure à 80 % présentent essentiellement des concentrations faibles (inférieures à $1 \mu\text{g m}^{-3}$). Il en est de même pour l'ammonium et le MSA. Ces échantillons sont issus aussi bien de masses d'air marines que continentales. *A contrario*, et en accord avec des processus de production majoritairement en phase liquide après activation des aérosols (chapitre III), les échantillons présentant des fortes concentrations possèdent une fraction submicronique très dominante. Ils sont bien sûr d'origine continentale pour le nss- sulfate et l'ammonium, marine ou mixte pour le MSA. Ces résultats sont donc en accord avec les études par impacteurs (chapitre III).

La figure II- 2 (page suivante) indique par contre que les échantillons possédant une fraction submicronique importante pour les espèces marines (sodium, chlore, magnésium, ainsi que calcium) sont (sauf exception) très faiblement concentrés et très majoritairement d'origine continentale. Si l'on peut très certainement invoquer des incertitudes élevées associées à ces concentrations très basses (particulièrement pour le chlore), la présence d'un mode submicronique réel lié à des sources d'émission continentales (entre autres des combustions) ne peut être exclue. A l'inverse, on peut noter que, pour ces trois espèces (ainsi

que pour le calcium), les fortes concentrations (rencontrées exclusivement pour des échantillons marins ou mixtes) sont toujours associées à une fraction submicronique inférieure à 15 %. Ces constatations sont plus en accord avec les études présentées au chapitre III.

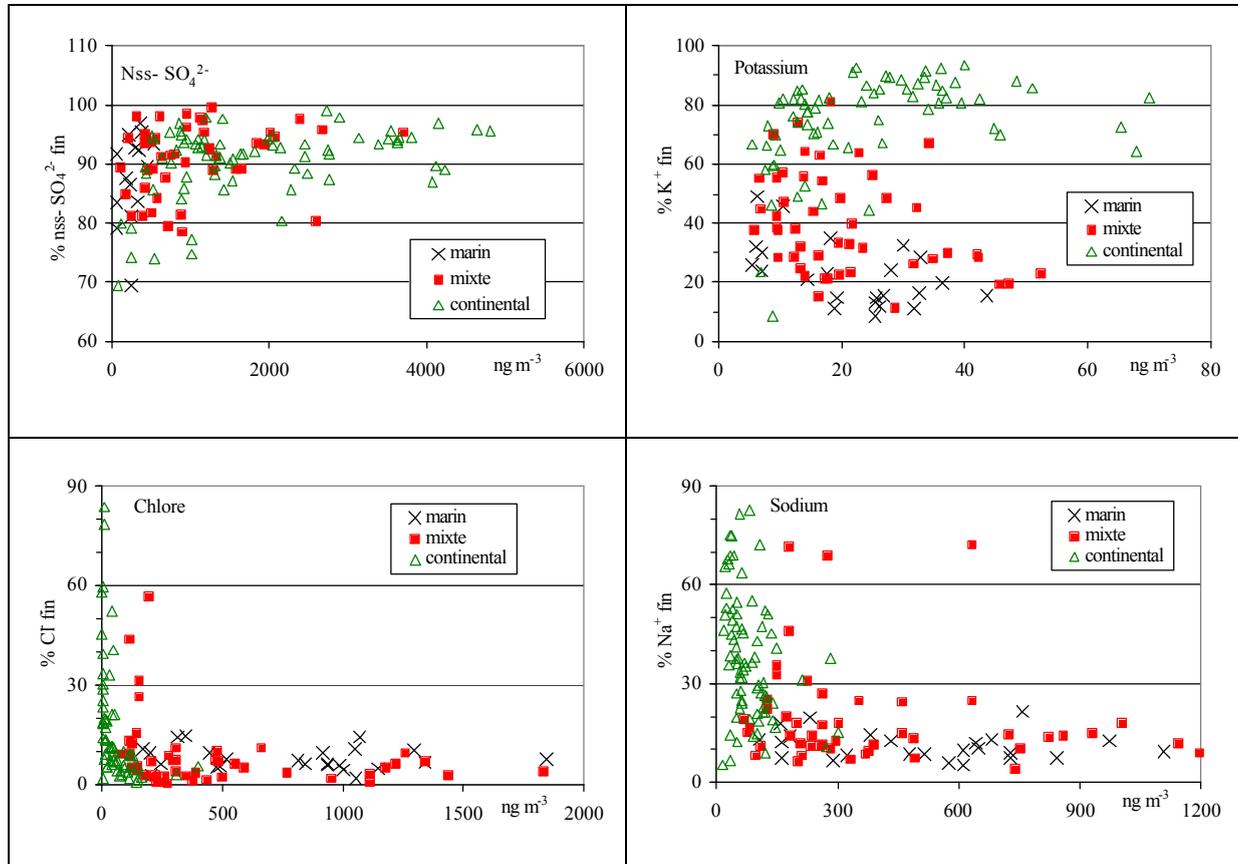


Figure II- 2 : Fractions submicroniques du nss- sulfate, du potassium, du chlore et du sodium en fonction de leurs concentrations respectives, suivant le type de masse d'air.

Le potassium représente un cas plus spécifique. La figure II- 2 met clairement en évidence des populations très différentes entre les cas marins (faibles proportions submicroniques, 22 % en moyenne) et continentaux (fortes proportions submicroniques, 75 % en moyenne). Ce résultat est en accord avec une influence marquée des sources de combustion dans les cas continentaux mis en avant précédemment (chapitre II). On notera que la majorité des cas mixtes se placent bien dans un domaine intermédiaire (moyenne des contributions submicroniques à 40 %).

Le nitrate représente lui aussi un cas particulier. On peut voir (figure II- 3, graphe de gauche) que sa répartition est moins tranchée que celles des espèces d'origine marine ou que celle du nss- sulfate. Les échantillons marins montrent des concentrations de nitrate en moyenne légèrement plus faibles que celles rencontrées pour les autres secteurs (en accord

avec les résultats présentés dans la section II.2.1), mais leur répartition massique peut varier dans une large gamme. Il en est de même pour les autres types d'échantillons, mais avec une gamme de concentrations plus étendue. La figure II- 3 (graphe de droite) indique qu'en définitive, un facteur influençant très fortement cette répartition entre les deux classes de taille est l'acidité des particules fines. Sauf exception, la fraction fine reste faible dès que l'acidité s'accroît. Ce résultat sera détaillé dans la section IV.2.6., avec la modélisation thermodynamique des échanges entre phases gaz et aérosol.

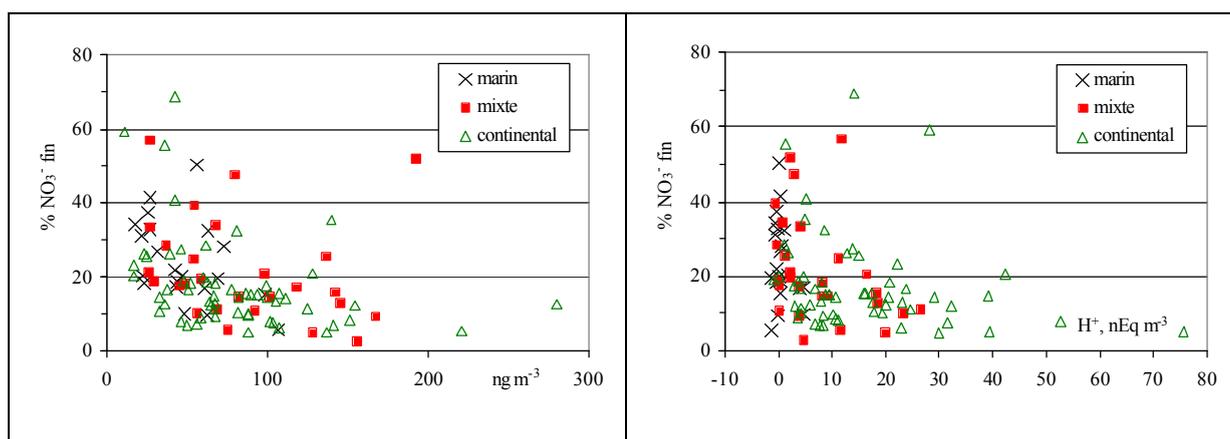


Figure II- 3 : *A gauche, fraction submicronique du nitrate en fonction de la concentration totale, suivant le type de masse d'air. A droite, fraction submicronique du nitrate en fonction de l'acidité dans cette fraction, suivant le type de masse d'air.*

II.3.1.2. les acides organiques

On peut faire le même traitement que celui réalisé pour les espèces majeures pour les acides organiques mesurés lors du programme. Les statistiques moyennes sont présentées dans le tableau II- 4, et les variations des fractions massiques en fonction des concentrations totales sont présentées pour le glutarate et l'oxalate sur la figure II- 4.

Ces résultats nous permettent de confirmer les observations qui seront détaillées dans l'article 2 (chapitre III). En effet, la majorité de la masse des acides organiques est localisée dans la fraction fine (tableau II- 4), avec une tendance cependant moins marquée que pour le nss- sulfate par exemple. De même, comme pour les espèces inorganiques, les rapports sont très variables.

Espèce	n	R _m	s	Min	Max
Malate	92	79.9	17.5	19.9	99.1
Glyoxylate	67	77.0	12.6	43.0	97.0
Glutarate	130	71.1	17.2	16.4	98.6
Oxalate	82	68.4	17.4	14.2	96.4
Succinate	85	59.7	18.7	12.3	92.8
Malonate	57	44.4	21.6	5.6	90.1

Tableau II- 4 : Moyennes arithmétiques des fractions massiques submicroniques pour les acides organiques mesurés durant la 2^{ème} année de prélèvement (R_m). n est le nombre d'échantillons pris en compte, s est l'écart type arithmétique, Min et Max sont les minima et maxima des valeurs de R.

La figure II- 4 montre que les échantillons dont la masse des acides est principalement dans la fraction supermicronique correspondent à des échantillons pour lesquels leurs concentrations totales sont basses et donc sujettes à de larges erreurs. De plus, les échantillons marins présentent tous des concentrations faibles. Des résultats similaires sont obtenus pour tous les autres acides carboxyliques.

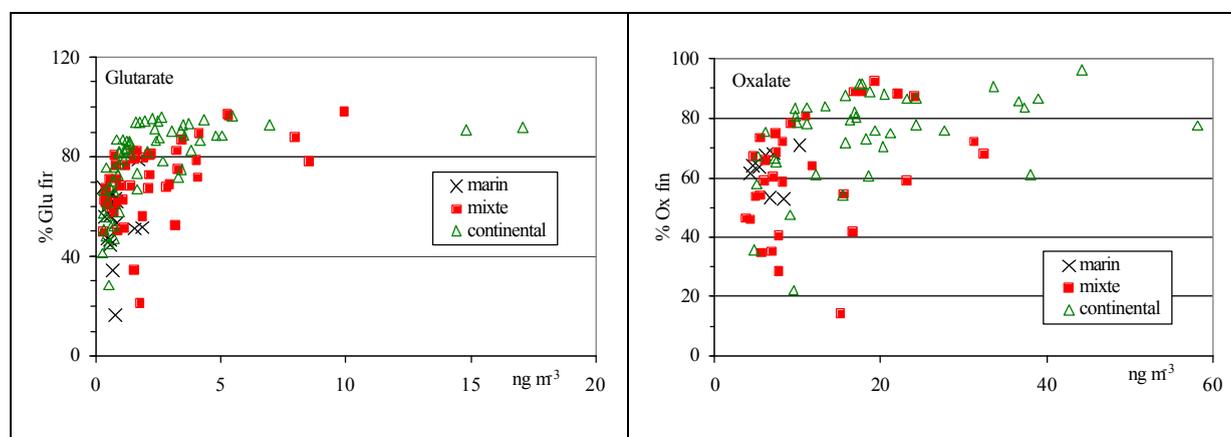


Figure II- 4 : Fractions submicroniques du glutarate et de l'oxalate en fonction de leurs concentrations respectives, suivant le type de masse d'air.

Le tableau II- 4 et la figure II- 4 mettent cependant en avant des comportements légèrement différenciés selon ces acides. Ainsi, les tendances sont très similaires pour le glutarate, le succinate, le malate et le glyoxylate, avec des fortes concentrations essentiellement liées à une fraction submicronique très marquée. L'oxalate, et surtout le malonate (c'est-à-dire les acides dicarboxyliques saturés les plus courts) peuvent en revanche

associer concentrations élevées et fraction supermicronique non négligeable. Ces différences témoignent sans doute de processus de formation différents selon ces espèces (chapitre III).

II.3.2. L'évolution mensuelle des répartitions en taille

Après l'approche moyennée des paragraphes précédents qui montrait l'influence de plusieurs facteurs (sources, concentration, acidité) sur la répartition massique, nous allons tenter d'étudier dans cette partie comment l'influence des ces différents facteurs se reflète dans les cycles saisonniers des répartitions. Naturellement, nous sommes conscients que seuls des prélèvements sur des durées plus longues nous permettraient de discuter réellement de tels cycles. La première série à laquelle nous allons nous intéresser comprend les espèces dont la distribution en taille est liée à celle du sulfate non marin.

II.3.2.1. Les espèces majoritairement submicroniques

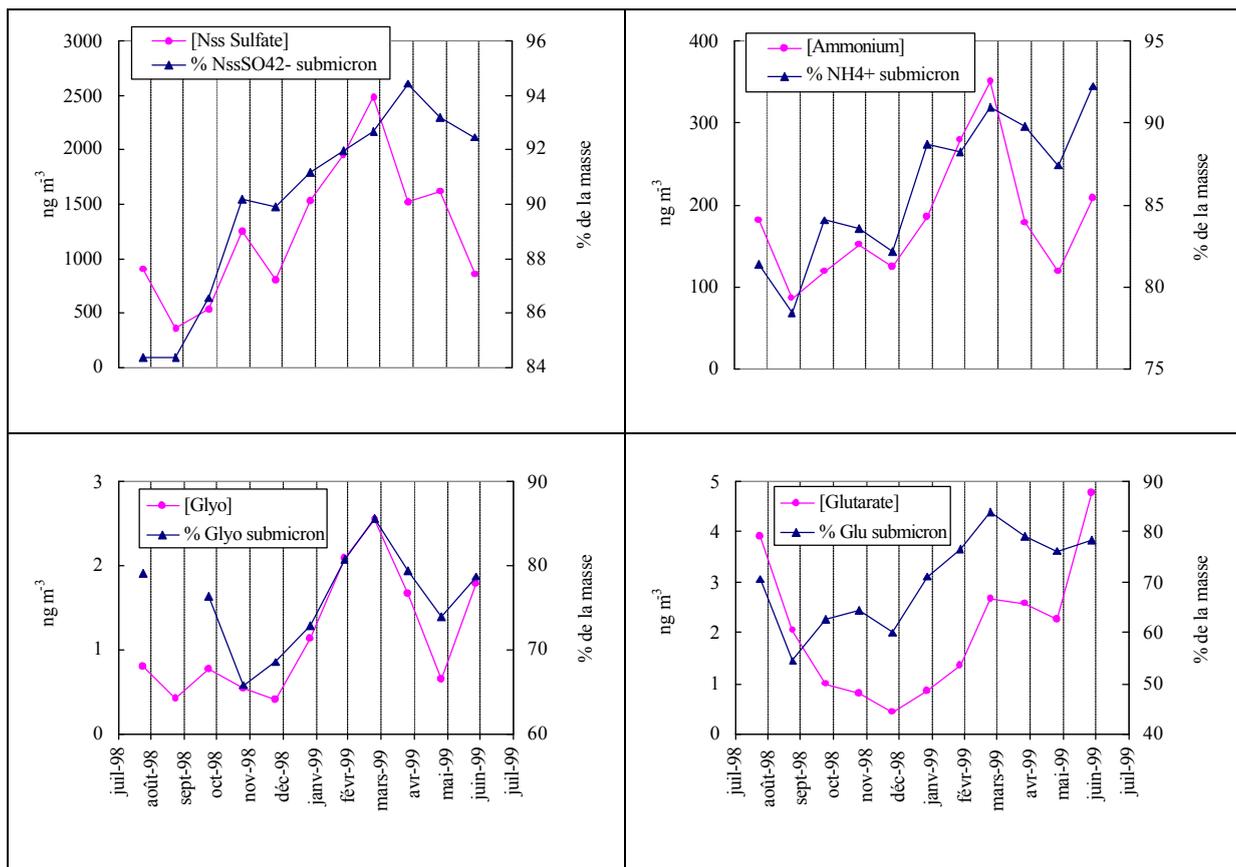


Figure II- 5 : Concentrations atmosphériques et répartitions massiques moyennes mensuelles pour le nss- sulfate, l'ammonium, le glyoxylate et le glutarate.

La figure II- 5 présente l'évolution des moyennes mensuelles des fractions submicroniques entre Août 1998 et Juin 1999 pour le nss- sulfate, l'ammonium, le glutarate et le glyoxylate. Pour mémoire, nous avons ajouté sur ces graphes les concentrations mensuelles de ces espèces pour cette année de prélèvements (cf article 1 dans ce chapitre).

Cette figure reflète le rôle prépondérant des concentrations sur la répartition en taille. On retrouve en moyenne un bon accord entre des concentrations élevées et des fractions submicroniques dominantes. On note cependant quelques disparités indiquant que la concentration n'est pas le seul facteur en jeu. Ainsi, le nss- sulfate et l'ammonium restent très majoritairement dans la fraction submicronique en Avril, Mai et Juin, alors que les concentrations décroissent fortement. Cette observation est peut-être à mettre en rapport avec un transport plus méridional à cette période (cf chapitre I), amenant un aérosol plus transformé lors de transport longue distance. Les courbes présentées pour les deux acides organiques permettent la même constatation : les variations de concentrations ne permettent pas de rendre compte à elles seules des répartitions granulométriques.

On retiendra que les distributions pour les autres espèces organiques suivent *grosso modo* celles du glutarate avec une répartition dans la fraction submicronique minimale à l'automne, allant en augmentant durant l'année pour être presque exclusivement dans cette fraction au début de l'été.

II.3.2.2. Les autres espèces

La figure II- 6 représente les répartitions en taille pour deux espèces marines (sodium et chlore). Comme pour les espèces discutées ci-dessus, les distributions en taille pour le sodium (ainsi que pour le magnésium et le calcium, non présentés) dépendent très fortement des concentrations, en accord avec les observations du paragraphe précédent. On voit en revanche que la variation de la fraction supermicronique du chlore est quant à elle largement découplée de ces variations de concentrations et que cette fraction demeure largement majoritaire en hiver (avec des concentrations plus faibles). Le rôle de l'acidité de l'aérosol submicronique est ainsi clairement mis en évidence (cf paragraphe suivant). On note que la fraction submicronique la plus importante (en Juin 99) est associée à la balance ionique submicronique moyenne la moins acide (cf figure II- 8).

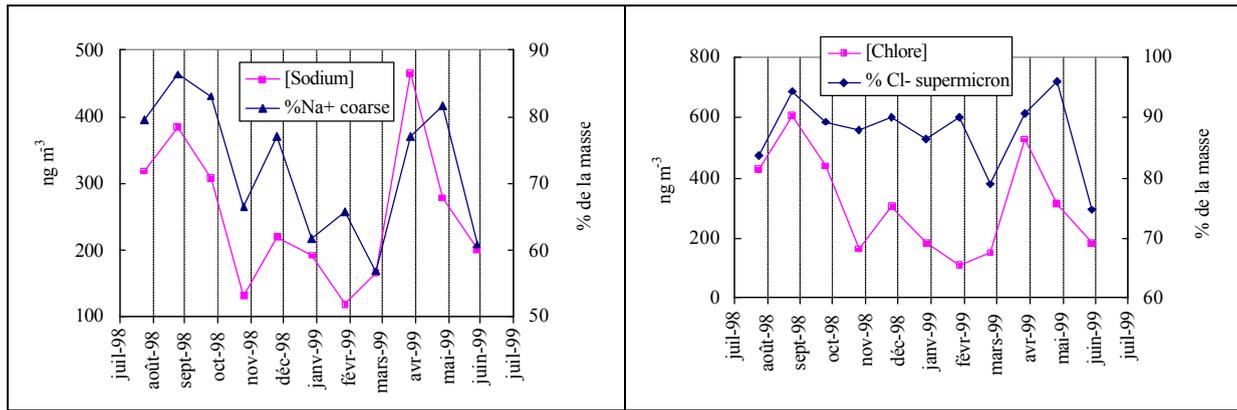


Figure II- 6 : Concentrations atmosphériques et répartitions massiques moyennes mensuelles pour le sodium et le chlore.

Les concentrations en sodium dépendant en premier lieu de l'origine des masses d'air (cf section II.2.1), nous pouvons donc aussi bien relier sa répartition granulométrique à la proportion de masses d'air marines (figure II- 7). Cette même figure présente de plus la répartition en taille du potassium en fonction du pourcentage de masses d'air continentales.

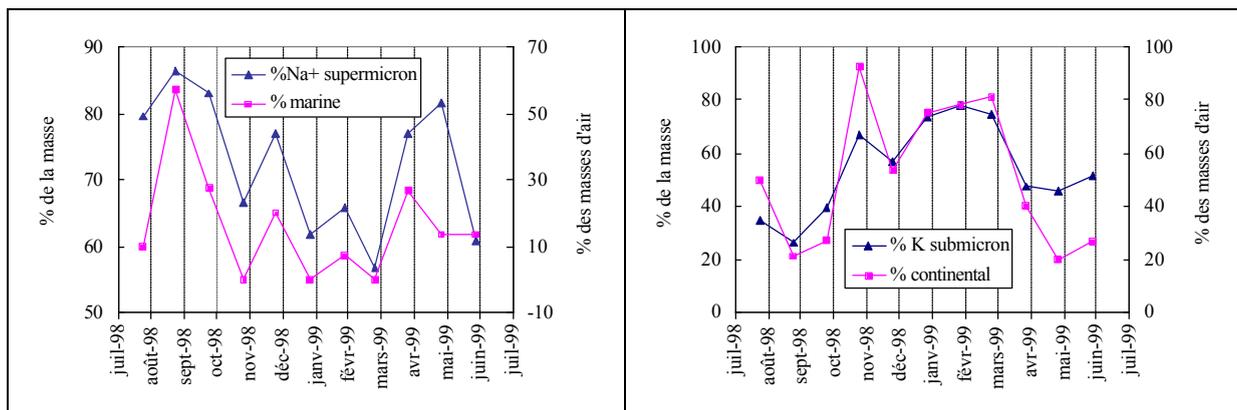


Figure II- 7 : Pourcentages des différentes masses d'air et répartitions massiques moyennes mensuelles pour le sodium et le potassium.

On constate que l'accord entre les deux séries est très bon pour le sodium, soulignant les interdépendances des 3 critères (type de masse d'air, concentration, répartition massique). Cette même figure met en évidence le lien étroit entre la répartition granulométrique et le type de masse d'air pour le potassium, déjà souligné dans le paragraphe précédent : la prédominance de la fraction submicronique pour les masses d'air continentales indique une composante liée aux sources de combustion pour cette espèce.

Nous avons vu que le nitrate possédait un comportement particulier, avec une dépendance à l'acidité des aérosols. La figure II- 8 présente les moyennes mensuelles des balances ioniques (en nEq m^{-3} de H^+) dans les fractions submicronique et supermicronique.

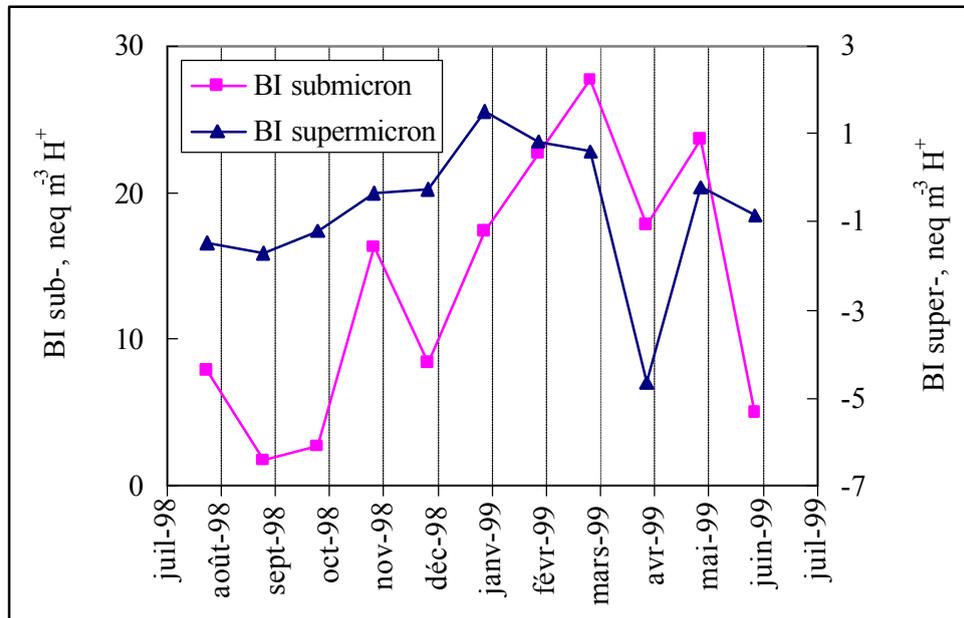


Figure II- 8 : Moyennes mensuelles des balances ioniques (BI) dans les deux fractions. Sub- et super- font référence aux balances sub- et super- microniques.

On note tout d'abord que la fraction submicronique est toujours acide (voire très acide au printemps), alors que la fraction supermicronique est, en règle générale, proche de la neutralité et quelquefois assez significativement alcaline. Les comportements de ces deux fractions sont eux aussi très différenciés, avec des variations marquées dans la fraction submicronique, qui sont de plus faibles amplitudes dans la fraction supermicronique. Le grand nombre d'épisodes marins au cours du mois d'Avril produit cependant des variations conjointes pour les deux fractions. Nous pouvons mentionner que le calcul des balances ioniques doit cependant être considéré avec précaution. En effet, les carbonates ne sont pas pris en compte. Leur contribution est certainement faible pour la fraction submicronique, mais peut être plus significative dans la fraction supermicronique. Cette remarque tendrait à renforcer les écarts d'acidité constatés entre les deux fractions.

La figure II- 9 présente la balance ionique dans la fraction submicronique et les distributions en taille du nitrate.

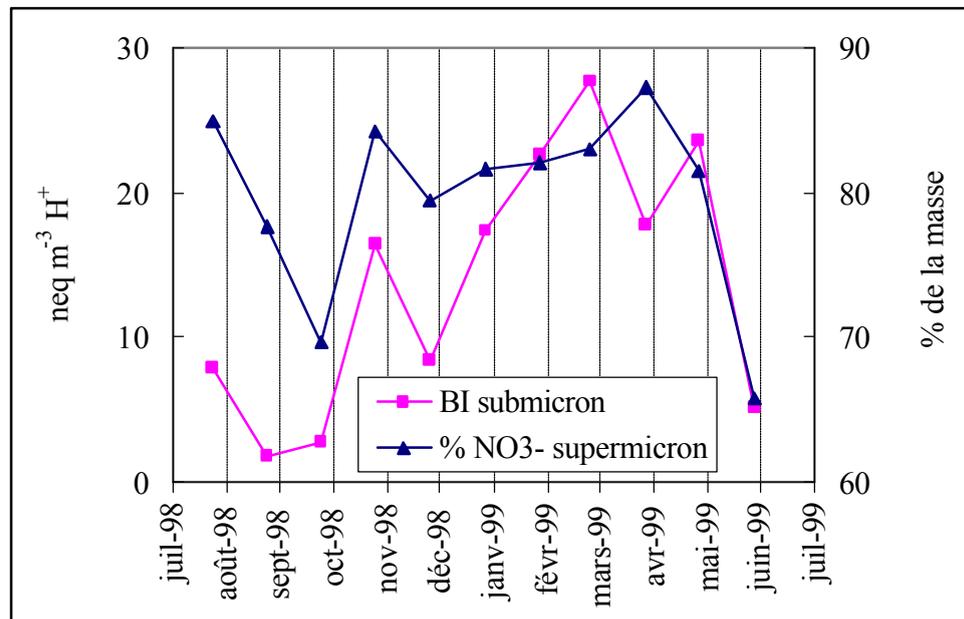


Figure II- 9 : Proportion de nitrate dans la fraction supermicronique en fonction de la balance ionique dans la fraction submicronique.

De toute évidence, au regard de la figure II- 9, l'acidité de l'aérosol submicronique n'est pas le facteur régissant exclusivement la distribution en taille de cette espèce. En effet, si les deux séries montrent bien des covariations sur certaines périodes, celles-ci sont particulièrement découplées pendant la période hivernale (Janvier – Avril). Intuitivement, de nombreux autres facteurs rentrent en jeu dans cette répartition, entre autre la disponibilité de surface de réaction alcaline dans la fraction supermicronique, qui peut constituer un facteur limitant les échanges avec la phase gazeuse (cf chapitre IV). Cependant, en première approche et au regard des erreurs qui peuvent être commises sur le calcul de la balance ionique, l'acidité semble être un facteur important dans la distribution en taille du nitrate.

A ce stade, les suivis continus des fractions sub- et super- microniques des composantes de l'aérosol mettent en avant que le nss- sulfate, l'ammonium, le MSA et les acides organiques (excepté l'oxalate et le malonate) se situent principalement dans la fraction inférieure à $1 \mu\text{m}$ et que, plus ces espèces sont concentrées (masses d'air continentales pour le nss- sulfate, l'ammonium et les acides organiques et plutôt marines pour le MSA), plus la part de la fraction submicronique est importante. Cette répartition en taille suggère, pour ces

espèces, des phénomènes de production similaires à ceux du nss- sulfate. Les espèces marines (sodium, chlore, magnésium, ainsi que le calcium) sont quant à elles principalement dans la fraction supérieure à 1 μm . De la même manière, leur proportion dans la fraction supermicronique augmente, tout comme les concentrations, pour des masses d'air présentant des caractéristiques marines. Le potassium présente un comportement différent, avec deux types de sources distinctes (anthropogénique et marine). En effet, ses concentrations augmentent lorsque la masse d'air arrivant sur le site présente des caractéristiques marines ou continentales marquées. Dans le premier cas, la part de la fraction supermicronique devient prépondérante alors que dans le deuxième cas, la part de la fraction submicronique est majoritaire. La répartition massique du nitrate est, elle, en partie liée à l'acidité de la fraction submicronique.

Dans l'article 1, nous nous sommes intéressés à la chimie en fonction des différentes saisons et selon la provenance des masses d'air, sans détailler l'impact des émissions de Kola. Nous allons aborder ce point plus en détail dans la partie suivante.

II.4. Les épisodes de Kola

La proximité de la péninsule de Kola (qui constituait initialement le point fort de l'établissement de la station à Sevetijärvi) nous permet d'étudier plus en détail les caractéristiques des aérosols lors des forts épisodes de pollution qu'elle génère. Dans la partie suivante, nous avons donc choisi quelques épisodes particuliers sur cette seconde année du programme, essentiellement ceux pour lesquels la concentration en dioxyde de soufre (mesurée par DOAS) dépassait $20 \mu\text{g m}^{-3}$ sur la période de 48 heures correspondant à un prélèvement par impacteur virtuel. Nous avons ainsi retenu 6 événements particuliers sur cette année du programme, qui se sont produits essentiellement en hiver. Certaines des caractéristiques de ces épisodes sont regroupées dans les tableaux II- 5, II- 6 et II- 7.

La moyenne de SO_x dans la phase gazeuse oscille entre 60 et 80 % au long de l'année (figure IV- 4) et s'établit à 84 % sur cette période hivernale (tableau II- 5), alors que les valeurs calculées lors des épisodes de Kola oscillent autour de 95 %, ne laissant aucun doute quant à la proximité de la source anthropogénique pour les masses d'air concernées.

Date moyenne	SO ₂	nss SO ₄ ²⁻	SO _x g	Balance sub-	Balance sup-
20/01/99 18:40	20.4	1.5	95.4	20.1	3.5
23/01/99 18:20	28.6	1.5	96.6	20.6	3.0
03/03/99 16:25	52.4	4.1	95.0	55.6	5.2
05/03/99 14:02	24.8	3.6	91.2	52.7	3.4
11/03/99 12:54	53.8	3.8	95.5	42.2	2.2
16/04/99 12:40	32.7	2.5	95.2	31.4	0.6
Hiver	7.9 (5.5)	1.8 (1.3)	83.9 (20.3)	21.3 (18.5)	-0.4 (3.8)

Tableau II- 5 : Caractéristiques des 6 épisodes de Kola choisis. Les concentrations en SO₂ et nss- SO₄²⁻ sont données en $\mu\text{g m}^{-3}$; SO_x g est la proportion de SO_x dans la phase gazeuse (rapports molaires). Sub- et sup- font référence aux balances ioniques (en neq m^{-3} de H⁺) respectivement dans les fractions submicronique et supermicronique. La ligne « Hiver » présente les moyennes arithmétiques hivernales (Janvier 99 à Avril 99) des différents paramètres hors des épisodes de Kola, avec les écarts types associés.

Malgré cette prépondérance de la phase gazeuse des espèces soufrées, les concentrations moyennes de nss- sulfate sont en général largement supérieures à la moyenne annuelle de $1.14 \mu\text{g m}^{-3}$ (article 1) et à la moyenne hivernale, ce qui indique soit des émissions directes, soit des processus de conversion déjà actifs sur la période de transit. Les seules exceptions (fin janvier 1998) concernent des épisodes de transport plus rapides (comme en attestent les vitesses moyennes du vent supérieures à la moyenne mensuelle) durant une période de nuit totale. L'aérosol est très acide dans la fraction submicronique alors qu'il est proche de la neutralité dans la fraction supermicronique. Cette balance ionique de la fraction supermicronique est cependant plus acide que la moyenne hivernale, ce qui semble attester que des processus de conversion prennent aussi place dans cette classe de taille. La droite de régression obtenue entre la balance ionique dans la fraction submicronique (BIF) et le nss-sulfate indique que cette acidité est essentiellement liée au nss- sulfate :

$$\text{BIF} = 1.40 * \text{nss- sulfate} + 2.74 \quad (\text{en } \mu\text{Eq m}^{-3} ; r^2 = 0.91 \text{ pour les six échantillons})$$

II.4.1. Les espèces inorganiques

Le tableau II- 6 regroupe les concentrations totales moyennes et la répartition massique des différentes espèces ioniques inorganiques entre les deux fractions

granulométriques, ainsi que les écarts types associés à ces moyennes. Nous avons rajouté dans le tableau II- 6 les valeurs des concentrations moyennes hivernales pour comparaison. Les concentrations de fluor sont en moyenne plus élevées que sur l'ensemble de l'année, ce qui permet l'établissement des statistiques. Les concentrations de carbone suie (BC) ont été calculées à partir des filtres collectés sur des pas de temps de 4 jours.

Le tableau II- 6 indique que lors de ces épisodes, seules les concentrations du nss-sulfate et du carbone suie sont significativement différentes des moyennes hivernales. Une moyenne du BC sur des prélèvements de 4 jours ne peut cependant mettre en avant l'intensité des émissions de cette zone. Si l'on s'intéresse aux données de l'aethalomètre dont les durées d'échantillonnages sont considérablement plus courtes (voir chapitres I et V), la moyenne des concentrations de Kola est environ 5 fois supérieure à la moyenne des concentrations de bruit de fond entre Janvier et Avril 99. Les concentrations en nitrate, ammonium et calcium sont légèrement supérieures, mais restent dans la variabilité hivernale moyenne. Pour les espèces qui sont majoritairement d'origine marine (sodium, chlore, magnésium), les concentrations sont plutôt plus faibles que la moyenne hivernale. Les facteurs d'enrichissement moyens (par rapport au sodium) indiquent une perte en chlore importante ($FE = 0.21$), une origine essentiellement marine pour le magnésium ($FE = 1.01$), mais des enrichissements significatifs pour le calcium ($FE = 4.2$) et le potassium ($FE = 6.9$). Le nitrite (non montré dans le tableau II- 6) ne semble pas subir d'influence puisqu'il est, en moyenne (1.3 ng m^{-3}) plus bas que la moyenne hivernale (1.8 ng m^{-3}).

Espèces	nss-SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Na ⁺	Cl ⁻	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	BC
Concentrations	2876 (1157)	291 (165)	110 (90)	107 (66)	40 (40)	26 (12)	13 (7)	17 (7)	1.9 (1.4)	425 (173)
FS	91.5 (2.8)	91.6 (2.1)	13.4 (6.0)	43.9 (8.7)	11.0 (5.4)	82.1 (9.6)	34.3 (11.6)	26.9 (11.6)	48.0 (15.8)	nd
Hiver	1787 (1300)	252 (183)	81 (50)	236 (267)	248 (369)	26 (12)	34 (49)	15 (11)	1.3 (1.7)	243 (178)

Tableau II- 6 : Concentrations et fractions submicroniques (FS) moyennes, et écarts types associés (entre parenthèses) pour les espèces ioniques inorganiques durant les épisodes de Kola. La ligne « Hiver » représente les moyennes des concentrations pour les mois de Janvier à Avril 99 en dehors des épisodes de Kola. Les concentrations sont exprimées en ng m^{-3} . Les concentrations de BC ont été calculées à l'aide des filtres totaux par pas de temps de 4 jours.

Compte tenu du nombre assez élevé d'échantillons sur cette période hivernale pour lesquels les concentrations en fluor sont inférieures à la limite de détection, la moyenne présentée ne constitue qu'une limite supérieure de la concentration moyenne réelle. On peut donc considérer que le fluor se trouve enrichi durant ces épisodes de Kola. Les émissions anthropogéniques de HF sont limitées à la combustion de charbon [Cadle, 1980] et aux rejets depuis les industries de retraitement de l'aluminium. En effet, la réduction électrolytique de l' Al_2O_3 en aluminium ($2 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4 \text{Al} + 3 \text{CO}_2$) nécessite l'addition de composés fluorés (mélange de Na_3AlF_6 , AlF_3 , CaF_2 et Al_2O_3) pour atteindre la température de 950°C [Preunkert et al., 2001]. Le site de Kandalaksha, à environ 300 km au Sud-Est de Sevetijärvi comprend un complexe de traitement de l'aluminium [<http://www.ngu.no/Kola/industr2.gif>]. Ces deux sources (combustions de charbon et retraitement de l'aluminium) sont donc potentiellement impliquées dans l'augmentation des concentrations observées sur notre site.

Les répartitions granulométriques présentées dans le tableau II- 6 correspondent à celles attendues pour les espèces qui sont habituellement submicroniques (nss- sulfate, ammonium). L'ammonium est cependant plus présent dans la fraction fine que pour la moyenne annuelle (tableau II- 3). Le nitrate est très majoritairement dans la fraction supermicronique, même pour ces masses d'air au caractère très anthropogénique. La nature très acide de la fraction submicronique renforce une répartition privilégiée du nitrate dans la fraction supermicronique, par rapport à la moyenne annuelle (tableau II- 3).

Les espèces qui sont, dans la majorité des cas, d'origine marine, laissent apparaître une fraction submicronique durant les épisodes de Kola, plus marquée que pour la moyenne annuelle, mais en accord avec les résultats des études hivernales d'impacteur (chapitre III) qui montrent une telle fraction pour des échantillons marins, en accord avec la section II.3.. Ces derniers résultats sont aussi en accord avec d'autres études dans l'Arctique, qui indiquent une fraction submicronique non négligeable des espèces marines [Hoff et al., 1983 ; Maenhaut et al., 1989 ; Li et Winchester, 1990 ; Kerminen et al., 1998]. Pour les échantillons influencés par les émissions de Kola, la perte en chlore est très marquée dans cette fraction (FE = 0.05), certainement en relation avec son acidité très élevée. Le magnésium reste essentiellement marin (FE = 0.80). L'enrichissement du potassium est accentué (FE = 12.9), en accord avec une fraction submicronique plus marquée que pour la moyenne hivernale, ce qui tend à indiquer une très forte contribution liée à des processus de combustion. Au contraire, l'enrichissement du calcium est plus faible (FE = 2.6) dans cette fraction, montrant que la fraction non marine est plutôt localisée dans la fraction supermicronique.

On retiendra que ces résultats ne peuvent être directement comparés avec ceux précédemment publiés lors d'une étude spécifique des épisodes de Kola au même site [Virkkula *et al.*, 1999], pour laquelle un diamètre de coupure des impacteurs virtuels de 2.5 μm était utilisé, et qui était de plus très focalisée sur des analyses élémentaires. Cependant, outre la mise en évidence des émissions importantes d'espèces élémentaires (Cd, Ni, Cu, V, As, Fe et Co) depuis la péninsule de Kola, les conclusions de cette étude sont similaires aux nôtres pour ce qui est des concentrations des espèces marines et du soufre particulaire.

II.4.2. Les espèces organiques

Le tableau II- 7 regroupe les concentrations totales moyennes et les répartitions massiques moyennes entre fractions sub- et super- microniques pour les principaux acides organiques mesurés, ainsi que les écarts types associés à ces moyennes. Nous y avons rajouté les concentrations de carbone organique (OC) obtenus avec les mesures par filtres totaux.

Espèces	OC	Ox	Malo	Succ	Glu	Glyo	Malate
Concentrations	417 (137)	15.5 (7.7)	0.8 (1.1)	2.6 (1.6)	2.5 (1.5)	1.7 (1.0)	3.8 (2.5)
FS	nd	75.7 (7.8)	44.0 (2.3)	79.2 (2.1)	84.1 (13.7)	71.7 (17.8)	97.1 (0.1)
Hiver	291 (120)	12.2 (9.4)	0.8 (1.4)	2.5 (1.8)	1.9 (1.3)	1.9 (1.8)	2.8 (2.5)

Tableau II- 7 : Concentrations et fractions submicroniques (FS) moyennes, et écarts types associés (entre parenthèses) pour les acides organiques mesurés durant les épisodes de Kola. La ligne « Hiver » représente les moyennes des concentrations pour les mois de Janvier à Avril 99 en dehors des épisodes de Kola. Les données de OC ont été moyennées à l'aide des filtres totaux prélevés tous les 4 jours. Les concentrations sont exprimées en ng m^{-3} .

Les acides organiques analysés et le carbone organique ne montrent pas de très larges augmentations de concentrations sur ces épisodes de Kola, mais on peut considérer que celles de l'OC, de l'oxalate, du glutarate et du malate sont significativement supérieures aux moyennes hivernales. Les distributions en taille moyennes sont tout à fait classiques pour des acides organiques (cf paragraphe II.3.1), mais les fractions fines sont significativement plus importantes que la moyenne annuelle pour le succinate, le glutarate, et surtout le malate.

Notre manque de connaissances sur les processus conduisant à la formation de ces espèces ne nous permet pas de proposer des hypothèses pour expliquer ces observations. Certaines hypothèses sur les processus généraux de leur formation seront cependant proposées avec les études par impacteur multi étages. On peut se demander si les concentrations de carbone organique présenteraient un comportement différent pour des épisodes d'été, lorsque l'influence de la photochimie est beaucoup plus marquée. Des investigations plus poussées seraient nécessaires sur ce point.

Nous avons choisi 6 épisodes particuliers, représentatifs des émissions de Kola pour lesquels les concentrations moyennes en dioxyde de soufre sur 48 heures dépassaient les $20 \mu\text{g m}^{-3}$. Durant ces épisodes, la concentration en nss- sulfate augmente et entraîne ainsi une acidité accrue dans la fraction submicronique. La fraction supermicronique, quant à elle, est proche de la neutralité mais semble aussi porter la trace de processus de production de nss-sulfate. Les seules espèces (hormis le nss- sulfate) qui semblent être significativement influencées par les émissions de Kola sont le carbone suie et le fluor. Les autres composés minéraux ne montrent pas de différences de concentrations extrêmement notables. De même, seuls certains de ces acides organiques présentent une légère augmentation de concentrations. Le carbone organique ne subit pas d'influence importante des émissions de Kola en hiver, lorsque la photochimie est minimale.

Conclusion

Ce chapitre traitait du suivi des aérosols collectés durant deux ans (pas de temps de 48 heures) par impacteurs virtuels deux étages. Les concentrations totales mesurées sont assez similaires à celles mesurées sur d'autres sites de l'Arctique, malgré une influence légèrement plus importante des sources anthropogéniques et marines pour le site finlandais. En parallèle aux mesures effectuées par chromatographie ionique, le carbone organique (OC) et le carbone suie (BC) étaient mesurés par pas de temps de 4 jours à l'aide de filtres totaux. Ces prélèvements conjoints nous ont permis de réaliser deux des objectifs du programme EAAS qui étaient (1) l'étude des constituants de la phase aérosol en fonction des saisons et des sources et (2) la définition de profils chimiques selon les saisons et les types d'aérosol.

La masse totale de l'aérosol calculée en ajoutant celles des composantes mesurées s'élève, en moyenne, à $3 \mu\text{g m}^{-3}$ et cette moyenne ne varie ni selon la saison ni selon le type de masse d'air rencontré. Les composantes majeures sont le nss- sulfate, les sels marins et le

carbone organique. Les autres composantes représentent ensemble moins de 20 % de la masse totale.

Les prélèvements continus sur deux ans nous ont permis de mieux appréhender les cycles saisonniers des différentes espèces. Le nss- sulfate possède un maximum de concentration à la fin de l'hiver et au printemps, que l'on a relié à « l'Arctic Haze » cependant moins fort que ceux rencontrés plus à l'intérieur du bassin arctique (Alert, Nord, Zeppelin). Ce maximum pour le nss- sulfate est mis en parallèle avec ceux d'autres espèces d'origine anthropogénique (ammonium, carbone suie, potassium non marin). L'augmentation de concentration du carbone organique à la fin du printemps peut être associée à une photochimie plus intense après le lever de soleil de printemps, et son maximum d'été résulte très probablement d'émissions plus importantes depuis les sources et de processus de transformations photochimiques plus intenses.

La mise en œuvre des profils chimiques selon les saisons nous a permis de visualiser des évolutions importantes des composantes du bilan de masse. Durant l'hiver, les espèces d'origine anthropogénique sont largement majoritaires en terme de fraction massique. Durant l'été, la fraction marine augmente largement et la matière organique devient la fraction majoritaire au sein de l'aérosol. La part des émissions (probablement biogéniques) devient donc prépondérante en cette période de l'année. Les mêmes profils ont été mis en œuvre pour les différents types de masses d'air rencontrées (marine, mixte, continental). Dans les masses d'air marines pures, le sulfate non marin compte encore pour 10 % de la masse de l'aérosol tandis qu'il est très largement majoritaire dans les masses d'air continentales en compagnie du carbone suie et de l'ammonium.

L'utilisation des impacteurs virtuels nous permettait d'avoir accès, de manière continue, à une répartition en taille simple des composantes ioniques de l'aérosol. Durant la première année de prélèvements, le diamètre de coupure se situait à 2.5 μm mais était ramené à 1 μm durant la deuxième année afin d'être plus en phase avec les processus intéressants l'évolution des aérosols. Dans ce chapitre, nous ne nous sommes intéressés qu'aux résultats de la deuxième année du programme.

Le sulfate non marin, l'ammonium, le MSA et les acides organiques sont principalement localisés dans la fraction submicronique tandis que le sodium, le magnésium, le chlore et le calcium sont en majorité dans la fraction supermicronique du fait de leur origine essentiellement marine. De plus, en règle générale, plus une espèce est concentrée (i.e. plus une masse d'air est marine pour les espèces d'origine marine, et plus une masse d'air est continentale pour les espèces d'origine anthropogénique), plus elle est répartie dans sa

fraction prédominante (supermicronique pour les espèces marines et submicronique pour les espèces anthropogéniques). La seule exception notable est le potassium qui est plus partagé entre les deux classes de taille puisqu'il possède à la fois une source marine et une source anthropogénique. La balance ionique de la fraction submicronique est largement acide alors que celle de la fraction supermicronique est proche de la neutralité, favorisant l'intégration du nitrate dans cette classe de taille.

La présence d'un site fortement industrialisé à proximité de Sevetijärvi nous a conduit à étudier plus en détail ses influences sur les concentrations et la répartition en taille des espèces ioniques étudiées. Les 6 échantillons représentatifs des masses d'air provenant de Kola montrent que les concentrations du nss- sulfate et du carbone suie sont largement influencées par les émissions provenant de ce site au contraire de celles du nitrate, de l'ammonium, des espèces minérales et du carbone organique. Comme attendu durant ces épisodes, le nss- sulfate et l'ammonium sont presque exclusivement dans la fraction submicronique alors que le nitrate est principalement dans la fraction supermicronique du fait de l'acidité accrue de la fraction submicronique, malgré l'influence anthropogénique marquée de ces masses d'air. La balance ionique dans la fraction submicronique, très acide, est principalement guidée par le nss- sulfate. Le potassium se situe presque exclusivement dans cette gamme de taille (>80 % de la masse de potassium), dénotant ainsi la très forte contribution des sources de combustion. Enfin, le fluor est, semble-t-il, émis depuis la péninsule de Kola (combustion de charbon ou retraitement de l'aluminium).

Les conclusions de ce chapitre montrent donc que des changements importants interviennent dans la chimie des aérosols à Sevetijärvi, tant au niveau de leurs concentrations que de leur composition moyenne. Ainsi, ces différences de profils provoquées par une saisonnalité marquée ou des origines de masses d'air diversifiées, associées à des changements de granulométrie vont-elles induire des changements de propriétés optiques des aérosols (cf chapitre V). Nous avons également vu que les émissions depuis la péninsule de Kola influencent potentiellement une zone relativement étendue, avec là encore des conséquences sur le bilan radiatif. *A contrario*, le suivi mis en place ne nous a pas permis d'identifier d'épisodes de panaches de feux de forêts boréaux dans l'Arctique européen. Un travail spécifique sur l'influence de tels feux aux hautes latitudes nord devrait évaluer les causes de cette (non) observation (années de feux peu intenses dans cette zone, hauteurs des injections non compatibles avec une observation au sol dans la zone,...). Ceci sort du cadre de notre travail.

Les répartitions en taille auxquelles nous avons accès à l'aide des impacteurs virtuels se devaient d'être affinées durant les périodes intensives (chapitre I). Ainsi, durant ces campagnes intensives, nous avons utilisé des impacteurs 12 étages afin de connaître précisément la physico-chimie des aérosols à des périodes clés de l'année. Ces résultats sont détaillés dans le chapitre suivant.

Chapitre III :

Distributions en taille et
caractéristiques physiques des
composantes de l'aérosol

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons abordé le concept de chimie des aérosols en fonction des distributions en taille des particules. Les prélèvements effectués selon deux classes de taille autorisent un certain nombre d'observations intéressantes, mais ils ne permettent cependant pas de mettre en avant des processus de formation et transformation précis. De plus, ces prélèvements continus se faisaient sur des pas de temps de 48 heures correspondant en général à un mélange de masses d'air. Durant les campagnes intensives, nous avons souhaité étudier la chimie des aérosols en fonction des distributions en taille de façon plus fine (distribution pseudo continues entre 0.1 et 15 μm), en utilisant des pas de temps réduits. Ceci nous a permis d'accéder à des masses d'air plus homogènes. L'intérêt de telles mesures est détaillé dans les introductions des articles composant une partie de ce chapitre (article 2 dans le paragraphe III.1.1. et article 3 dans le paragraphe III.2.1.) intégrés ci-après.

Dans un premier temps, nous allons étudier les paramètres modaux des différentes composantes ioniques de l'aérosol suivant le type de masse d'air et suivant la saison. Dans un second temps, nous verrons l'influence des variations d'humidité relative sur les distributions en taille des composantes ioniques. Enfin, dans une troisième partie, quelques exemples de mesures physiques de distributions en taille (obtenues à l'aide d'un SMPS) seront présentés, essentiellement afin de mettre en avant l'existence de phénomènes rapides intervenant sur les particules fines.

III.1. Distributions en taille des espèces ioniques et élémentaires

III.1.1. Article 2.

**Size distributions and modal parameters of aerosol constituents in
Northern Finland during the European Arctic Aerosol Study**

V. RICARD and J.-L. JAFFREZO*

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement,
54, Rue Molière, 38402 St Martin d'Hères Cedex,
France

V.-M. KERMINEN, R. E. HILLAMO and K. TEINILÄ

Finnish Meteorological Institute,
Sahajaankatu 20E, FIN-00810 Helsinki,
Finland

W. MAENHAUT

Ghent University,
Proeftuinstraat 86, B-9000 Gent,
Belgium

Submitted to Journal of Geophysical Research-Atmospheres

July 13th, 2001

* : to whom correspondence should be addressed

Tel: +33 4 76 82 42 32

Email: jaffrezo@glaciog.ujf-grenoble.fr

Abstract

Size resolved aerosol components (major ions, selected organic acids, and crustal elements) were investigated with 12 stage impactors during summers 97 and 98 and winter 97-98, at Sevettijärvi in Finnish Lapland. The results are compared with simultaneous measurements with bulk sampling. The samples were classified depending on their degree of marine and continental origin. Modal parameters (aerodynamic diameters and dispersion) were identified from the size distribution of each species. In general, the aerosol comprises two submicron modes (condensation mode at $0.30 \pm 0.05 \mu\text{m}$ and droplet mode at $0.65 \pm 0.15 \mu\text{m}$) and one or two supermicron modes (the first one between 3.5 and 4.5 μm associated with marine species and the second one between 5 and 6 μm associated with crustal species). The results suggest internal mixing of nss sulfate, ammonium, and organic acids in the submicron modes, and differences between the classes of air masses allows to draw hypotheses on the formation processes involved for each species. The results for the supermicron modes indicate interactions of nss sulfate, ammonium, nitrate, and organic acids with the marine and crustal particles, which increases from the marine to the continental classes. During summer and winter, the supermicron mass fraction largely decreases from the marine air masses to continental ones, this process being associated with mass production in the submicron modes only during summer.

1-Introduction

Atmospheric aerosol load has increased dramatically since the preindustrial period [Legrand and Mayewski, 1997] and will certainly increase during the next century [Wolf and Hidy, 1997]. It is now well known that these changes can influence the radiative budget of the Earth, even though large uncertainties still remain on the magnitude and the sign of the forcing [Charlson *et al.*, 1991; 1992; IPCC, 1996; Van Dorland *et al.*, 1997; Boucher *et al.*, 1998]. Aerosols have an atmospheric residence time shorter than that of greenhouse gases, which lead to high geographical and temporal variability in the column burden and in the induced climate forcing. Indeed, direct forcing by anthropogenic aerosol can balance the greenhouse gas heating effect in some parts of industrialized regions in Europe and Asia [Shine and Forster, 1999]. Therefore, many studies on aerosol optical properties and spatial distribution have been performed over the last two decades.

The Arctic region has drawn a large interest since models predict its high sensitivity to climate change [Kirkevåg *et al.*, 1999 ; Shindell *et al.*, 1999]. Further, the question of the impact of aerosol on the Arctic climate is getting all the more important in the current context of the potential links between anthropogenic forcing, changes in the Arctic tropospheric temperatures [Dickson, 1999], and the observed large trend in the reduction of sea ice over the Arctic Ocean [Rothrock *et al.*, 1999]. However, recent studies suggest that aerosol characteristics and its transport towards the Arctic may not be well captured in global models [Barrie *et al.*, 2001].

Many studies have been conducted on the seasonal variations and chemical characterization of aerosol in the high northern latitudes, with among others, programs conducted in northern Alaska [Bodhaine, 1995], in the Canadian Arctic [Sirois and Barrie, 1999], in the Greenland region [Heidam, 1980], at the top of the Greenland Ice Sheet [Hillamo *et al.*, 1993; Kerminen *et al.*, 1998; Jaffrezo *et al.*, 2001], in Svalbard [Staubler *et al.*, 1999], and over the Arctic Ocean [Leck *et al.*, 1996; 2001]. Fewer observations are available for the European Arctic [Virkkula *et al.*, 1999]. However, it seems that comprehensive information is still largely missing on the relations between physical, chemical, and optical properties of the aerosol, and of their seasonal changes in the Arctic. This information would be extremely valuable to validate General Circulation Models and Chemical Transport Models for the region, and to allow a proper parameterization of aerosol characteristics in radiative transfer models. Indeed, several conditions and processes are specific in the Arctic, that should lead to original aerosol characteristics and cycles, including

the Arctic Haze, the photooxidation at Polar Sunrise, the boreal forest fires, the lack of ammonia sources, and, of course, the low temperatures in winter.

The program EAAS (European Arctic Aerosol Study) was designed to investigate the aerosol seasonal cycles in the high European Arctic, and to characterize aerosol physical, chemical, and optical properties. This program was composed of two complementary field parts, with a two-year monitoring period associated with intensive field campaigns in summer and winter, respectively. Continuous measurements were devoted to the study of seasonal variations and of their links with changes in the source regions influencing the area [Ruellan *et al.*, 2001; Ricard *et al.*, 2001a]. Intensive field campaigns were conducted for more detailed investigations on aerosol characteristics and formation processes [Fridlind *et al.*, 2000; Ricard *et al.*, 2001b], and how they relate to the optical properties [Ricard, 2001].

This paper is focused on size distribution and modal parameters of aerosol constituents obtained during the intensive field studies during the summer and winter periods. These characteristics are essential for the calculation of aerosol radiative forcing [Piliinis *et al.*, 1995; Boucher and Anderson, 1995]. We try to relate the observed size distributions to the current knowledge of transformation processes, and propose parameterizations for the different classes of air masses seen in the European Arctic.

2. Experimental Methods

2.1. Field site and sampling campaigns

The measurements were carried out north of the Arctic Circle, at Sevetijärvi (69°35'N, 28°50'E, 130 m above sea level) in the Finnish Lapland (Figure 1). The sampling site is located on top of a small hill 50 m above the main terrain, with sparse vegetation, mainly pine and birch trees. Local contamination sources are limited to a few houses within 3 km, and there is no major population center within 30 km around the station. The closest road is about 3 km away, with traffic limited to a few vehicles per day. The station comprises two log cabins, one of them housing all the pumps, which have filtered exhausts, for aerosol and gas sampling. Most of the sampling equipment is located in the other cabin, with inlets extending to an upper deck 7 m above ground level [Virkkula, 1997]. This second cabin also houses a field laboratory equipped with a class 100 laminar flow hood and ionic chromatographs. Sampling for the data series discussed in this work took place during 3 intensive field campaigns, in summer 1997 (from July 7th 1997 to August 7th 1997), winter 1997-1998 (from

January 10th 1998 to February 10th 1998), and summer 1998 (from July 7th 1998 to August 10th 1998).

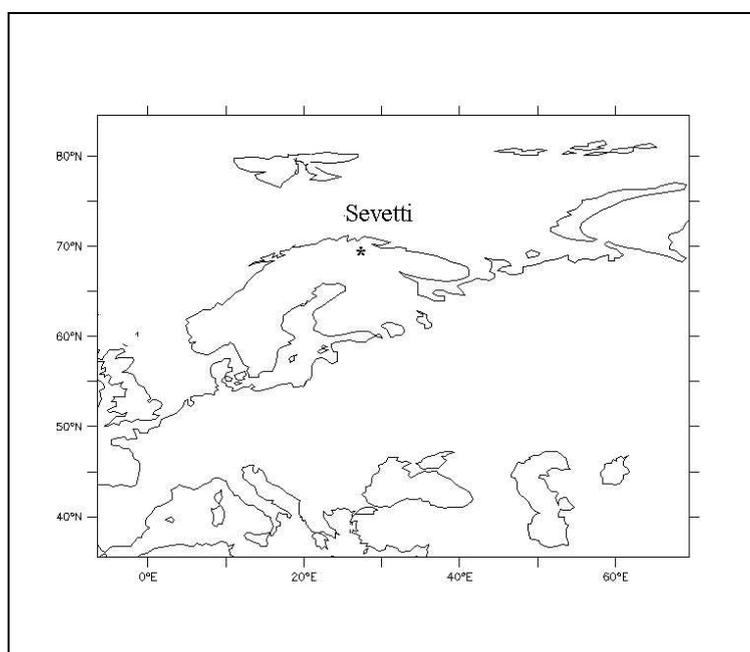


Figure AII- 1 : Location of the site

2.2. Field measurements

The permanent equipment at the station includes a DOAS (OPSIS AR 500, calibrated for SO₂, O₃, and water vapor), a nephelometer (TSI 3563), particle counters (TSI 3760/7610 CPC and TSI 7430 LPC). Basic meteorological measurements including temperature, relative humidity (RH), wind speed, and wind direction are maintained continuously. The equipment and set up are described in detail in *Virkkula* [1997], and *Virkkula et al.*, [1997; 1999]. Aerosol sampling for chemical analysis was conducted with additional equipment during the intensive campaigns, as described below.

2.2.1. Impactor sampling

Small Deposit area low pressure Impactors (SDIs) [*Maenhaut et al.*, 1996; *Kerminen et al.*, 1998] designed at the Finnish Meteorological Institute (Helsinki, Finland) were used to collect aerosol for analysis of chemical constituents according to particle size distribution. Equipped with PM₁₅ inlets, these 12-stage impactors allow collection of aerosols in a size range from 45 nm to 15 µm (aerodynamic diameter) at a flow rate of 10.8 l min⁻¹ STP. These

impactors give a better resolution of the 0.1 to 1.0 μm decade, which is covered by 6 stages from 90 nm to 1.07 μm , compared to a MOUDI impactor, which has only 4 stages in this size range. Both types of impactors have 5 stages covering the supermicron size range. Several SDIs were used in different configurations depending on the field campaigns.

One line was set during summers 1997 and 1998 for sampling aerosol at ambient temperature and RH, for analysis of ionic chemical species. Because of the low air temperatures and possible frost formation, this sampling line was heated during the winter campaign. This was achieved by the addition of controlled heating elements between the inlet and the impactor body, leading to RH below 15 % for heating of the airflow of 10 °C above ambient temperature, on average. Continuous sampling was maintained during the 3 seasons with 12 hour sampling time, during daytime (0900-2100 local time) or nighttime (2100-0900 local time). An additional SDI line was set up during the three campaigns for analysis of elemental aerosol constituents, with sampling taking place at ambient temperature and RH during all three campaigns. The sampling time with this line was initially 48 hours during the summer 1997 and winter campaigns and was reduced to 24 hours during summer 1998. Collection surfaces were changed either at 0900 or 2100 local time.

Impaction surfaces for analysis of ionic species consisted of poreless Nuclepore polycarbonate film coated with mineral grease (Apiezon L) in order to limit particle bouncing. Impactor plates were coated and loaded in the impactor just prior to sampling, and downloaded systematically just after collection. These operations took place under the laminar flow hood at the station. The substrates were individually extracted in polycarbonate test tubes precleaned with Milli-Q water (resistivity 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{m}^{-1}$). Extractions were performed in volumes of 5 mL of Milli-Q water during the summer 1997 campaign, reduced to 3 mL for the last two campaigns. Blanks were systematically prepared, extracted and analyzed with each impactor series in the exact same way as actual samples.

The impaction surfaces for the elemental analyses consisted of 1.5 μm thick KIMFOL polycarbonate film which was glued to 25 mm diameter rings, and the film was coated with vaseline (for stages 12 through 6) or paraffin (stages 5 through 1) in order to reduce particle bounce-off during sampling. The preparation of the impaction plates took place in a laminar flow clean bench (class 100) in Gent. After the campaign, the actual samples and a number of field blanks were subjected to elemental analysis without any sample preparation.

Totals of 23, 27, and 23 impactor runs (each consisting of 1 sample per stage and 1 or 2 blanks) for ionic analyses were obtained during the first summer, winter, and second summer campaigns, respectively. The number of runs for elemental analysis was 14, 12, and 25 in

each of the three campaigns, respectively. In this work, we will only present results of the elemental analysis for a restricted number of elements obtained during the last summer campaign, since the 48 hour sampling time of the first two campaigns prevents proper comparison with results obtained for ionic species. The elemental data from the SDI samples of the 1997 summer campaign were briefly discussed by *Maenhaut et al.* [1999]. The data set from elemental analysis will be presented in a forthcoming publication.

Table 1 summarizes the average ambient temperatures and RH during the sampling periods discussed in this work for the three campaigns. On average, the summer temperature is cool and associated with high relative humidity. The winter temperatures are much more severe and somewhat more variable, but are also associated with high relative humidity.

	Marine	Continental	Mixed	T °C*	RH %*
Summer 97 (IC)	6	5	12	13.5 ± 2.9	74.2 ± 11.5
Winter 98 (IC)	6	13	8	-17.2 ± 10.4	81.2 ± 8.2
Summer 98 (IC)	9	4	10	10.9 ± 1.9	83.4 ± 9.0
Summer 98 (PIXE)	5	4	16	12.5 ± 2.8	78.3 ± 14.1

*Arithmetic mean ± standard deviation

Table AII- 1 : Number of impactor runs (for IC and PIXE analyses) according to the origin of air masses, and average meteorological conditions during the sampling periods.

2.2.2. Bulk aerosol sampling

Bulk aerosol collection for analysis of ionic chemical species was also performed continuously with total filtration during the 3 campaigns. Teflon filters (Zefluor, Gelman Science, porosity 1 µm, diameter 47 mm) mounted in all-Teflon open face filter holders were used for collection at a flow rate of 1.5 m³ h⁻¹ STP (flow face velocity of 0.29 m s⁻¹). Typical runs lasted 12 hours during the first two campaigns, while sampling duration was reduced to 6 hours during summer 1998. Sampling times with total filters and impactors were synchronized to allow for comparison of the two techniques.

Filters were mounted in the filter holders just prior collection, and downloaded within 5 min of sampling termination. They were stored and extracted in precleaned air tight glass bottles. Extractions were performed by first wetting the filters with 0.8 mL of methanol (Baker, C-MOS grade), then adding 9.2 mL of Milli-Q water. The bottle was subsequently hand shaken for 10 min before analysis. Field blanks were treated in the same way as actual

samples every other day on average. Totals of 52, 57, and 100 runs were performed during the summer 1997, winter 1998, and summer 1998 campaigns, respectively. The results obtained with this bulk aerosol sampling are discussed here only in terms of comparison with the SDI data sets.

2.3. Analytical techniques and detection limits

Analysis of ionic species in extracts of both bulk and impactor samples was performed in the field, within 24 hours of sample collection at most. The samples were stored at 4°C if analysis was not taking place within 1h of the end of sampling. Cations (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+}) were determined with a Dionex 100 chromatograph, using a CS12 column, following the conditions prescribed by the Dionex Company. We used a 500 μL injection loop. Anions were measured in parallel with a Dionex 500 chromatograph fitted with an AS11 column and a 700 μL injection loop. These analyses were performed with a quaternary gradient of eluent (H_2O - sodium hydroxide solutions - methanol) as described by *Jaffrezo et al.* [1998a]. The 13 min analytical run allows the determination of major inorganic ions (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), several mono- and di-carboxylic acids (formate (HCOO^-), acetate (CH_3COO^-), oxalate ($(\text{COO}^-)_2$), succinate ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$), glutarate ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4^{2-}$), and methanesulfonate (CH_3SO_3^- , abbreviated MSA).

The analytical detection limits for all of these species are in the range 0.1 – 1.0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ in the water extract for the conditions used during these campaigns. Table 2 summarizes the number of procedural blanks performed for bulk and impactor sampling during each campaign, and gives the atmospheric detection limits for the concentration on a single impactor stage for each species in each season, for a typical 12 hour sampling duration. These detection limits are calculated as the arithmetic averages of the blanks series plus twice the standard deviation. Table 2 indicates a large improvement in the detection limits for impactor sampling for many chemical species when going from the first season to the following ones. It results from the use of a new batch of grease for the coating of the impaction substrates and from the decrease in the extraction volume. Since the inversion of raw data (as described in paragraph 2.4.) requires valid concentrations for at least 3 adjacent stages, the actual atmospheric detection limits for impactor sampling are indeed 3 times those presented in Table 2. This table indicates for each chemical species the total number of runs that satisfy these conditions and were therefore inverted.

Atmospheric detection limits for bulk sampling are calculated in the same way as for impactor and are summarized in Table 2. Higher detection limits for total filters compared to

impaction plates result from the use of methanol in the extraction procedure. However, these detection limits are usually at least 3 times lower than the atmospheric concentrations for the major chemical species, as can be seen in Table 4.

Species	dl for SDI's*			dl for TF*	SDI's
	S 97	W 98	S 98	all seasons	inverted
number of blanks	35	28	43	30	-
Sulfate	16.3	2.2	1.5	12.5	73
Chloride	5.7	0.6	0.5	13.3	59
Nitrate	4.0	0.1	0.2	13.7	67
Sodium	9.1	2.0	0.4	30.7	58
Ammonium	1.0	0.7	0.4	16.2	66
Magnesium	3.7	0.1	0.1	2.0	25
Potassium	2.0	0.4	0.3	12.6	28
Calcium	4.0	0.6	1.2	5.8	10
MSA	2.5	0.1	0.3	3.7	41
Oxalate	1.3	0.1	0.1	2.9	25
Succinate	0.8	<0.1	<0.1	0.3	19
Glutarate	0.5	<0.1	<0.1	0.5	12
Nitrite	0.5	0.1	<0.1	1.6	8
Acetate	11.6	1.0	1.3	11.6	5
Formate	24.6	0.7	1.2	16.1	6
Aluminum	-	-	0.2	-	25
Silicon	-	-	0.12	-	25
Iron	-	-	0.02	-	25

*All concentrations in ngm^{-3}

Table AII- 2 : Detection limits (dl) for a single stage of SDI during each of the 3 campaigns; detection limits for bulk sampling (TF); total number of SDI's inverted.

A total of 25 SDI samples for elemental analyses were collected during the 1998 summer campaign. All stages from these actual samples and from a number of field blanks were subjected to particle-induced X-ray emission (PIXE), as described by *Maenhaut et al.* [1996]. The samples were analyzed up to 26 elements (from Na to Pb). The detection limits

obtainable with PIXE for SDI stages are discussed in detail by *Maenhaut et al.* [1996]. They are best (less than 10 pg.m^{-3} and per stage) for the elements from Mn to Se. For the crustal elements Al and Fe, the concentrations were generally well above the detection limit, except in the last 3 impaction stages corresponding to smaller particles.

In this paper, we will present results of size distributions for all of the cations, but results for anions will be restricted to chloride, nitrate, sulfate, MSA, oxalate, succinate, and glutarate. The numbers of valid samples for the other chemical species (nitrite, acetate, and formate) are too low for the following statistical treatments, as indicated in Table 2. Elemental concentrations are presented for aluminum, silicon, and iron.

2.4. Inversion of impactor raw data and calculation of modal parameters

The concentration data of the individual SDI stages were processed with the inversion code MICRON developed by *Wolfenbarger and Seinfeld* [1990]. This code turns the discrete size distribution obtained with the 12-stage impactor into a near-continuous size distribution in 100 size bins between 43 nm and 20 μm . However, MICRON is not just a fitting program, as information on the impactor collection efficiency and on analytical uncertainties are taken into account as inputs to the code. Individual calibration of the collection efficiency for each single impactor stages used in the field campaigns was performed at the Finnish Meteorological Institute, as described by *Maenhaut et al.* [1996]. Analytical uncertainties are estimated for each chemical species and each stage of each impactor sample. Realistic analytical uncertainties are about 10 % for concentrations above 10 times the detection limit, whereas they can reach 100 % for the concentrations close to the detection limit.

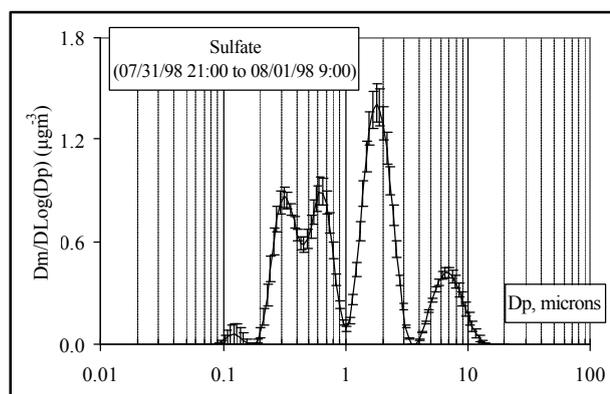


Figure AII- 2 : Propagation of the analytical errors in MICRON

We tested the influence of variations in these analytical uncertainties on the output of MICRON. Figure 2 presents an example for sulfate, where the initial concentrations in each stage are varied within the limits of the corresponding uncertainties: high concentrations ($>100 \text{ ng m}^{-3}$ for one single stage) are changed by $\pm 10 \%$, while lower concentrations are changed by $\pm 50 \%$. This leads to the envelope given by the error bars in Figure 2, proposed for a typical pluri-modal distribution. It shows that the variability in the concentrations associated to realistic uncertainties does not shift the mean diameter of the modes returned by the code but, as expected, respects the changes in the concentrations. This can, however, limit the detection of modes with very low concentrations, particularly the Aitken modes. In the following discussion, one has to keep in mind this range of variability in the modal parameters of the size distributions.

The final step in the treatment of the impactor data concerns the extraction of modal parameters. This is performed with a fitting program, under the common assumption that the size distribution of a chemical species in the aerosol is composed of several lognormal modes. A distribution is therefore characterized by the mean aerodynamic diameter (MAD) of each mode, its geometric standard deviation, and the mass fraction of the given chemical species in that mode.

2.5. Air mass trajectories

Information on the type of air masses reaching the site during the campaigns was needed for interpretation of the observations on the variability of the size distributions. Sevetijärvi is located about 60 km north west of the Kola Peninsula, which includes the industrial area of Nikel/Zapolyarnyi (Russia). The main activity in this area is the production of non-ferrous metals, primarily nickel from local sulfide ore [<http://www.ngu.no/Kola/industry.html>]. The Kola Peninsula is responsible for a large amount (about 20 %) of the SO_2 emitted north of the polar circle [Tuovinen *et al.*, 1993]. However, eastern flow is not the main wind direction in Sevetijärvi and the site is influenced by a large variety of air masses [Virkkula *et al.*, 1999; Ruellan *et al.*, 2001; Ricard *et al.*, 2001a]. Marine air masses can arrive from the Barents Sea located 40 km in the north, as well as from the Arctic Sea, the White Sea and the Gulf of Botnia. Southern airflow can bring continental aged air masses from Europe associated with chemical species with anthropogenic origins, while, under anticyclonic conditions, local biogenic emissions can be dominant in summer.

The origin of air masses during each of the impactor run was obtained by calculating three-dimensional 96 hour air mass backtrajectories with the model TRADOS developed at the Finnish Meteorological Institute [Valkama and Rossi, 1992]. These back trajectories were calculated for every 2-hour step during each of the sampling periods. We defined three different classes according to the air masses back trajectories : (1) marine air masses coming directly from the ocean; (2) continental air masses coming from Scandinavia, Russia, or central Europe, and (3) mixed air masses which passed over both seas and continents prior to their arrival at the site. Table 1 gives the number of impactor runs classified in each of these sectors during each of the sampling campaigns.

3. Results and discussion

3.1. Comparison of impactor and total filter sampling

In this section, we investigate the possibility of major artifacts linked with the sampling techniques for the specific atmospheric conditions in northern Finland, in order to evaluate possible biases in the modal parameters discussed in the following sections. Few experimental studies are published for comparisons between impactor and total filter sampling, with most of them concerning the artifacts for measurements for nitrate salts in the fine particle mode [Chang *et al.*, 2000, and references therein]. There is no comparison published for sampling at low temperature, as encountered during our winter campaign.

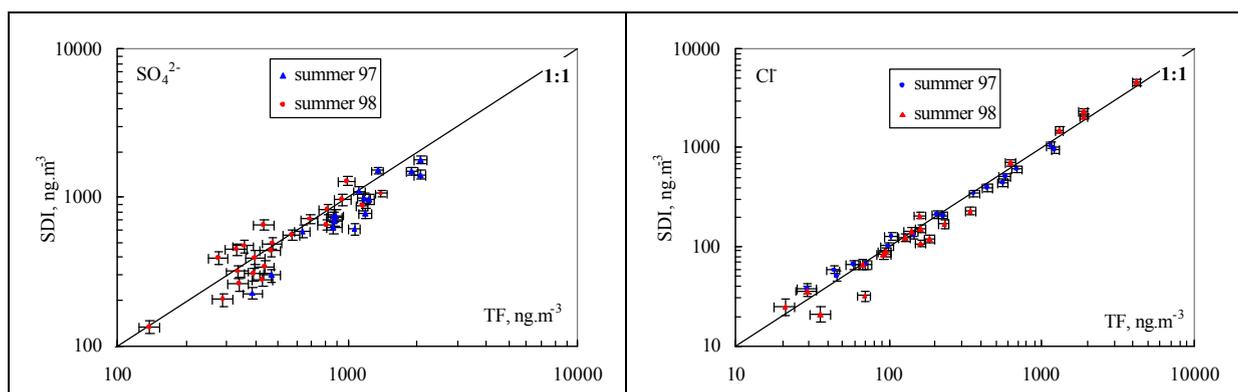


Figure AII- 3 : Comparison between SDI and Total Filters for Chloride and Sulfate concentrations for the summer campaigns

The comparison is first presented for the data sets obtained with sampling in ambient conditions during both summer campaigns. Figure 3 presents the scatter plots of concentrations for chloride and sulfate, obtained with bulk (total filter TF) and impactor (SDI)

sampling. Table 3 gives the slope (A) and intercept (B) of the regression: $[X]_{SDI} = A * [X]_{TF} + B$ and the corresponding correlation coefficients for the chemical species (X) considered further in the discussion. Intercepts are low compared to atmospheric concentrations (see Table 4), indicating the absence of large systematic non-proportional differences between the two types of sampling. Correlations are highly significant, with little scatter in the data. The slope of the regressions indicates higher concentrations for chloride, sodium and calcium as measured with the impactor compared to the total filters, with the opposite situation for the other chemical species.

Species	Summer campaigns			Winter campaigns		
	A _S	B _S (ng.m ⁻³)	r ²	A _w	B _w (ng.m ⁻³)	r ²
Sodium	1.11	-30.6	0.97	0.84	-25.5	0.96
Chloride	1.10	-35.7	0.99	0.82	-41.0	0.93
Calcium	1.10	-1.6	0.94	-	-	-
Nitrate	0.89	-7.8	0.84	0.33	6.8	0.55
Magnesium	0.98	2.1	0.94	0.67	-2.3	0.97
Potassium	0.95	3.1	0.77	0.66	9.7	0.97
Sulfate	0.76	88.2	0.86	0.79	-21.6	0.97
Ammonium	0.86	14.9	0.72	0.64	9.7	0.97
MSA	0.77	4.9	0.95	-	-	-
Oxalate	0.91	1.4	0.70	-	-	-
Succinate	0.90	0.4	0.79	-	-	-
Glutarate	0.74	0.4	0.91	-	-	-

Table AII- 3 : Correlations between concentrations of total filters (TF) and SDI's for the different seasons: $[X]_{SDI} = A * [X]_{TF} + B$ (S = Summers, W = Winter)

Several possibilities can explain potential differences in this type of collocated observations, including uncertainties in the chemical analyses of the samples, random contamination of the samples, evolution of a particulate compound during sample storage, systematic differences in the collection efficiency between the two techniques, evaporation of particulate compounds during sampling, and reactions of gases with collected particles [Kerminen *et al.*, 1999]. The influence of analytical uncertainties should be very limited in our case since both types of samples were analyzed with the same technique at the same time. The

range of analytical uncertainties is reported on Figure 3 for the cases of chloride and sulfate. It can explain some scatter in the data for sulfate, sodium, chloride, potassium, magnesium, calcium, oxalate, and succinate. The occurrence of random contamination cannot be totally excluded, but the sample handling procedures were designed for a strict control of this artifact. This is demonstrated by the narrow dispersion in the results of the numerous field blanks. Post-collection evolution of the samples should also be limited, with the procedures designed for the limitation of this artifact, as described in sections 2.2.1. and 2.2.2.

Systematic difference in the collection efficiency between the two sampling techniques is possible. The slopes of the regression being larger than 1.00 for sodium and calcium, which are not susceptible of further artifacts, would tend to indicate a slightly better collection efficiency of coarse particles for the impactors compared to the open face filters holders. However, the comparisons for all non-volatile species (sodium, magnesium, calcium, and potassium) show that the two techniques agree within 15 %, which is satisfactory.

Sampling for semi volatile species can suffer both from positive (from reaction of gas phase or precursors with collected particles) and negative (from volatilization or chemical reactions) artifacts. Current understanding is that severe volatilization (up to 90 % of actual atmospheric concentrations) can take place for ammonium, nitrate, and chloride with bulk filter sampling, as demonstrated for atmospheric conditions in southern California [Zhang and McMurry, 1992; Hering and Cass, 1999] or Taiwan [Tsai and Perng, 1998]. Volatilization increases in warm and dry conditions, for large gas-to-particle ratios, or when sampling acidic aerosol [Chang et al., 2000; Tsai and Perng, 1998]. Further, Zhang and McMurry [1992] showed that impactor sampling is less prone than bulk filter sampling to this artifact for semi volatile species. On the contrary, positive artifact for sulfate by filter sampling was demonstrated [Appel et al., 1984; Tsai and Perng, 2000], involving capture and oxidation of SO₂ on filter media or basic particles.

Table 3 indicates that filter sampling leads to higher concentrations than does impactor sampling for nitrate, ammonium, oxalate, succinate, sulfate, MSA, and glutarate. The differences stay within 15 % on average for the 4 former species, but are more substantial for the last 3 ones. These results are in agreement with a previous study at the same site [Kerminen et al., 1999] showing slightly larger concentrations for filter sampling than for sampling with a MOUDI impactor for sulfate, MSA, oxalate, glutarate, and succinate. It was concluded that most of the differences could be attributed to reactions between the sampled air and the filters, without excluding the possibility of volatilization from the lower stages of the impactor, particularly for MSA and oxalate. In our case, these losses due to pressure

changes within the SDI impactor are limited to particles less than 0.2 μm in diameter, which are still collected at 95 % of atmospheric pressure [Maenhaut *et al.*, 1996].

Further, concurrent measurements of the concentrations in the gas phase in the two summer periods [Ricard, 2001] indicate that the particulate fractions represent on average 60 %, 60 %, and 55 % of the total (gas plus particulate) atmospheric concentrations of chloride, nitrate, and ammonium, respectively, which are conditions limiting potential negative artifacts for these species. Thermodynamic modeling of the gas-aerosol equilibrium [Fridlind *et al.*, 2000] in these conditions also showed that formation of ammonium nitrate in the submicron mode is not favored.

Finally, results also confirm the potential role of SO_2 to create positive artifact for bulk filter sampling, with the larger deviations between filters and impactors observed during some of the periods of higher SO_2 concentrations (as measured with the DOAS). Investigations on this topic were not developed further, due to the lack of correlation between the magnitude of the artifacts and SO_2 concentrations, as already underlined by Eatough *et al.* [1995].

Altogether, the studies in Finnish Lapland suggest that summer meteorological conditions and general chemical characteristics of the atmospheric phases (aerosol and gases) in this area do not lead to very large artifacts during sampling, with sound agreement ($\pm 15\%$) between both sampling techniques for most of the chemical species considered. Larger deviations are seen for some organic species and for sulfate, with the possibility of positive artifact for bulk filter sampling for this last species.

The comparison is then carried out for the winter campaign, between atmospheric concentrations measured with the heated impactor line and bulk sampling at atmospheric temperature. The regression parameters (coefficients A and B, and correlation coefficients) are presented in Table 3. Concentrations for organic acids, calcium, and MSA are always below detection limits for the impactor measurements and were therefore not inverted. Intercepts of the regression are low compared to atmospheric concentrations, and correlation coefficients are highly significant, except for nitrate. The slopes of the regressions are always below 1.00, and different from those of the summer period. The results for the non-volatile species (sodium, magnesium, and potassium) now suggest larger collection efficiency for bulk filtration compared to impactor sampling. We have at present no firm explanation for the processes responsible for these differences between summer and winter conditions. Collection of small ice crystals on the filters in the cold conditions is a possibility, even if careful examination in the field did not indicated visible riming layers. The same processes could also be at play for chloride and ammonium, as a systematic difference in the slopes between

summer and winter is also experienced for these species, of the same amplitude as for non-volatile chemical species. Conversely, the difference between the two sampling techniques is equivalent for sulfate in both seasons. Here again, this observation remains unexplained. The low correlation found for nitrate could be due to volatilization of ammonium nitrate salts in the heated impactor, but this hypothesis is weakened by the high correlation found for ammonium. Nitrate in winter samples will not be discussed further, since our data set cannot resolve between volatilization in the heated impactor and positive artifacts by reaction of other NO_y species on the filter. It is known that particulate nitrate is not the dominant NO_y species in the Arctic in winter and spring [Bottenheim *et al.*, 1993].

Overall, even if these comparisons do not allow strict identification and quantification of possible artifacts, they indicate that impactor measurements most probably give a good representation of actual atmospheric size distribution during summer sampling. In winter, additional sampling artifacts are present, but a good proportionality between filters and impactors still exists. Only nitrate sampling is severely perturbed in one or the other sampling techniques in winter and these results will not be discussed further.

3.2. General structure of the aerosol and range of concentrations

The general structure of the mass size distribution of the aerosol at Sevetijärvi is rather comparable to that at many other sites, as it results from ubiquitous formation and removal processes at play in the atmosphere. Figure 2 shows a typical multimodal distribution for sulfate, and Figure 4 gives further examples including several key chemical species. In general, two modes are present in the 0.1–1.0 μm size range, with one or two modes in the supermicron range. Sub- and super-micron ranges are always well separated by a large gap very close to 1 μm . An Aitken mode is also detected on many samples, which peaks in the range between 70 nm and 150 nm.

The lower submicron mode essentially peaks at $0.30 \pm 0.05 \mu\text{m}$ (aerodynamic diameter), while the larger one is centered at $0.65 \pm 0.15 \mu\text{m}$. These are the condensation and droplet modes, respectively [John *et al.*, 1990]. Their associated average geometric standard deviations are generally low, about 1.3 on average, indicative of narrow dispersions. When only one accumulation mode is detected, it is generally located around 0.40 μm , with a larger geometric standard deviation. This case most likely reflects the proximity of the two submicron modes, which are not resolved by MICRON.

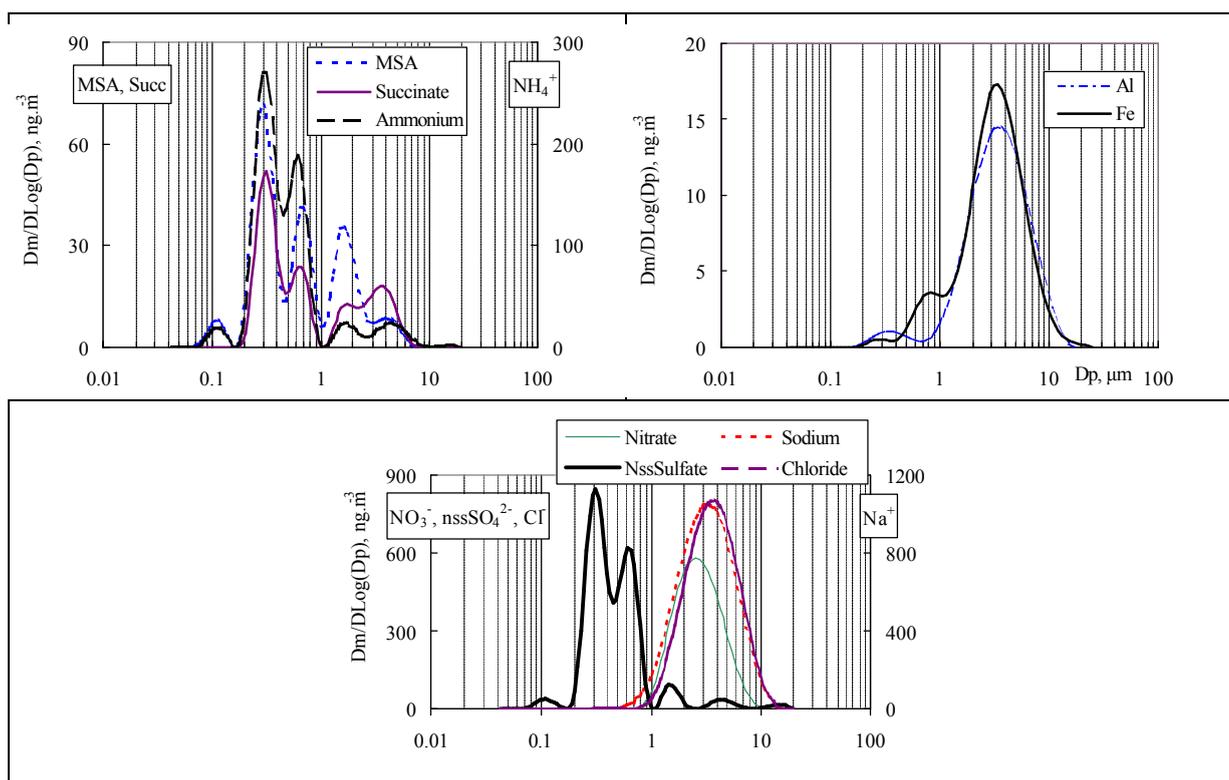


Figure AII- 4 : Size distribution of several species for a mixed air mass influenced by anthropogenic emissions. Sampling was carried out between the 23rd of July (2100 local time) and the 24th of July (0900 local time) for ionic species and between the 23rd of July (0900 local time) and the 24th of July (0900 local time) for elemental species

The structure in the supermicron range is more complex and more variable. Sea-salt species are mostly forming the smaller of the coarse modes, which peaks between 3 and 4 μm . The coarser mode, most generally above 4 μm , is associated with species of crustal origins. Several formation processes lead to distributions for other chemical species, which are linked to these primary size distributions as discussed in sections 3.3. and 3.4. The geometric standard deviations for the modes in the supermicron range are essentially larger than those in the submicron range but, with some exceptions, remain below 2.0. Here again, higher standard deviations may be associated to dual peaks too close to be resolved by MICRON, but the possibility exists that air masses of different ages are sampled during the same run.

The chemical species detected in the Aitken mode are exclusively sulfate, ammonium, MSA, oxalate, and succinate. Even though this mode may generally be the most important in terms of particle number, the mass of each chemical species is usually only a few $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, which is always negligible compared to that in the other modes. Also, these low atmospheric concentrations are associated with large analytical uncertainties for our 12-hour sampling

periods, which precludes further in-depth discussion of the chemistry and modal parameters for the Aitken mode.

Species	Summers			Winter		
	Marine	Continental	Mixed	Marine	Continental	Mixed
SO ₄ ²⁻	489	736	882	422	287	773
nssSO ₄ ²⁻	409	736	857	350	275	758
NH ₄ ⁺	61	225	76	19	97	23
Na ⁺	326	-	109	297	48	62
Cl ⁻	401	-	102	517	-	123
NO ₃ ⁻	105	65	77	-	-	-
Mg ²⁺	39	-	37	41	-	-
K ⁺	37	-	24	-	-	-
Ca ²⁺	25	-	16	-	-	-
MSA	41	43	42	-	-	-
Ox	16	70	40	-	-	-
Glu	9	13	15	-	-	-
Succ	19	47	29	-	-	-
Al	13	6	11	-	-	-
Fe	14	9	12	-	-	-
Si	39	10	27	-	-	-
F mass	403	1052	805	321	377	742
C mass	1230	190	654	859	55	239
F/(F+C)	0.25	0.85	0.55	0.27	0.87	0.76

Table AII- 4 : Atmospheric median concentrations (in ng m⁻³) for each season. F mass: recalculated mass of the submicron modes; C mass: recalculated mass in the supermicron mode by summing all the detected species. F/(F+C): fine mass /total mass measured.

Table 4 summarizes the median bulk concentrations of each chemical species depending on the type of air mass (as defined in paragraph 2.5.) for the two seasons. These concentrations are in the ranges previously measured at the site [Virkkula *et al.*, 1999; Ricard *et al.*, 2001a]. The global trends of the concentrations between the different classes of air masses are in general agreement with the change of the aerosol sources : concentrations of

marine species decrease when going from the marine class to the continental one, with a parallel increase in anthropogenic species and organic acids. This simple picture is, however, complicated by the concurrent large changes in the size distribution, as seen from the ratio of the submicron mass to the total mass (Table 4). In both summer and winter, supermicron particles represents 75 % of the aerosol mass for marine air masses, a proportion dropping to 15 % on average for continental aerosol. Table 4 shows that, in summer, this change is due to the combination of a decrease of the mass in the coarse mode together with an increase in that of the submicron mode. Only the large decrease of the supermicron mass is evident in winter. These drastic changes have to be taken into account to explain the bulk concentration data of many species, including nitrate and crustal species.

Tables 5 and 6 present, for the summer samples, the modal parameters for the chemical species which are predominantly in the coarse and submicron size ranges, respectively. Table 8 presents these parameters for the winter campaign. In these tables, statistics are given for the 3 classes of air masses. Due to the variety of cases (i.e., different numbers of modes for a given species in a given size range), these statistics are calculated with the most general cases, hence do not account for the whole data set. However, these cases represent more than 75 % of the data set. The tables give the arithmetic means of the aerodynamic diameters (D_m) and of the geometric standard deviations (σ), as well as the percentage of the total measured mass of the chemical species in the given mode.

3.3. Modal parameters for the summer aerosol

3.3.1. Non volatile marine species

Sodium during the summer periods is essentially present in the coarse size fraction of the aerosol and does not show any significant tailing in the submicron range, as frequently seen in purely marine environments [Fitzgerald, 1991; Huebert *et al.*, 1998]. The mean aerodynamic diameters (MAD), at about 3.5 μm (Table 5), are in the upper range previously observed at the site [Kerminen *et al.*, 1997a, 1999] and do not vary significantly between marine and mixed air masses. These MADs are lower than those measured over marine environments [O'Dowd *et al.*, 1997], a possible indication of aged aerosol further supported by the rather low concentrations (see Table 4). Concentrations of sodium (and that of the other marine species) are below the detection limits in our conditions for the continental air masses.

The size distributions of magnesium peak very closely to that of sodium for marine and mixed air masses, with a very similar dispersion, suggesting a quasi-exclusive marine origin.

This is confirmed by the sea-water enrichment factors (EF) (defined as $EF_x = (X/Na)_{spl}/(X/Na)_{sea}$, with references for marine ratios from *Holland* [1978]), with median values of 0.92 and 0.93 for marine and mixed air masses, respectively.

Species	Mode	Marine			Continental			Mixed		
		Dm	σ	Mass	Dm	σ	Mass	Dm	σ	Mass
Na ⁺	Coarse	3.54	1.92	100	-	-	-	3.44	1.84	100
Cl ⁻	Coarse	4.55	1.80	100	-	-	-	4.40	1.47	100
K ⁺	Coarse	4.05	1.99	100	-	-	-	4.32	1.84	98
Mg ²⁺	Coarse	3.79	1.92	100	-	-	-	3.71	1.95	100
Ca ²⁺	Coarse	4.45	1.96	100	-	-	-	4.67	1.88	100
	Coarse1	1.83	1.31	68						
NO ₃ ⁻	Coarse2	5.07	1.28	30	2.87	1.83	97	3.30	1.76	98
	Acc	-	-	-	0.68	1.49	12	0.75	1.43	10
Fe	Coarse	5.40	1.91	99	4.33	1.78	85	4.65	1.81	89
	Acc	0.54	1.48	5	0.31	1.59	25	0.44	1.49	14
Al	Coarse	5.07	1.84	94	5.11	1.99	75	4.47	1.84	81
Si	Coarse	5.51	1.92	99	4.82	2.15	94	4.56	1.85	94

Table AII- 5 : Modal parameters for the species mainly in the supermicron range during the summer campaigns according to the type of air masses. Dm: mean aerodynamic diameter, in μm , σ : mean geometric standard deviation; Mass: average % of the mass in the given size mode for the chemical species considered.

The MADs for calcium and potassium are significantly larger than those of sodium. However, median EFs for calcium (0.87 for the marine cases and 0.72 for the mixed cases) are suggestive of a predominant marine source for that species. We calculated the MADs of sodium for the subsets of samples for which calcium is above detection limit. It gives values (4.2 μm and 3.7 μm for marine and mixed classes, respectively) much closer to the MADs of calcium. These subsets have higher sodium concentrations than the initial data sets. It seems therefore that the apparent discrepancy between the MADs of sodium and calcium is indeed linked to an artifact were calcium data are obtained for air masses with high concentrations in sea salt and larger particles, corresponding to shorter transit times from the sea or lower scavenging during transport [*Ten Harkel*, 1997].

The exact same situation is observed for potassium. However, the slightly larger EFs (1.24 and 3.57 for marine and mixed cases, respectively) may be indicative of additional sources. First, it should be mentioned that an accumulation mode is evident in a few samples from the mixed class, which is generally related to combustion sources like biomass burning [Jaffrezo *et al.*, 1998b]. This mode only accounts for a small fraction of the mass and cannot significantly affect the EFs. Second, an additional source of supermicron K could be the open cast mining in Zapoljarny located in the Kola peninsula [Reimann *et al.*, 1997]. However, the size distributions of potassium and calcium remain clearly unimodal in the supermicron range, with no indication of mixing of particles coming from several sources with different characteristics. It is therefore possible that part of the changes in the values of EFs for calcium and potassium reflects fractionation processes of sea salt particles at temperature above freezing, as discussed by Mouri *et al.* [1993] and Sirois and Barrie [1999].

3.3.2. Species from crustal origin

The elemental concentrations of aluminum, silicon and iron are extremely low in all samples (Table 4). The crustal fraction (calculated with the crustal mass = $12.26 \cdot [\text{Al}]$, Mason [1966]) is lower than 10 % of the total mass on average in all types of air masses. Concentrations are in the range previously measured at high northern latitude sites in summer [Maenhaut *et al.*, 1989]. They are on average of the same order of magnitude or even lower for the mixed and continental cases compared to the marine ones. This unexpected result is related to the general decrease of the mass in the supermicron mode in mixed and continental air masses. It points to very low emissions of crustal species from the soil in the region during summer.

Median crustal enrichment factors for Si (with Al taken as the reference, and the mean crustal ratio taken from Mason [1966]) are very close to 1.00 (at 0.93 and 1.01 for marine and mixed cases, respectively), while those of Fe are slightly higher (1.94 and 2.50, respectively). These values are in the ranges previously measured in the Arctic [Maenhaut *et al.*, 1989; Virkkula *et al.*, 1999] and are indicative of a main crustal source. For the continental cases, the crustal EFs of Si and Fe were 0.50 and 2.60 respectively. A depletion of Si in aerosols, when using the average rock composition of Mason [1966] as reference composition and Al as reference element, is very commonly found and is attributed to crust-to-air fractionation [Rahn, 1976; Schütz and Rahn, 1982].

The main fraction of the mass of these 3 crustal species is essentially in the supermicron fraction of the aerosol. Their MADs, in the range from 4.5 to 5.5 μm , are in good agreement

with previous measurements away from strong source regions [Davidson and Osborn, 1986]. They are in-between results from studies in source regions like the Saharan desert [Gomes *et al.*, 1990] and very remote sites like Greenland [Hillamo *et al.*, 1993]. In our data set, the MADs tend to be lower when going from marine to continental air masses, in agreement with the decrease of concentrations. They remain higher than those of sea salt species in all types of air masses, in agreement with the expectation of external mixing of the particles bearing these two types of chemical species.

Aluminum and iron each have a significant fraction of their mass in the submicron size range for mixed and continental air masses (Table 5). The proportions are increasing as the air mass has a more pronounced continental influence. Silicon is not significantly associated with these submicron fractions, an indication that part of the Al and Fe could be anthropogenic, and could, for example, be coming from coal burning [Pacyna, 1986, and references therein]. In both mixed and continental classes, submicron MADs of iron are larger than that of aluminum. Iron is clearly associated with the droplet mode, while aluminum remains in the condensation mode. The low geometric standard deviations (at about 1.50) and the high frequency of occurrence of these distributions show that these differences are not artifacts.

A tentative hypothesis for explaining the marked differences in the behavior of iron and aluminum in the submicron mode is related to the process of formation of the droplet mode, first suggested by Hering and Friedlander [1982]. As demonstrated by several investigators [see Kerminen and Wexler, 1995, and references therein], the only process able to generate both a rapid growth of the condensation mode and a split into two distinct modes is cloud (or fog) processing and associated aqueous phase sulfate production. Knowing the catalytic efficiency of iron in SO₂-to-sulfate conversion, cloud processing might explain the distribution of submicron iron relative to that of aluminum, provided that these two elements have been externally mixed (or at least partly so) when emitted to the atmosphere. Estimating the viability of this mechanism is hindered by the lack of data concerning the primary iron and aluminum size distributions, and the extent by which the sampled air masses have been processed by clouds/fogs. The situation is further complicated by the presence of organic species which can influence both the particle activation [Facchini *et al.*, 1999] and the iron-catalyzed SO₂ oxidation [Grgic *et al.*, 1998]. It should be mentioned that concurrent measurements at Sevetijärvi during summer 1998 [Ruellan *et al.*, 2001] indicate a large organic fraction of the aerosol in this forested area, with an average ratio of 1.3 between the particulate organic matter and sulfate, and an average water-soluble fraction of about 49 % for

this organic matter. Clearly, more investigations are needed on the role of organic species in the formation of the droplet mode, and on the links with trace metals.

3.3.3. Nitrate

Nitrate concentrations in our samples are rather low (Table 4), and nitrate represents only a small fraction of the total mass (about 5 % on average). This is a very different situation compared to that at many mid latitude sites largely influenced by anthropogenic emissions, where nitrate can represent a large fraction of the inorganic component [Hering and Cass, 1999]. Nitrate concentrations during this study are however in the range of previous measurements at the site [Virkkula *et al.*, 1999 ; Ricard *et al.*, 2001a], and comparable to results in Iceland [Prospero *et al.*, 1995] and Svalbard [Staebler *et al.*, 1999]. In the same way as for crustal species, it is striking that average concentrations of nitrate are higher during marine episodes than in the two other classes of air masses. Again, this is related to the general depletion of the coarse mode in these later cases. However, the contribution of nitrate to the mass fraction of the coarse mode increases dramatically from marine to continental air masses, as can be calculated from Table 4.

As mentioned previously (section 3.1), nitrate is measured essentially in the supermicron size range at our site. It is well known that particulate nitrate in the coarse mode of the aerosol can be formed from reactions of gaseous NO_y on sea-salt and soil dust aerosol [Zhuang *et al.*, 1999a and references therein]. In our data set, the shapes of the size distribution of nitrate are different between the marine class and the continental and mixed ones (Table 5). In marine aerosol, nitrate is bimodal, with most of the mass associated with the finer mode. This mode is likely to be formed *via* the reaction of various NO_y species with wet sea salt particles or, alternatively, *via* the incorporation of NO_y into sea-salt based cloud/fog droplets and subsequent chemical reactions in these droplets (see section 3.3.4 for corresponding reactions involving sulfur). The reaction may not have sufficient time to come to completion in our marine samples, as indicated by lower MAD of nitrate (1.8 μm) compared to the average median surface diameter of sodium (2.3 μm), in agreement with thermodynamic calculations showing undersaturation with respect to gas phase HNO_3 in marine cases [Fridlind *et al.*, 2000]. The second supermicron mode nitrate is due to reactions with crustal species, and similar MADs for both types of compounds suggest more complete reactions. Equivalent size distributions between nss-Ca and nitrate are also presented by Zhuang *et al.* [1999b] from measurements in Hong Kong, indicative of volume reactions.

The situation is much less clear in the mixed and continental classes, in which nitrate is monomodal. The MADs and standard deviations are very similar to that of sodium in the mixed class, suggesting an association of nitrate essentially with sea salt particles. The comparison is not possible in the continental cases, with the marine species below detection limits. The small MADs for these last samples are not in favor of an association with crustal particles, however.

3.3.4. Sulfate

The concentration of total sulfate measured during these summer periods are in the range previously measured at the site [Virkkula *et al.*, 1999; Ricard *et al.*, 2001a]. Sea salt sulfate was first calculated under the common assumption that the ratio sea-salt- $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ is constant in all size ranges and equal to the sea water ratio. This assumption is however not necessarily valid, as fractionation processes can take place [Mouri *et al.*, 1993]. No better estimation of the fraction of sea salt sulfate is currently available. It should be mentioned that none of our samples shows $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ ratios lower than the sea water ratio in any size range. However, this does not exclude the possibility of sea salt fractionation, as even the samples from the marine cases are significantly affected by anthropogenic and crustal emissions, as indicated previously. Due to the size distribution of sodium, the calculated sea salt sulfate is always in the supermicron range. Its fraction represents on average 58 % and 36 % of the sulfate in that size range in our data set for marine and mixed classes, respectively. Since no sodium was measured in the continental case, the sea salt fraction can be estimated at 7 % at most, using the detection limits of sodium in these samples. However, sea salt sulfate represents a much lower fraction of the total sulfate, as shown in Table 4.

Nss-sulfate consistently shows a multi-modal distribution, with generally 2 modes in each of the sub- and super- micron size ranges (Table 6). The standard deviations for all the modes in the 3 types of air masses are indicative of very narrow distributions. Also, as mentioned in section 3.2., nss- sulfate is frequently measured in the Aitken mode. There is only one mode left in the supermicron size range in the continental air masses, most probably because of the general decrease of the concentrations due to aging, as indicated previously. As a consequence, the fraction of nss- sulfate in the supermicron size range is drastically decreasing when going from marine to continental samples, with samples from the mixed cases in between (Table 6). This fraction contributes to a marginal part of the total sulfate mass in the continental air masses.

Species	Mode	Marine			Continental			Mixed		
		Dm	σ	Mass	Dm	σ	Mass	Dm	σ	Mass
Nss SO ₄ ²⁻	Acc1	0.32	1.26	47	0.28	1.31	29	0.32	1.30	34
	Acc2	0.69	1.28	30	0.56	1.30	63	0.65	1.31	48
	Coarse1	1.94	1.23	13	1.59	1.19	6	1.58	1.22	9
	Coarse2	5.16	1.30	10	-	-	-	4.50	1.30	6
NH ₄ ⁺	Acc1	0.31	1.28	39	0.30	1.35	43	0.32	1.27	49
	Acc2	0.70	1.29	36	0.70	1.25	53	0.71	1.27	36
	Coarse1	2.26	1.27	12	-	-	-	1.85	1.26	6
	Coarse2	5.72	1.33	13	-	-	-	4.66	1.32	7
MSA	Acc1	0.31	1.27	59						
	Acc2	0.71	1.24	22	0.40	1.64	92	0.42	1.52	83
	Coarse	2.02	1.36	19	1.67	1.31	7	1.81	1.37	15
Oxalate	Acc1	0.29	1.27	38	0.26	1.29	20	0.32	1.28	33
	Acc2	0.78	1.25	28	0.57	1.39	46	0.63	1.28	22
	Coarse1	1.94	1.36	34	1.74	1.24	32	1.51	1.26	31
	Coarse2	-	-	-	-	-	-	4.58	1.23	13
Succinate	Acc1	0.31	1.23	23	0.32	1.36	68	0.32	1.27	33
	Acc2	0.62	1.23	27	0.53	1.26	23	0.70	1.30	42
	Coarse1	-	-	-	1.50	1.22	7	2.03	1.24	11
	Coarse2	5.45	1.41	50	-	-	-	5.50	1.30	12
Glutarate	Acc1	0.31	1.23	26	0.30	1.33	67	0.31	1.25	45
	Acc2	0.61	1.23	32	0.54	1.30	33	0.66	1.25	28
	Coarse1	2.49	1.25	4	-	-	-	1.55	1.24	15
	Coarse2	5.76	1.36	38	-	-	-	3.93	1.31	12

Table AII- 6 : Modal parameters for the species mainly in the submicron range for the summer campaigns according to the type of air masses. Dm: mean aerodynamic diameter, in μm , σ : mean geometric standard deviation; Mass: average % of the mass in the given size mode for the chemical species considered.

Supermicron nss- sulfate is clearly bimodal in the marine and mixed air masses, following very closely the size distribution of nitrate for the former cases. The average nss-sulfate/sodium ratio (in equivalents) for the finer of the two coarse modes is about 0.078 in

the marine cases and about 0.34 in the mixed cases. As shown by *Clegg and Toumi* [1998], nss-sulfate/sodium ratios in excess of 0.01 cannot usually be achieved without the processing of sea-salt particles by clouds (or fogs). The strength of marine clouds in accumulating sulfate into the sea salt particles has been demonstrated also by *O'Dowd et al.* [2000]. Note that the substantially lower MAD of nss-sulfate compared with that of sodium in the finer coarse mode is fully consistent with cloud processing being the main source of nss-sulfate in this mode. The very similar MAD of nitrate in the marine cases suggests that cloud processing might also be responsible for most of the nitrate formation in this mode.

With few exceptions, submicron nss-sulfate consistently shows a bimodal size distribution, with distinct condensation and droplet modes. This is a common feature found in many studies using sufficiently detailed size resolution, and has been shown for urban sites [*Hering and Friedlander*, 1982; *Wall et al.*, 1988; *Sloane et al.*, 1991; *Hering et al.*, 1997; *Zhuang et al.*, 1999a], and remote areas like Antarctica [*Teinilä et al.*, 2000], Greenland [*Kerminen et al.*, 1998], or the High Arctic [*Hillamo et al.*, 2001]. Interestingly, the MADs and their standard deviations of these 2 modes for nss-sulfate do not significantly change between the different types of air masses in our samples. These MADs are also very similar to the values previously reported in the studies mentioned above. It points to the permanency of the processes leading to these size distributions. However, the respective contributions of each mode to the total mass of nss-sulfate show a striking evolution between the different types of air masses in our data set. The condensation mode is dominant in the marine cases, with its importance largely decreasing in the mixed and continental air masses, in agreement with an hypothesis of further aging of the aerosol taking place through increased processing during cloud cycles for the latter two cases.

3.3.5. Ammonium

The concentrations of ammonium are in the range of the previous measurements at the site [*Virkkula et al.*, 1999; *Ricard et al.*, 2001a]. Ammonium generally shows a multimodal size distribution tightly linked with that of nss-sulfate, with also the majority of its mass in particles of sizes lower than 1 μm (Table 6). Here again, the MADs of the submicron modes do not significantly change according to the type of air masses, and the dispersions of all the modes are very comparable to that of nss-sulfate. All these characteristics point to the very high probability of internal mixing of ammonium and nss-sulfate.

The bimodal size distribution in the submicron size range is a common feature, as demonstrated by previous studies in urban [*Zhuang et al.*, 1999a], Arctic [*Kerminen et al.*,

1997a], or Antarctic sites [Teinilä *et al.*, 2000], indicating that the processes of formation of these modes are influencing both nss-sulfate and ammonium. However, the changes of the contributions of the two modes to the total mass of ammonium according to the air mass type are not as clear as for nss-sulfate, with more even contributions in the three cases. As a consequence, the equivalent ratio between ammonium and nss-sulfate does not show very marked tendencies between the marine and mixed air masses according to the mode, with ratio of 0.33, 0.34, and 1.21 for the condensation mode, and 0.48, 0.18 and 0.69 for the droplet mode in the marine, mixed, and continental cases, respectively. However, it tends to indicate more neutralization in the continental cases, in rough agreement with stronger emissions of ammonia, but more cases would be needed for drawing firm conclusions.

As for nss-sulfate, the size distribution of ammonium is bimodal in the supermicron size range, in support of the hypothesis of external mixing of the two supermicron modes. Compared to sulfate, concentrations of ammonium are equivalent in the “marine mode” and the “crustal mode”. The equivalent ratios $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$ are rather low and decrease from the marine to the mixed cases, with average values at 0.37 and 0.52 for the “marine mode” and “crustal mode” in the marine cases, and 0.16 and 0.28 in the mixed cases, respectively. It shows that proportionally more sulfate than ammonium is produced and/or incorporated in this latter type of air masses, the sulfate forming associations with other cations initially present on the basic marine and crustal particles.

3.3.6. Chloride

Concentrations of chloride are of the same order of magnitude as in previous studies at the same site, and significantly decrease from the marine to the mixed cases, with the continental cases below detection limits, as for the other species from marine origin (Table 4). The chloride mass is essentially located in the supermicron size range, with no tailing in the submicron mode (Table 5). The MADs are larger than that of the other marine species (sodium, magnesium), but the dispersions are still rather narrow. Similarly to these other marine species, the MADs of chlorine do not change significantly between the marine and the mixed cases.

The marine enrichment factors of chloride decrease from the marine to the mixed cases with average values at 0.70 and 0.61, respectively. Assuming that all chloride is coming from sea salt, we can calculate the lost fraction of chloride from the aerosol, with

$$\text{Cl}_{\text{lost}} = (1.80 * [\text{Na}^+]_{\text{sample}} - [\text{Cl}]_{\text{sample}}) / (1.80 * [\text{Na}^+]_{\text{sample}})$$

where 1.80 is the Cl⁻/Na⁺ mass ratio in seawater [Holland, 1978]. The total chloride released is in the range from 7 to 70 %, depending on the samples.

Impactor stage	7	8	9	10	11
Size range	0.8-1.1 μm	1.1-1.7 μm	1.7-2.7 μm	2.7-4.5 μm	4.5-8.6 μm
Marine (n = 11)	65 ± 30	50 ± 30	39 ± 27	31 ± 26	22 ± 20
Mixed (n = 14)	82 ± 18	74 ± 21	62 ± 18	36 ± 21	22 ± 19

Table AII- 7 : Average fraction of chloride lost from the supermicron stages of the SDI for the 2 summer campaigns according to the air masses. Arithmetic mean ± standard deviation. n : number of samples. The 12th stage is not considered, with low concentrations usually below dl.

Table 7 presents the arithmetic average lost fraction of chloride for each supermicron impactor stage according to the type of air mass. It shows that the loss is more severe in the lower end of the supermicron mode, in agreement with results from Zhuang *et al.* [1999b], Volpe *et al.* [1998], Pio and Lopez [1998], or Kerminen *et al.* [2000], and as reviewed by Graedel and Keene [1995]. Table 7 also indicates that the loss is more pronounced in the mixed cases than in the marine cases, in agreement with the evolution of the EFs of chloride. These results could be in line with the hypothesis of the degassing of HCl under the acidification of the marine aerosol provided by sulfate and nitrate, with a good agreement between the size ranges of the two acids in the “marine mode” and the loss of chloride. Figure 5 presents the scatter plot of the chloride deficit versus the sum of nitrate and excess sulfate (in nEq.m⁻³) in the size range encompassing sulfate and nitrate in the “marine mode”, e.g. between 1 and 4 μm on average. This size range therefore excludes most of the nitrate and sulfate linked with the “crustal mode”. Excess sulfate is calculated as nss-SO₄²⁻ minus NH₄⁺.

Figure 5 shows that the chloride deficit is indeed most of the time not compensated by the input of nitrate and excess sulfate. This result is in line with previous observations showing that some other processes may be involved in the chloride deficit [Zhuang *et al.*, 1999b; Volpe *et al.*, 1998]. It should be noted that in our case, other strong acids (oxalate and MSA) are not in concentrations large enough to account for the discrepancy. Other processes are proposed for explaining the chloride loss [Oum *et al.*, 1998; Knipping *et al.*, 2000], including the reaction :



The requirement for an acidic solution for this reaction to take place would explain a larger chloride loss in the size range associated with the excess sulfate and nitrate. Further, we can note that the chloride loss is producing Cl_2 and not HCl . Such a process would be in agreement with concurrent observations during our summer campaigns showing that actual HCl concentrations can be very often much lower than concentrations calculated under the assumption that all chloride released is hydrogen chloride [Ricard, 2001].

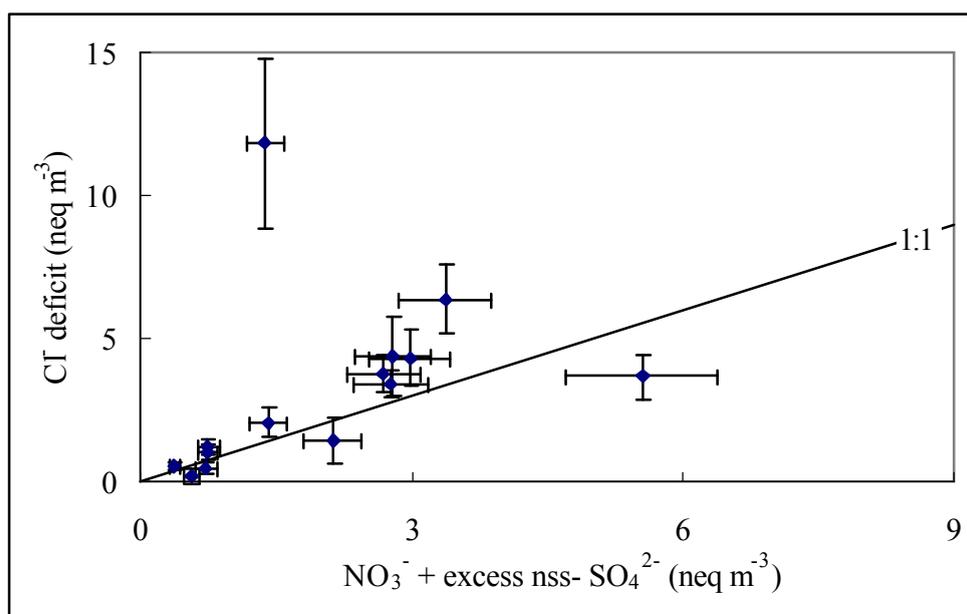


Figure AII- 5 : Chloride deficit calculated from the sea salt ratio, compared with the sum of excess nitrate and sulfate in the coarse mode

3.3.7. Methanesulfonate

Concentrations of MSA are in the range of other measurements at the same site in summer [Kerminen *et al.*, 1997a; Ricard *et al.*, 2001a], and do not vary on average according to the origin of the air masses (Table 4). Most of the mass is located in the submicron fraction, in agreement with previous studies in high latitudes remote areas [Kerminen *et al.*, 1998; Teinilä *et al.*, 2000; Hillamo *et al.*, 2001]. In the marine air masses, submicron MSA is bimodal with MADs and dispersions very close to that of nss- sulfate suggesting internal mixing. Concentrations are on average larger in the condensation mode, in agreement with previous studies in remote marine sites [Pzenny *et al.*, 1989; Quinn *et al.*, 1996; Teinilä *et al.*, 2000; Hillamo *et al.*, 2001]. Unlike those of nss- sulfate, the size distributions of MSA are monomodal in the submicron size range for the two other classes of air masses. In these cases, the geometric standard deviations are larger than that of the other species, which is consistent

with the fact that MICRON may not be able to resolve the two modes. Supermicron MSA is monomodal and seems to be associated with nss- sulfate and ammonium in the “marine mode”. No detectable amounts of MSA are observed in the “crustal mode”. The fraction of MSA bound to supermicron particles decreases significantly when going from marine to continental air masses, consistent with a respective decrease in the concentration of sea-salt particles compared with submicron sulfate particles.

The mass ratio $R = \text{MSA} / \text{nss SO}_4^{2-}$ is roughly indicative of the influence of biogenic marine emissions for the production of nss sulfate. For the marine air masses, this ratio is larger for the condensation mode ($R = 0.13$) than for the droplet mode ($R = 0.07$) suggesting differences in the production mechanisms of the two species and a higher proportion of biogenic sulfate in the condensation mode than in the droplet mode. These values are quite consistent with previous measurements at the same site [Kerminen *et al.*, 1997a]. R is slightly larger in the continental air masses (0.07) than in the mixed ones (0.04) for the submicron size range but this value is rather variable, due to some samples with high concentration of nss-sulfate in the latter class. R is indeed decreasing, with values below 0.03, as the anthropogenic influence is increasing in the continental class. Values of R for the supermicron mode (0.15, 0.08, and 0.07 for the marine, mixed, and continental air masses, respectively) are indicative of a higher influence of the biogenic sulfate on total sulfate in this size range in the marine case, with further production processes involving anthropogenic SO_2 only in the other types of air masses.

3.3.8. Low-molecular-weight dicarboxylic acids

The short-term variability and seasonal variations of concentrations of low molecular weight dicarboxylic acids at Sevetijärvi are discussed in Ricard *et al.* [2001a] and Kerminen *et al.* [1999]. Values presented in Table 4 are in the range of these other measurements. This table shows that concentrations of oxalate largely increase when going from marine to continental air masses, while the concentrations of glutarate are roughly the same in all types of air masses. The trend for succinate is in between that of the two other acids. While the sources and formation processes are still speculative for the C_4 and C_5 diacids [Chebbi and Carlier, 1996; Kawamura *et al.*, 1996], this general behavior is in line with our slightly better knowledge of variability in oxalate concentrations [Kawamura *et al.*, 1993; 1996].

Very few measurements are available for the size distribution of organic diacids and even fewer were performed in the high northern latitudes [Jaffrezo *et al.*, 1998b; Kerminen *et al.*, 1999]. Table 6 shows that all three acids have well-developed bimodality in the submicron

mode, with small standard deviations in all types of air masses. The values for the MADs are in line with the hypothesis of internal mixing of these acids with sulfate and ammonium. At the very least, there is always 50 % of the mass in the submicron size range, but that proportion can be much higher. The submicron modes become overwhelmingly dominant in the continental air masses for glutarate and succinate, while the proportions between the two size ranges are more balanced for oxalate in all types of air masses. Together with well-differentiated evolutions of the repartitions between the droplet and condensation mode, it probably points to different formation processes for oxalate compared to the C₄ and C₅ diacids. While the mass proportions of C₄ and C₅ increase essentially in the condensation mode for continental air masses, the increase for oxalate occurs in the droplet mode. Finally, another major difference between oxalate and the other acids concerns the association of the longer chain species mainly with the “crustal mode“ in the supermicron size range in the marine case, while oxalate is essentially linked with the “marine mode”. Overall, these differences suggest an hypothesis of the predominance of liquid phase oxidation for the production of oxalate, while gas phase oxidation of precursors followed by adsorption onto particles could be a major pathway for the production of glutarate and succinate in the aerosol. These hypotheses should be seen as very speculative, owing to our very scant knowledge of the precursor species.

3.4. Modal parameters for the winter aerosol

Table 8 presents the modal parameters for the aerosol sampled during the winter period. As mentioned in section 3.1., nitrate is not considered since there are potentially strong sampling artifacts for this species. However, the concentrations are very low, with a median concentration at about 25.1 ng.m⁻³ non-corrected. Also, the raw results show that nitrate is most probably located essentially in the supermicron mode. Further, the size distributions are not presented for crustal species due to the much longer sampling time for the SDI samples for PIXE analysis in winter. Median concentrations during this winter period were 5.0, 6.0, and 9.0 ng.m⁻³ for Al, Si, and Fe, respectively (n = 12), indicating an even lower importance of the crustal mass fraction in winter compared to summer. In agreement with the seasonal variations of the concentrations observed at the site [Ricard *et al.*, 2001a], the concentrations of MSA and organic acids were below detection limits for our conditions during this winter period. Also, concentrations of K⁺ and Ca²⁺ were too low for proper inversions with MICRON. Finally, it should be kept in mind that the heating of the sampling line for IC analysis leads to the determination of size distributions for dry aerosol.

Species	Mode	Marine			Continental			Mixed		
		Dm	σ	Mass	Dm	σ	Mass	Dm	σ	Mass
Nss	Acc1				0.32	1.30	32			
	Acc2	0.44	1.36	93	0.65	1.34	59	0.38	1.46	94
SO ₄ ²⁻	Coarse	1.39	1.25	3	1.65	1.20	8	1.53	1.29	5
NH ₄ ⁺	Acc1				0.30	1.29	30			
	Acc2	0.45	1.59	89	0.64	1.29	65	0.37	1.27	95
	Coarse	3.26	1.46	11	2.12	1.20	4	2.37	1.22	5
Na ⁺	Acc1	-	-	-	0.30	1.19	5	0.32	1.26	7
	Acc2	-	-	-	0.75	1.27	30	0.78	1.25	15
	Coarse	2.59	1.72	92	1.66	1.51	64	1.73	1.86	78
Cl ⁻	Acc	-	-	-	-	-	-	0.87	1.28	14
	Coarse	2.87	1.70	96	-	-	-	2.94	1.81	86
Mg ²⁺	Coarse	2.95	1.96	100	-	-	-	-	-	-

Table AII- 8 : Modal parameters for the winter campaign according to the air mass. Dm: mean aerodynamic diameter, in μm , σ : mean geometric standard deviation; Mass: average % of the mass in the given size mode for the chemical species considered.

3.4.1. Species of marine origin

Like during the summer period, concentrations of the species from marine origin (sodium, chloride and magnesium) are largely decreasing when going from the marine to the continental cases (Table 4). They are in the same range for both seasons, and comparable to previous measurements at the site.

The size distributions of all these species are somewhat classical in the marine cases, with only one mode in the supermicron size range comprising all the mass for each species. All MADs are very close, with narrow dispersions, an indication of internal mixing of these species. Both the lower MADs and the slightly lower dispersions compared to results from the summer period may be related to the sampling of dry aerosol [Ricard *et al.*, 2001b]. Median sea-water EFs for magnesium and chloride (of 1.25 and 1.04, respectively) are indicative of their exclusive marine source. The slightly larger than unity EF for Mg²⁺ could be linked to some amount of fractionation of the marine aerosol at low temperatures, with depletion of Na⁺ and SO₄²⁻ under the formation of Na₂SO₄, as described by Rankin *et al.* [2000] and references therein. Continuous measurements during EAAS indicated some extent of this process during

winter, for samples with an origin from the Arctic Ocean [Ricard *et al.*, 2001a]. However, the sea-water EF for total sulfate in the supermicron mode is always above unity in all our winter samples with a marine origin, which does not allow firm conclusion regarding the occurrence of fractionation during this study. If it occurs, it will lead to an underestimation of the nss-sulfate supermicron fraction presented in Table 8.

The median MAD of chloride in the marine cases is slightly larger than that of sodium but the difference is by far less important than during summer. Together with an EF close to unity and a low amount of nss-SO₄²⁻ in the supermicron mode, it shows that the chloride release was not taking place in significant amount in these winter samples.

Evaluation of the amount of fractionation in the mixed and continental cases is not possible, with concentrations below detection limit for magnesium. We can see that the sea-water EF of chloride in the mixed cases is slightly larger than in the marine cases (1.25 and 1.04, respectively), suggesting some cases of fractionation. The supermicron mode in the continental and mixed air masses still comprises most of the mass of sodium and chloride, but a well identified bimodal distribution is now present in both cases in the submicron size range. Several studies present similar results performed at semi-urban sites [John *et al.*, 1990] and in remote sites in Antarctica [Teinilä *et al.*, 2000] and the Arctic [Barrie *et al.*, 1994; Hillamo *et al.*, 2001]. However, no mechanism is currently proposed to explain the occurrence of these submicron modes.

3.4.2. Non-sea-salt sulfate and ammonium

Nss-sulfate concentrations at Sevetijärvi are on average higher during winter than during summer, in relation with the formation of the Arctic Haze. The difference between the two seasons is less marked for ammonium [Ricard *et al.*, 2001a]. The impactor sample set does not actually show these general trends, with median concentrations lower in winter for both species (Table 4).

In the same way as for the summer samples, nss- sulfate and ammonium are fully associated with the submicron modes in all types of air masses, this size range comprising most of their total mass. Both distributions are monomodal in the marine and mixed cases, and the relatively narrow dispersions may be indicative of actual monomodality. The condensation and droplet modes become well identified in the continental cases, which may be the sign of more processing of the aerosol through fog/cloud cycles in these latter situations. Like during summer, the proportions of nss- sulfate and ammonium are larger in the droplet mode than in the condensation mode. Despite sampling conditions leading to dry

aerosol, the MADs of these submicron modes are rather similar to those obtained during the summer period. Since parallel experiments during EAAS showed that the MADs in the submicron mode were marginally affected by sampling in dry conditions compared to ambient RH [Ricard *et al.*, 2001b], this winter result indicates that low temperatures do not change significantly the formation processes of the submicron modes.

The median equivalent ratio $\text{NH}_4^+ / \text{nss- SO}_4^{2-}$ indicates a really acidic aerosol in the submicron mode in the marine and mixed cases (0.14 and 0.08, respectively), which tends to be more neutralized in the continental cases (0.88 and 1.04 for the condensation and droplet modes, respectively). This trend is the same as during the summer period, but the acidity is more pronounced on average, in agreement with the general seasonal variations measured during the whole program [Ricard *et al.*, 2001a].

The MADs of the supermicron mode of nss- sulfate slightly increase from the marine to the continental air masses but, in range of 1.4 to 1.6 μm , stay close to the surface mode diameter of the marine aerosol. The dispersion is low, and the proportion of the sulfate mass associated with that mode slightly increases in the continental air masses, indicative of further production despite the very large mass reduction of that mode for these air masses (Table 4). There is no nss- sulfate associated with a “crustal mode” for any of the air masses.

The MADs of ammonium in the supermicron range are variable according to the type of air mass, and do not seem directly associated with nss sulfate. The large MAD and narrow dispersion in the marine case may indicate an association with a “crustal mode” larger than the “marine mode”. The MADs are much smaller in the other two air mass classes, and the dispersions are still rather narrow. However, the size distribution of ammonium cannot be discussed in further details because the concentrations are too close to the detection limit in this size range.

4. Summary and conclusion

The chemistry of the aerosol according to size was investigated at Sevettijärvi (69°35'N., 28°50'E., 130 m. a.s.l.) in Finnish Lapland during the summers 1997 and 1998, and the winter 1997-1998, in the course of the EAAS program. Twelve-hour sampling was maintained during the three campaigns using an SDI (12-stage Small Deposit area low pressure Impactor) for the analysis of the ionic constituents, with bulk sampling performed in parallel. SDI sampling was also performed on a longer time base for the analysis of elemental

constituents by PIXE. Samples were classified into three groups (marine, continental, and mixed) according to the origin of the air masses inferred from backtrajectory calculations.

Comparison of impactor and bulk sampling indicates a reasonable agreement ($\pm 15\%$) for most chemical species studied (sodium, chloride, calcium, magnesium, potassium, nitrate, ammonium, oxalate, and succinate) during the summer period, but suggests potential positive artifacts with bulk sampling for sulfate as well as larger differences between the two techniques for MSA and glutarate. The winter sample set shows larger disagreements for all species but an excellent proportionality still exists, except for nitrate which is severely perturbed.

The aerosol generally shows a typical size distribution with two accumulation modes (a condensation mode with a MAD around $0.3 \mu\text{m}$ and a droplet mode around $0.65 \mu\text{m}$) and one or two supermicron modes, which is consistent with many studies worldwide. The Aitken mode ($\text{MAD} < 0.15 \mu\text{m}$) is not discussed because of the large uncertainties associated with the low concentrations. The concentrations of all species are in the ranges previously measured at the site. Their general trends are in good agreement with the classification based on the air masses backtrajectories. They show a large decrease of the concentrations of marine species when going from the marine class to the continental one, in parallel with an increase of nss sulfate, ammonium, and oxalate. A major point is the very large decrease of the contribution of the supermicron modes to the total mass of the aerosol for the continental cases, both during summer and winter. With about 15 % on average, the supermicron fraction of the ionic components could be considered negligible in terms of mass for the continental air masses. The predominance of the submicron modes in these continental cases is reinforced in summer by a large increase of their mass due to aerosol processing, which seems more limited in winter. This change in the structure of the aerosol between the marine and the continental cases, most probably linked with aging, deposition processes, and lack of primary sources of crustal species, limits the formation of some secondary species, like nitrate and organic acids.

During summer, a supermicron mode from marine origin with MAD around $3.5 - 4.0 \mu\text{m}$ comprises most of the mass of sodium, magnesium, calcium, potassium and chloride. Together with similar dispersions and sea-water EFs close to unity, this is suggestive of an internal mixing of these species in sea salt particles. These particles happen to be modified by aging processes (surface reactions, incorporation after activation in fog and/or clouds), with associations with nss- sulfate, nitrate, ammonium, MSA, oxalate, and glutarate. The modifications increase from the marine cases to the continental ones. As a consequence of

these aging processes, chlorine is driven out of the sea salt aerosol. However, the loss is not fully compensated by excess sulfate and nitrate, a possible indication of the importance of processes other than acidification.

A second supermicron mode in the summer aerosol is formed mainly by crustal species, with MADs in the range 4.5 – 5.5 μm . This mode is also modified by interactions with secondary species, including nss- sulfate, nitrate, ammonium, and organic diacids (oxalate, succinate, glutarate). The fact that the MADs are comparable for crustal species (Al, Si, and Fe) and for secondary components may be an indication of more complete reactions and internal mixing.

The submicron summer aerosol is most of the time split into condensation and droplet modes, a sign of aging through activation processes. These modes do not include species of marine origin nor nitrate, but associations of Al and Fe are found in the mixed and continental cases. Iron is found preferentially in the droplet mode, which may be linked with its catalytic properties for the oxidation of SO_2 . The very similar MADs and dispersions obtained for nss-sulfate, ammonium, MSA, and the organic diacids legitimate the hypothesis of internal mixing for these species in most cases. The large increase of concentrations for nss- sulfate, ammonium, and oxalate in the droplet mode compared to the condensation mode when going from the marine cases to the continental ones is in agreement with our current knowledge of the formation processes of the droplet mode. Conversely, larger proportions of succinate and glutarate in the condensation mode would be in line with an hypothesis of preferential production by oxidation in the gas phase for these species. The submicron modes are rather acidic in all the cases, but there is a tendency towards more neutralization in the continental class.

The size distribution of the aerosol experiences some changes during the winter period. First, many species have lower concentrations than in summer, which prevents identification of their distribution (calcium, potassium, MSA, and organic acids). Second, the larger supermicron mode linked with crustal species is no more apparent, also due to the reduction of their concentrations. Third, the “marine mode”, with dry MAD about 2.5 – 3.0 μm , includes most of the mass of the marine species (sodium, chloride, magnesium) in the marine class like during the summer period, while a non negligible fraction of these species is in the submicron fraction in the other types of air masses. However, the three species seem internally mixed in all cases. The structure and chemical composition of the submicron size range are also slightly different from those during the summer period. Nss sulfate and ammonium are still strongly associated in this size range which contains most of their mass.

Again, the association suggests internal mixing of these species in the same particles. However, their molar ratio indicate a much more acidic aerosol than during summer. The split between condensation and droplet modes is apparent in the continental air masses only, while the marine and mixed cases show less indication of cloud processing. Like for the summer samples, the droplet mode, when present, represents a larger fraction of the mass of both species and is less acidic than the condensation mode.

Overall, all these results give a coherent picture of the ionic and elemental composition of the aerosol in the European Arctic and of its variability. However, more studies will be needed for investigations on the characteristics of the organic fraction that represents an essential component, particularly during the summer period.

Acknowledgements

VR and J-LJ acknowledge the support of EAAS by IFRTP (Institut Français de Recherche et Technologie Polaire) under program N° 323, and support by PNCA/CNRS (Programme National de Chimie Atmosphérique) under program “Impact radiatif des aérosols”. WM is indebted to the Belgian Federal Office for Scientific, Technical and Cultural Affairs, the “Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek – Vlaanderen” and the Special Research Fund of Ghent University for research support. VMK, RH, and KM were supported by the Academy of Finland (grant number 34590) and by the Maj and Tor Nessling Foundation. The authors wish to thank Toini Sanila and her family for maintaining the continuous experiments in the field and for their hospitality.

References

- Appel, B. R., Y. Tokiwa, M. Haik, and E.L. Kothny, Artifact particulate sulfate and nitrate formation on filter media, *Atmos. Environ.*, *18*, 409-416, 1984.
- Barrie, L.A., R. Staebler, D. Toom, B. Georgi, G. den Hartog, S. Landsberger, and D. Wu, Arctic aerosol size-segregated chemical observations in relation to ozone depletion during Polar Sunrise Experiment 1992, *J. Geophys. Res.*, *99*, 25,439-25,451, 1994.
- Barrie, L.A., et al., A comparison of large scale atmospheric sulphate aerosol models (COSAM): overview and highlights, *Tellus*, submitted, 2001.
- Bodhaine, B.A., Aerosol absorption measurements at Barrow, Mauna Loa and the South Pole, *J. Geophys. Res.*, *100*, 8967-8975, 1995.
- Bottenheim, J.W., L.A. Barrie, and E. Atlas, The partitioning of nitrogen oxides in the lower Arctic troposphere during Spring 1988, *J. Atmos. Chem.*, *17*, 15-27, 1993.
- Boucher, O., and T.L. Anderson, General circulation model assessment of the sensitivity of direct climate forcing by anthropogenic sulfate aerosols to aerosol size and chemistry, *J. Geophys. Res.*, *100*, 26,117-26,134, 1995.
- Boucher, O., et al., Intercomparison of models representing direct shortwave radiative forcing by sulfate aerosols, *J. Geophys. Res.*, *103*, 16,979-16,998, 1998.
- Chang, M.C., C. Sioutas, S. Kim, H. Gong Jr, and W.S. Linn, Reduction of nitrate losses from filters and impactor samplers by means of concentration enrichment, *Atmos. Environ.*, *34*, 85-98, 2000.
- Charlson, R.J., J. Langner, H. Rodhe, C.B. Leovy, and S.G. Warren, Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols, *Tellus*, *43AB*, 152-163, 1991.
- Charlson, R.J., S.E. Schwartz, J.M. Hales, R.D. Cess, J.A. Coakley, J.E. Hansen, and D.J. Hofmann, Climate forcing by anthropogenic aerosols, *Science*, *255*, 423-430, 1992.
- Chebbi, A., and P. Carlier, Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources and sinks: a review, *Atmos. Environ.*, *24*, 4233-4249, 1996.
- Clegg, N.A., and R. Toumi, Non-sea-salt-sulphate formation in sea-salt aerosol, *J. Geophys. Res.*, *103*, 31,095-31,102, 1998.
- Davidson, C.I., and J.F. Osborn, The sizes of airborne trace metal containing particles, *In Toxic metals in the atmosphere*, edited by Nriagu J.O. and Davidson C.I., pp 355-390, Wiley, New York, 1986.
- Dickson, B., All changes in the Arctic, *Nature*, *397*, 389-391, 1999.
- Eatough, D.J., L.J. Lewis, M. Eatough, and E.A. Lewis, Sampling artifacts in the determination of particulate sulfate and SO₂ (g) in the Desert Southwest using filter pack samplers, *Environ. Sci. Technol.*, *29*, 787-791, 1995.
- Facchini, M.C., S. Fuzzi, S. Zappoli, A. Andracchio, A. Gelencsér, G. Kiss, Z. Krivacsy, E. Mészáros, H.-C. Hansson, T. Alsberg, and Y. Zebuhr, Partitioning of the organic aerosol component between fog droplets and interstitial air, *J. Geophys. Res.*, *104*, 26,821-26,832, 1999.
- Fitzgerald, J.W., Marine aerosols: a review, *Atmos. Environ.*, *25A*, 533-545, 1991.
- Fridlind, A.M., M.Z. Jacobson, V.-M. Kerminen, R. Hillamo, V. Ricard, and J.-L. Jaffrezo, Analysis of gas-aerosol partitioning in the Arctic: comparison of size-resolved equilibrium model results with field data, *J. Geophys. Res.*, *105*, 19,891-19,903, 2000.
- Gomes, L., G. Bergametti, F. Dulac, and U. Ezat, Assessing the actual size distribution of atmospheric aerosols collected with a cascade impactor, *J. Aeros. Sci.*, *21*, 47-59, 1990.
- Graedel, T.E., and W.C. Keene, Tropospheric budget of reactive chlorine, *Global Biogeochemical Cycles*, *9*, 47-77, 1995.

- Grgic, I., A. Dovzan, G. Bercic, and V. Hudnik, The effect of atmospheric organic compounds on the Fe-catalyzed S(IV) autooxidation in aqueous solution, *J. Atmos. Chem.*, *29*, 315-337, 1998.
- Heidam, N.Z., The components of the Arctic aerosol, *Atmos. Environ.*, *18*, 329-343, 1980.
- Hering, S.V., and S.K. Friedlander, Origins of aerosol sulfur size distributions in the Los Angeles basin, *Atmos. Environ.*, *11*, 2647-2656, 1982.
- Hering, S., A. Eldering, and J.H. Seinfeld, Bimodal character of accumulation mode aerosol mass distributions in southern California, *Atmos. Environ.*, *31*, 1-11, 1997.
- Hering, S., and G. Cass, The magnitude of bias in the measurement of PM_{2.5} arising from volatilization of particulate nitrate from Teflon Filters, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, *49*, 725-733, 1999.
- Hillamo, R.E., W. Maenhaut, J.-L. Jaffrezo, S. Balachandran, C.I. Davidson, and V.-M. Kerminen, Size distributions of atmospheric trace elements at Dye 3, Greenland. I: Distribution characteristics and dry deposition velocities, *Atmos. Environ.*, *27A*, 2787-2802, 1993.
- Hillamo, R.E., V.-M. Kerminen, M. Aurela, T. Mäkelä, W. Maenhaut, and C. Leck, Modal structure of chemical mass size distribution in the High Arctic aerosol, *J. Geophys. Res.*, *in press*, 2001.
- Holland, H.D., *Chemistry of the atmosphere and oceans*, Chap. 5, pp. 153-249, Wiley-interscience, New-York, 1978.
- Huebert, B.J., S.G. Howell, L. Zhuang, J. Heath, M. Litchy, D.J. Wylie, J. Kreideler, S. Coeppicus, and J. Pfeiffer, Filter and impactor measurements of anions and cations during ACE1, *J. Geophys. Res.*, *103*, 16,493-16,509, 1998.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), *Climate Change 1995*, edited by Houghton J.T. et al., Cambridge Univ. Press, New York, 1996.
- Jaffrezo, J.-L., N. Calas, and M. Bouchet, Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmos. Environ.*, *32*, 2705-2708, 1998a.
- Jaffrezo, J.-L., C.I. Davidson, H.D. Kuhns, M.H. Bergin, R. Hillamo, W. Maenhaut, J.W. Kahl, and J.M. Harris, Biomass burning signatures in the atmosphere of central Greenland, *J. Geophys. Res.*, *103*, 31,067-31,078, 1998b.
- Jaffrezo, J.-L., C.I. Davidson, H.D. Kuhns, and R. Strader, Seasonal variations in aerosol chemical species on the Greenland ice sheet, *Atmos. Environ.*, *submitted*, 2001.
- John, W., S.M. Wall, L. Ondo, and W. Wilkmayr, Modes in the size distribution of atmospheric inorganic aerosols, *Atmos. Environ.*, *24A*, 2349-2359, 1990.
- Kawamura, K., and K. Ikushima, Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, *27*, 2227-2235, 1993.
- Kawamura, K., H. Kasukabe, and L.A. Barrie, Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in Arctic aerosols: one year of observations, *Atmos. Environ.*, *30*, 1709-1722, 1996.
- Kerminen, V.-M., and A.S. Wexler, Growth laws of atmospheric aerosol particles: an examination of the bimodality of the accumulation mode, *Atmos. Environ.*, *22*, 3263-3275, 1995.
- Kerminen, V.-M., M. Aurela, R.E. Hillamo, and A. Virkkula, Formation of particulate MSA: deduction from size distribution measurements in the Finnish Arctic, *Tellus*, *49B*, 159-171, 1997a.
- Kerminen, V.-M., T.A. Pakkanen, and R.E. Hillamo, Interactions between inorganic trace gases and supermicrometer particles at a coastal site, *Atmos. Environ.*, *31*, 2753-2765, 1997b.

- Kerminen, V.-M., R.E. Hillamo, T. Mäkelä, J.-L. Jaffrezo, and W. Maenhaut, The physicochemical structure of the Greenland summer aerosol and its relation with atmospheric processes, *J. Geophys. Res.*, *103*, 5661-5670, 1998.
- Kerminen, V.-M., K. Teinilä, R.E. Hillamo, and T. Mäkelä, Size segregated chemistry of particulate dicarboxylic acids in the Arctic atmosphere. *Atmos. Environ.*, *33*, 2089-2100, 1999.
- Kerminen, V.-M., K. Teinilä, and R. Hillamo, Chemistry of sea-salt particles in the summer Antarctic atmosphere, *Atmos. Environ.*, *34*, 2817-2825, 2000.
- Kirkevåg, A., T. Iversen, and A. Dahlback, On radiative effects of black carbon and sulfate aerosols, *Atmos. Environ.*, *33*, 2621-2635, 1999.
- Knipping, E.M., M.J. Lakin, K.L. Foster, P. Jungwirth, D.J. Tobias, R.B. Gerber, D. Dabdub, and B.J. Finlaysson-Pitts, Experiments and simulations of ion-enhanced interfacial chemistry on aqueous NaCl aerosol, *Science*, *288*, 301-306, 2000.
- Leck, C., E.K. Bigg, D.S. Covert, J. Heintzenberg, W. Maenhaut, E.D. Nilsson, A. Wiedensohler, Overview of the atmospheric research program during the International Arctic Ocean Expedition of 1991 (IAOE-91) and its scientific results, *Tellus*, *48B*, 136-155, 1996.
- Leck, C., E.D. Nilsson, E.K. Bigg, and L. Bäcklin, The atmospheric program on the Arctic Ocean Expedition 1996 (AOE-96) : An overview of scientific goals, experimental approach, and instruments, *J. Geophys. Res.*, *in press*, 2001.
- Legrand, M., and P. Mayewski, Glaciochemistry of polar ice cores : a review, *Rev. Geophys.*, *35*, 219-243, 1997.
- Ludwig, J., and O. Klemm, Organic acids in different size classes of atmospheric particulate material, *Tellus*, *40B*, 340-347, 1988.
- Maenhaut, W., P. Cornille, J. Pacyna, and V. Vitols, Trace elements composition and origin of the atmospheric aerosol in the Norwegian Arctic, *Atmos. Environ.*, *23*, 2551-2569, 1989.
- Maenhaut, W., R.E. Hillamo, T. Mäkelä, J.-L. Jaffrezo, M. Bergin, and C.I. Davidson, A new cascade impactor for aerosol sampling with subsequent PIXE analysis, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, *109/110*, 482-487, 1996.
- Maenhaut, W., J.-L. Jaffrezo, R.E. Hillamo, T. Mäkelä, and V.-M. Kerminen, Size fractionated aerosol composition during an intensive 1997 summer field campaign in northern Finland, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, *150*, 345-349, 1999.
- Mason, B., *Principles of Geochemistry*, 3rd Ed., John Wiley, New York, 1966.
- Mouri, H., K. Okada, and K. Shigehara, Variation of Mg, S, K, and Ca contents in individual sea-salt particles, *Tellus*, *45B*, 80-85, 1993.
- O'Dowd, C.D., M. Smith, I.E. Consterdine, and J.A. Lowe, Marine aerosols, sea-salt, and the marine sulphur cycle: a short review, *Atmos. Environ.*, *31*, 73-80, 1997.
- O'Dowd, C.D., J.A. Lowe, N. Clegg, M.H. Smith, and S.L. Clegg, Modeling heterogeneous sulphate production in maritime stratiform clouds, *J. Geophys. Res.*, *105*, 7143-7160, 2000.
- Oum K.W., M.J. Lakin, D.O. Dehaan, T. Brauers, and B.J. Finlaysson-Pitts, Formation of molecular chlorine from the photolysis of ozone and sea-salt particles, *Science*, *279*, 74-77, 1998.
- Pacyna, J.M., Atmospheric trace elements from natural and anthropogenic sources, *In: Toxic metals in the atmosphere*, edited by Nriagu J.O. and Davidson C.I., pp. 33-52, Wiley, New York, 1986.
- Pilinis, C., S.N. Pandis, and J.H. Seinfeld, Sensitivity of direct climate forcing by atmospheric aerosols to aerosol size and composition, *J. Geophys. Res.*, *100*, 18,739-18,754, 1995.

- Pio, C.A., and D.A. Lopez, Chlorine loss from marine aerosol in coastal atmosphere, *J. Geophys. Res.*, *103*, 25,263-25,272, 1998.
- Prospero, J.M., D.L. Savoie, R. Arimoto, H. Olafsonn, and H. Hjartarson, Sources of aerosol nitrate and non-sea-salt sulfate in the Iceland region, *Sci. Tot. Environ.*, *160/161*, 181-191, 1995.
- Pszenny, A.A.P., A.J. Castelle, J.N. Galloway, and R.A. Duce, A study of the sulfur cycle in the Antarctic marine boundary layer, *J. Geophys. Res.*, *94*, 9818-9830, 1989.
- Quinn, P.K., D.S. Covert, T.S. Bates, V.N. Kasputin, D.C. Ramsey-Bell, and L.M. McInnes, Dimethylsulfide / cloud condensation nuclei/climate system: Relevant size-resolved measurements of the chemical and physical properties of atmospheric aerosol particles, *J. Geophys. Res.*, *98*, 10,411-10,427, 1996.
- Rahn, K.A., Silicon and aluminum in atmospheric aerosols : crust-air fractionation, *Atmos. Environ.*, *10*, 597-601, 1976.
- Rankin A. M., V. Auld, and E.W. Wolff, Frost flowers as a source of fractionated sea salt aerosol in the polar region. *Geophys. Res. Lett.* *27*, 3469-3472, 2000.
- Reimann, C., P. de Caritat, J.H. Halleraker, T. Volden, M. Ayras, H. Niskavaara, V.A. Chekushin, and V.A. Pavlov, Rainwater composition in eight Arctic catchments in northern Europe (Finland, Norway and Russia), *Atmos. Environ.*, *31*, 159-170, 1997.
- Ricard, V., *Aérosols dans l'Arctique européen : sources, transformation et propriétés optiques*, PhD Thesis, 312 pp, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2001.
- Ricard, V., J.-L. Jaffrezo, V.-M. Kerminen, R.E. Hillamo, M. Sillanpaa, S. Ruellan, C. Liousse, and H. Cachier, 2-years of continuous aerosol measurements in northern Finland: From seasonal cycles to chemical profiles, *J. Geophys. Res.*, *submitted*, 2001a.
- Ricard, V., J.-L. Jaffrezo, V.-M. Kerminen, R.E. Hillamo, Hygroscopic behavior of aerosol components in Northern Finland during European Arctic Aerosol Study, *Atmos. Environ.*, *submitted*, 2001b.
- Rothrock, D.A., Y. Yu, and G.A. Mayuk, Thinning of the Arctic sea-ice cover, *Geophys. Res. Lett.*, *26*, 3469-3472, 1999.
- Ruellan, S., H. Cachier, C. Liousse, V. Ricard, J.-L. Jaffrezo, and R.E. Hillamo, Carbonaceous aerosols in the Finnish arctic atmosphere, *Tellus*, *submitted*, 2001.
- Schütz, L., and K.A. Rahn, Trace elements in erodible soils, *Atmos. Environ.*, *16*, 171-176, 1982.
- Shindell, D.T., R.L. Miller, G.A. Schmidt, and L. Pandolfo, Simulation of recent northern winter climate trends by greenhouse-gas forcing, *Nature*, *399*, 452-455, 1999.
- Shine, K.P., and P. M. de F. Forster, The effect of human activity on radiative forcing of climate change: a review of recent developments, *Global and Planetary Change*, *20*, 205-225, 1999.
- Sirois, A., and L.A. Barrie, Arctic lower tropospheric trends and composition at Alert, Canada: 1980-1995, *J. Geophys. Res.*, *104*, 11,599-11,618, 1999.
- Sloane, C.S., J. Watson, J. Chow, and L. Pritchett, Size segregated fine particle measurements by chemical species and their impact on visibility impairment in Denver, *Atmos. Environ.*, *25A*, 1013-1024, 1991.
- Staebler, R., D. Toom-Sauntry, L.A. Barrie, U. Langendorfer, E. Lehere, S.-M. Li, H. Dryfhout-Clark, Physical and chemical characteristics of aerosols at Spitsbergen in the spring of 1996, *J. Geophys. Res.*, *104*, 5515-5529, 1999.

- Teinilä, K., V.-M. Kerminen, and R.E. Hillamo, A study of size-segregated aerosol chemistry in the Antarctic atmosphere, *J. Geophys. Res.*, *105*, 3893-3904, 2000.
- Ten Harkel, M.J., The effects of particle size-distribution and chloride depletion of sea-salt aerosols on estimating atmospheric deposition at coastal site, *Atmos. Environ.*, *31*, 417-427, 1997.
- Tsai, C.-J., and S.N. Perng, Artifacts of ionic species for Hi-Vol PM₁₀ and PM₁₀ dichotomous samplers, *Atmos. Environ.*, *32*, 1605-1613, 1998.
- Tuovinen, J.-P., T. Laurila, H. Lattila, A. Ryaboshapko, P. Brukhanov, and S. Korolev, Impact of the sulphur dioxide sources in the Kola peninsula on air quality in the northernmost Europe, *Atmos. Environ.*, *27A*, 1379-1395, 1993.
- Valkama, I., and J. Rossi, Description of the model TRADOS, in *evaluation of long-range atmospheric transport models using environmental radioactivity data from the Chernobyl accident: The ATMES report*, W. Klug, G. Graziani, G. Grippa, D. Pierce, and C. Tassone, pp. 171-182, Elsevier, New York, 1992.
- Van Dorland, R., F.J. Dentener, and J. Lelieveld, Radiative forcing due to tropospheric ozone and sulfate aerosols, *J. Geophys. Res.*, *102*, 28,079-28,100, 1997.
- Virkkula, A., Performance of a differential optical absorption spectrometer for surface O₃ measurements in the Finnish Arctic, *Atmos. Environ.*, *31*, 545-555, 1997.
- Virkkula, A., R.E. Hillamo, V.-M. Kerminen, and A. Stohl, The influence of Kola peninsula, continental European and marine sources on the number concentrations and scattering coefficients of the atmospheric aerosol in Finnish Lapland, *Boreal Env. Res.*, *2*, 317-336, 1997.
- Virkkula, A., M. Aurela, R.E. Hillamo, T. Mäkelä, T. Pakkanen, V.-M. Kerminen, W. Maenhaut, F. François, and J. Cafmeyer, Chemical composition of atmospheric aerosol in the European sub-Arctic: Contribution of the Kola Peninsula smelter areas, Central Europe and the Arctic Sea, *J. Geophys. Res.*, *104*, 23,681-23,696, 1999.
- Volpe, C., M. Wahlent, A.P. Pszenny, and A.J. Spivack, Chlorine isotopic composition of marine aerosols: Implications for the release of reactive chlorine and HCl cycling rates, *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 3831-3834, 1998.
- Wall, S. M., W. John, and J.L. Ondo, Measurements of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species, *Atmos. Environ.*, *22*, 1649-1656, 1988.
- Wolf, M.E., and G.M. Hidy, Aerosols and climate: Anthropogenic emissions and trends for 50 years, *J. Geophys. Res.*, *102*, 11,113-11,121, 1997.
- Wolfenbarger, J. K., and J.H. Seinfeld, Inversion of aerosol size distribution data, *J. Aeros. Sci.*, *21*, 227-247, 1990.
- Zhang, X., and P. McMurry, Evaporative losses of fine particulate nitrates during sampling, *Atmos. Environ.*, *26A*, 3305-3312, 1992.
- Zhuang, H., K.C. Chan, M. Fang, and A.S. Wexler, Size distributions of particulate sulfate, nitrate and ammonium at a coastal site in Hong Kong, *Atmos. Environ.*, *33*, 843-853, 1999a.
- Zhuang, H., K.C. Chan, M. Fang, and A.S. Wexler, Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles, *Atmos. Environ.*, *33*, 4223-4233, 1999b.

III.1.2. Principaux résultats

La chimie des aérosols en fonction de leur distribution en taille a été étudiée durant les 3 campagnes intensives du programme EAAS (voir chapitre I pour les dates des campagnes). Des prélèvements de 12 heures ont été effectués à l'aide d'impacteurs 12 étages (SDI) pour l'analyse des composantes ioniques. Les pas de temps étaient plus longs (24 heures sur la seconde saison d'été) pour la collecte des espèces élémentaires analysées par PIXE. Les échantillons collectés ont été classés en trois groupes : marins, continentaux ou mixtes, selon l'origine de la masse d'air.

Des filtres totaux prélevés en parallèle nous ont permis de comparer les résultats obtenus avec ces deux systèmes de prélèvements pour les espèces ioniques. Durant les campagnes d'été, l'accord est raisonnable ($\pm 15\%$) pour toutes les espèces chimiques majoritaires et pour les acides organiques régulièrement au-dessus de la limite de détection. Durant l'hiver, des artefacts positifs systématiques ont été détectés, probablement pour les collectes par filtres totaux, pour le sulfate, le MSA et le glutarate. Les coefficients de corrélation restent toutefois très bons entre les mesures pour les deux types de prélèvements pour la majorité des espèces. L'échantillonnage est cependant beaucoup plus perturbé pour le nitrate.

L'aérosol présente une distribution en taille assez typique, avec deux modes d'accumulation (mode de condensation autour de $0.30\ \mu\text{m}$ et mode « droplet » autour de $0.65\ \mu\text{m}$) et un ou deux modes supermicroniques. Le mode d'Aitken ($<0.15\ \mu\text{m}$) n'est pas discuté car la masse détectée est trop faible et donc trop soumise à d'importantes erreurs analytiques. Les concentrations totales des différentes composantes de l'aérosol sont en accord avec les classifications des masses d'air : les espèces marines sont majoritaires dans les masses d'air marines et les espèces anthropogéniques sont majoritaires dans les masses d'air continentales. Le mode submicronique représente 85% de la masse totale détectée dans les masses d'air continentales et seulement 25% dans les masses d'air marines.

Durant l'été, un mode marin est détecté entre 3.5 et $4.0\ \mu\text{m}$, regroupant le sodium, le magnésium, le calcium, le potassium et le chlore. Le calcul des facteurs d'enrichissement marins, proches de 1 pour ces espèces, suggère un mélange interne. Ces particules marines sont modifiées par des processus de vieillissement (réactions en surface, incorporation après activation dans des brouillards et/ou nuages) et une association avec nss- sulfate, nitrate, ammonium, MSA, oxalate et glutarate. La perte en chlore n'est pas toujours compensée par le sulfate en excès et le nitrate.

Un deuxième mode supermicronique est principalement formé par des espèces crustales, entre 4.5 et 5.5 μm . Ce mode est aussi modifié par des interactions avec des espèces secondaires (nss- sulfate, ammonium, nitrate, acides organiques). Cependant, les DAM (Diamètres Aérodynamiques Moyens), comparables pour les espèces crustales et les espèces secondaires, semblent indiquer des réactions plus complètes que pour le mode marin ainsi que des mélanges internes.

Le mode submicronique est la plupart du temps divisé en deux modes : le mode de condensation et le mode « droplet ». Ces modes n'incluent ni les espèces marines ni le nitrate, mais contiennent des concentrations non négligeables de Al et Fe dans les masses d'air mixtes et continentales. Le fer se situe principalement dans le mode « droplet », ce qui pourrait être lié à ses propriétés catalytiques pour l'oxydation du dioxyde de soufre. Des DAM très semblables pour le nss- sulfate, l'ammonium, le MSA et les acides organiques légitiment l'hypothèse d'un mélange interne entre ces espèces. La prépondérance du mode « droplet » pour le nss- sulfate, l'ammonium et l'oxalate lorsque la masse d'air devient continentale est en accord avec nos connaissances sur les processus de formation de ce mode. Au contraire, les importantes proportions de succinate et de glutarate dans le mode de condensation peuvent être en phase avec l'hypothèse d'une production préférentielle par oxydation dans la phase gazeuse pour ces espèces. Les modes submicroniques sont principalement acides mais tendent vers la neutralité lorsque la masse d'air devient continentale.

Durant l'hiver, la baisse de concentrations des espèces crustales entraîne la disparition du mode associé. Le mode marin reste identique à celui d'été dans les masses d'air marines, tandis qu'un mode submicronique non négligeable apparaît pour ces espèces marines dans les masses d'air mixtes et continentales. Le nss- sulfate et l'ammonium sont toujours fortement liés dans le mode submicronique et leur association étroite suggère un mélange interne. La coupure entre les modes de condensation et « droplet » est très claire dans les masses d'air continentales mais est par contre peu visible dans les autres cas.

Cette étude permet de dégager des caractéristiques assez précises des distributions en taille des composantes ioniques et élémentaires de l'aérosol. Toutefois, elle mériterait d'être étendue à la granulométrie du carbone organique qui est une composante majoritaire de l'aérosol surtout en été (voir article 1, chapitre II).

L'étude précédente sur les distributions en taille des composantes de l'aérosol est cependant sujette à des artefacts causés par l'influence des changements d'humidité relative. Ainsi, les aérosols sont capables de s'hydrater plus ou moins selon la concentration en vapeur

d'eau, ce qui influence leur distribution en taille. Durant la campagne d'été 1998, nous avons installé deux lignes d'impacteurs fonctionnant en parallèle : la première qui nous a servi pour l'étude précédente, en échantillonnant l'aérosol à humidité relative ambiante. Une seconde ligne fonctionnait à humidité relative contrôlée, en dessous du point de déliquescence de la plupart des sels présents dans l'aérosol. Ces prélèvements nous ont permis d'accéder à des informations sur le caractère hygroscopique des composantes ioniques de l'aérosol. Les résultats de cette étude sont présentés dans la publication ci-dessous.

III.2. Influence de la vapeur d'eau sur les distributions en taille

III.2.1. Article 3.

Hygroscopic behavior of aerosol components in Northern Finland inferred from 12-stage impactor measurements

V. RICARD¹, J.-L. JAFFREZO¹, V.-M. KERMINEN², and R.E. HILLAMO²

¹: Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement,
54, Rue Molière, 38402 St Martin d'Hères Cedex,
France
Email: jaffrezo@glaciog.ujf-grenoble.fr

²: Finnish Meteorological Institute,
Sahajaankatu 20E, FIN-00810 Helsinki,
Finland
Email : Veli-Matti.Kerminen@fmi.fi

Submitted to Tellus

09/07/01

Abstract

Aerosol components hygroscopic behavior was investigated at Sevettijärvi, Finnish Lapland (69°35'N., 28°50'E., 130 m asl) during summer 1998. Samplings were performed with two 12-stage SDIs (Small Deposit area low pressure Impactors) running at ambient and reduced RH (<10 %). Samples were analyzed using ionic chromatography for soluble components. The agreement between the 2 impactor concentrations for major constituents remains within analytical uncertainties. The size distributions are in agreement with a much larger data set obtained at the same site. The distributions permanently show two submicron modes (around 0.30 μm and 0.60 μm for condensation and droplet modes, respectively) and two supermicron modes (marine and crustal modes). Marine species follow a monomodal size distribution in the supermicron range while that of secondary components (nss- sulfate, ammonium, nitrate, MSA and several organic acids) is bimodal. Compounds present in the condensation and droplet modes (nss- sulfate, ammonium, MSA and several organic acids) seem internally mixed, therefore growth factors are not calculated for each species but for each mode taken as a whole. Values of the growth factors do not seem to be RH dependant and the mean growth factors (at 90 % RH) are 1.10 ± 0.14 and 1.23 ± 0.21 for the condensation and droplet modes, respectively, in good agreement with formation processes of the droplet mode by aqueous processing. Growth factors at RH = 90 % are 1.49 and 1.85 for the first and the second modes of secondary components, with a value of 1.66 for the marine species. Finally, modal parameters for dry submicron size distribution of sulfate proposed in the literature are compared with our field results. It shows that the sulfate bimodality is not taken into account, which can have implications for the evaluation of direct radiative forcing in the high northern latitudes.

1. Introduction

Condensed water is one of the major constituents of aerosol particles in the atmosphere. The capability of particles to absorb water is of major interest since water affects the size distribution, the mass, and also the optical properties of aerosol (Hänel, 1976). Water content can also modulate interactions between particles and many trace gases in the atmosphere, which in turn has consequences on the chemical content of the aerosol.

Many laboratory and field studies (McMurry and Stolzenburg, 1989; Svenningsson et al., 1992; 1994; Zhang et al., 1993; Pitchford and McMurry, 1994; McMurry et al., 1996; Swietlicki et al., 1999; 2000) of aerosol hygroscopic characteristics have been conducted using Tandem Differential Mobility Analyzer (TDMA). TDMA allows the measurement of the hygroscopic growth of an aerosol population from a dry state to a wet state. Particles of the same dry size are selected with a first DMA, their size distribution being measured with a second DMA after exposure to an air stream at a controlled humidity. In a majority of the above mentioned studies, two distinct populations are seen, which are “more” or “less” hygroscopic. The aerosol belonging to the second category do not grow significantly between dry (<10 % RH) and wet (80-90 % RH) conditions. Conversely, aerosols belonging to the first group grow by a factor of 1.3-1.5 under the same conditions.

In this study, we are presenting investigations on aerosol hygroscopic properties obtained in a very different way, with the comparison of chemical measurements performed on samples collected in parallel in the field with two Small Deposit area low pressure Impactors (SDI) running respectively at reduced and ambient RH. This technique has several drawbacks compared to the TDMA technique, with longer sampling time, and no choice of the upper (ambient) RH. However, it allows investigations on the chemistry of the particles together with their hygroscopic properties, and it also gives information in the supermicron size range, on the contrary of the TDMA technique, which is confined to sizes below 0.5 μm .

A few field studies used impactors sampling in order to measure aerosol growth factors for larger particles. Hitzemberger et al. (1997) had a different approach than ours. They first collected the samples with an impactor, exposed the filters to air at different humidities and calculated the hygroscopic growth from the mass change. Compared to our approach, they can span a larger humidity range (from 40 % up to 90 %) with one sample only. However, particles collected on filters may absorb water quite differently from free atmospheric particles.

After a description of the field sampling and of analytical techniques, we will first compare the chemical results obtained with the two sampling lines. Then we will present our

results for the growth factors in the different size ranges which will be compared to previous measurements. The water uptake by aerosol influence particles optical properties by changing their size distribution. Indeed, direct climate forcing by aerosols is sensitive to aerosol size distribution (Boucher and Anderson, 1995; Pilinis et al., 1995), with sulfate considered as the main constituent of aerosol in many studies investigating direct forcing on the global scale. Therefore, the last part of this paper will be devoted to the comparison between our results for the sulfate dry size distributions and parametrisations used as inputs for general circulation models.

2. Field site, samplings and analytical techniques

2.1. Field site and sampling campaign

The measurements were carried out at Sevetijärvi (69°35'N., 28°50'E., 130 m above sea level), in the middle of the forest in the Finnish Lapland. The sampling site is located on a top of a small hill, surrounded by sparse vegetation, mainly pine and birch trees. The site is isolated from local contamination by vehicles and local population. Most sampling equipment is located on the upper deck of a station, 7 m above ground level. A more detailed description of the station and set up can be found in Virkkula (1997) and Virkkula et al. (1997; 1999). Sampling for the data series discussed in this work took place during one of the intensive field campaign of the EAAS (European Arctic Aerosol Study) program, during summer 1998 (from July 13th, 1998 to August 10th, 1998) (Ricard, 2001 ; Ricard et al., 2001a,b).

2.2. Aerosol measurements

Small Deposit area low pressure Impactors (SDIs) (Maenhaut et al., 1996; Kerminen et al., 1998) designed at the Finnish Meteorological Institute (Helsinki, Finland) were used to collect aerosol for analysis of chemical constituents according to aerosol size distribution. These 12-stage impactors equipped with PM₁₅ inlets allow collection of aerosols between 45 nm and 15 µm (aerodynamic diameters) at a flow rate of 10.8 l min⁻¹ STP. A first line was set for sampling aerosols at ambient temperature and RH. In parallel, a second line ran at reduced RH (10 ± 5 %), below the deliquescence point of the majority of salts. This was achieved with a 2 m long heating element located between the sampling head and the impactor body, with temperature (about 10°C above ambient on average) permanently controlled, and temperature and RH recorded, during all the sampling periods. Sampling was conducted essentially during night-time (2100-0900 local time) to increase the difference between controlled and ambient RH. Eight parallel samples were collected during the campaign.

Impaction plates for analysis of ionic species consist of poreless Nuclepore film coated with mineral grease (Apiezon L) in order to limit particle bouncing. Impactor plates were coated and loaded just prior sampling, and downloaded systematically just after collection. These operations took place under a laminar flow hood (class 100) at the station. The substrates were individually extracted in polycarbonate test tubes precleaned with Milli-Q water (resistivity $18\text{M}\Omega\text{ m}^{-1}$). Extractions were performed in volumes of 3 ml of Milli-Q water. Filter blanks were systematically prepared, extracted and analyzed with each impactor series in the exact same way as actual samples. The two lines had similar blank concentrations which were at least below total atmospheric concentrations by an order of magnitude for sulfate, nitrate, and ammonium. These concentrations, and a more detailed description of the procedures, are reported in Ricard et al. (2001a).

2.3. Analytical techniques

Analysis of ionic species in extracts of impactor samples was performed in the field, within 24h of sample collection at most. Samples were stored at 4°C if analysis was not taking place within 1h of the end of sampling. Cations (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) were analyzed with a Dionex 100 chromatograph, using a CS12 column, following the conditions prescribed by the Dionex Company. We used a 500 μl injection loop. Anions were analyzed in parallel with a Dionex 500 chromatograph fitted with an AS11 column and a 700 μl injection loop. These analyses were performed with a quaternary gradient of eluent (H_2O - sodium hydroxide solutions - methanol) as described by Jaffrezo et al. (1998). The 13 min analytical run allows the determination of major inorganic ions (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), several mono- and dicarboxylic acids (formate (HCOO^-), acetate (CH_3COO^-), oxalate ($(\text{COO}^-)_2$), succinate ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$) glutarate ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4^{2-}$)), and methanesulfonate (CH_3SO_3^- , abbreviated MSA).

2.4. Inversion of the data and comparison of results

The data on concentrations obtained with the analysis of the SDI individual stages were processed with the inversion code MICRON developed by Wolfenbarger and Seinfeld (1990). This code turns the discrete size distribution in a near-continuous size distribution of 100 size bins between 43 nm and 20 μm . A description of the code inputs and sensitivity tests is detailed in Fridlind et al. (2000) and Ricard et al. (2001a). Figure 1 shows a typical size distribution for ammonium concentrations obtained in parallel under ambient and controlled conditions, respectively. The final step of the impactor data treatment consists in the

extraction of the modal parameters. This is performed with a fitting program under the common assumption that the size distribution of a chemical component is composed by several log-normal modes. A distribution is therefore characterized by the mean mass aerodynamic diameter (MMAD) of each mode, its geometric standard deviation and the its corresponding concentration. In the present paper, we will only focus on MMADs.

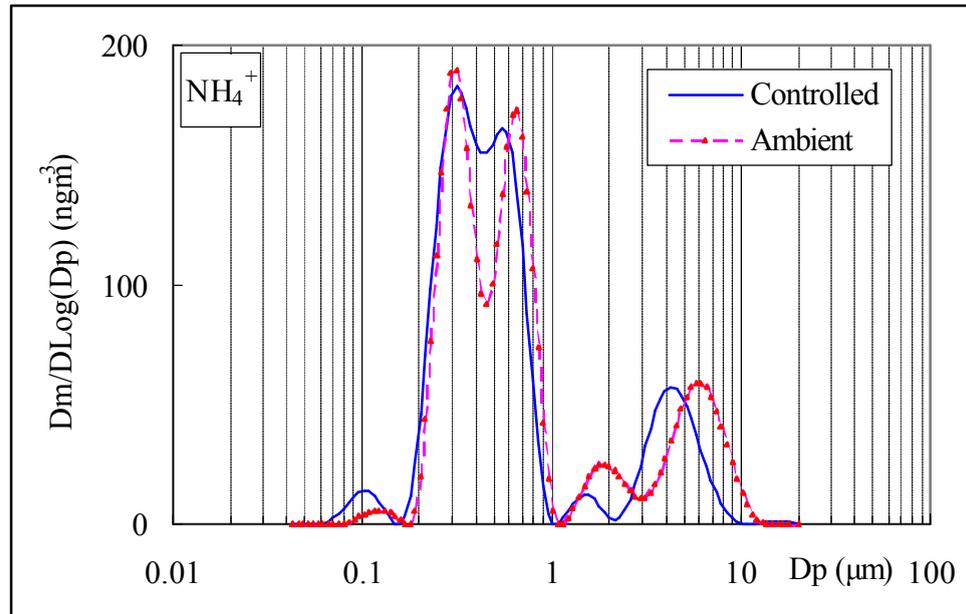


Figure AIII- 1: Size distribution of ammonium at ambient and controlled RH. Sampling going from 7/25/98 2100 to 7/26/98 0900.

A major concern of this technique is whether the change of RH inside the impactor might influence the results. The two things that affect the RH inside the impactor are (1) pressure drop which leads to RH decrease and (2) aerodynamic cooling occurring in high-speed jets which increases RH (Biswas et al., 1987; Fang et al., 1991). In our SDI measurements, size changes can be considered very small for supermicron particles due to the very small pressure drops and low jet velocities at these stages (Maenhaut et al., 1996). However, the RH changes might slightly affect the size of accumulation mode particles, especially those in the condensation mode, at high ambient RH. We have to be a little bit careful when looking to the growth factors in this size range.

Species	A	B (ng m ⁻³)	r ²	[c] (ng m ⁻³)	σ (ng m ⁻³)
Nss- sulfate	0.96	72	0.89	471	250
Sodium	1.01	3	0.96	636	918
Calcium	1.02	1	0.94	31	24
Chloride	1.04	23	0.98	955	1453
Magnesium	1.02	4	0.96	104	112
Potassium	0.99	1	0.93	31	19
Nitrate	1.07	4	0.94	113	96
Ammonium	1.02	19	0.57	72	39
MSA	0.78	10	0.60	21	11
Succinate	1.51	3	0.92	26	11
Oxalate	1.21	2	0.89	22	15

Table AIII- 1: Correlation between SDI concentrations for the ambient line and the heated line: $[X]_{\text{ambient}} = A*[X]_{\text{heated}} + B$ and corresponding correlation coefficients. Atmospheric concentrations [c] and corresponding arithmetic standard deviations σ calculated from heated impactors data set.

Table 1 shows the correlation between total concentrations measured with the 2 impactors. It gives the slope (A) and the intercept (B) of the regression $[X]_{\text{ambient}} = A*[X]_{\text{heated}} + B$, and the corresponding correlation coefficients for a chemical species (X). The two sampling sets give very similar concentrations for all the major species (sulfate, sodium, chloride, ammonium, calcium, potassium and nitrate), suggesting that the difference between the two impactors is negligible or remains within the analytical uncertainties. The apparent discrepancy for dicarboxylic acids and MSA is probably linked to the low concentrations (22, 26, and 21 ng m⁻³ on average (table 1), respectively for oxalate, succinate, and MSA), increasing analytical uncertainties.

3. General physico-chemical characteristics of the aerosol at Sevetijärvi

The general characteristics of the concentrations and size distributions of ionic species in the aerosol at Sevetijärvi are discussed in previous papers (Ricard et al., 2001a,b), from the results of a set of more than 70 impactors samples (collected at ambient RH) obtained during 3 field campaigns. Average concentrations for the data set discussed in this study are presented in table 1. The submicron size range is nearly always split in two main modes: the

condensation mode (MMAD between 0.25 and 0.35 μm) and the droplet mode (MMAD between 0.50 and 0.80 μm). The smaller mode is the result of condensational growth (John et al., 1990) while the droplet mode is the result of aqueous processing (Meng and Seinfeld, 1994; Kerminen and Wexler, 1995). The dominant ionic species in this size range are sulfate, ammonium, MSA and dicarboxylic acids. Very similar MMAD obtained for these species in the large set of data strongly suggests internal mixing of these species in each of these modes. Very few nitrate is measured in that size range.

Species	Submicronic range	Supermicronic range
<i>MMAD (standard deviation)</i>		
Sulfate	0.31 (0.05)	1.73 (0.37)
	0.60 (0.08)	5.03 (1.22)
Ammonium	0.31 (0.07)	1.61 (0.38)
	0.69 (0.15)	4.77 (1.39)
Marine species		2.70 (0.40)
Nitrate		1.74 (0.38)
		5.30 (1.76)
<i>Geometric standard deviations: σ_g</i>		
Sulfate	1.33	1.25
	1.30	1.29
Ammonium	1.32	1.19
	1.26	1.29
Marine species		1.80
Nitrate		1.33
		1.27

Table AIII- 2: Modal parameters for the major species of the aerosol at 10% RH. MMAD are Mean Mass Aerodynamic Diameters in μm ; standard deviation is the arithmetic standard deviation. Marine species represent chloride, sodium, potassium, magnesium and calcium.

Supermicron aerosols contain both primary and secondary compounds. Primary compounds are marine species (chloride, sodium, magnesium, potassium and calcium) and

elemental compounds (iron, silicon and aluminum), following both a monomodal size distribution. Elemental species will not be discussed in this paper but they belong to particles larger than marine species and these two modes are externally mixed (Ricard et al., 2001a). Secondary compounds (sulfate, ammonium, nitrate, MSA, and dicarboxylic acids) result from interactions with these two modes, and therefore usually follow a bimodal size distribution. The mass of secondary compounds in the submicron size range is generally dominant over that in the supermicron size range, except for nitrate. Results for the average MMAD and geometric standard deviations of the modes obtained for the sampling at reduced RH during this experiment are summarized in Table 2, and are in agreement with all these general characteristics.

4. Growth factors according to the size range

In the following discussion, the growth factor will be defined as:

$$G_{D_p}(RH) = D_p(RH) / D_p(\text{dry}),$$

with $D_p(\text{dry})$ being measured with the RH-controlled line ($RH = 10 \pm 5 \%$), and $D_p(RH)$ being measured under ambient conditions. The sample set covers a range of arithmetic mean ambient RH from 64 to 95 %. It should be noted that ambient RH varies during the twelve hours of the collection of a sample, this variation being of 6.2 % of the RH mean value, on average. This adds up some uncertainty in the determination of the ambient MMAD, as the modes can shift during the sampling periods under the influence of these changes in RH. The uncertainty on the determination of the growth factors depends also on the error committed on the determination of the MMAD with the inversion and the fitting procedures. If we assume that a 5 % of error on the diameters (both dry and wet) is realistic, this leads to an error around 7 % on $G_{D_p}(RH)$. We can finally note that, with a day time average ambient RH of $69 \pm 9 \%$ for the days preceding the sampling considered in this study, the aerosol stay probably most of the time above their deliquescent point, and are therefore on the upper branch of the growth curve.

4.1. Submicron size range

As mentioned previously, the chemical species measured in the submicron size range are most probably internally mixed in the same particles in each of the condensation and droplet modes. Therefore, we did not individualized the growth factors for the different chemical species analyzed (ammonium, sulfate, organic acids and MSA) but report them for each of these modes. Figure 2 presents these growth factors of each mode according to the

ambient RH. We can first notice that for both condensation and droplet modes, there is no significant tendency for a marked increase of the growth factor with increasing ambient RH, with some dispersion in the data. The arithmetic averages and standard deviations of the growth factors for the data set are 1.10 ± 0.14 and 1.23 ± 0.21 for the condensation and droplet modes, respectively. The lower value for the condensation mode suggests a more hydrophobic behavior of this mode, compared to that of the droplet mode. This result is in line with the assumed formation processes of the droplet mode (Meng and Seinfeld, 1994; Kerminen and Wexler, 1995), with aqueous processing of secondary species in activated aerosol particles (Ricard et al., 2001a), most probably increasing the soluble fraction in that mode. However, there is no tendency in our data set between the total concentrations of soluble species and the growth factors, which would explain part of the variability seen in figure 2.

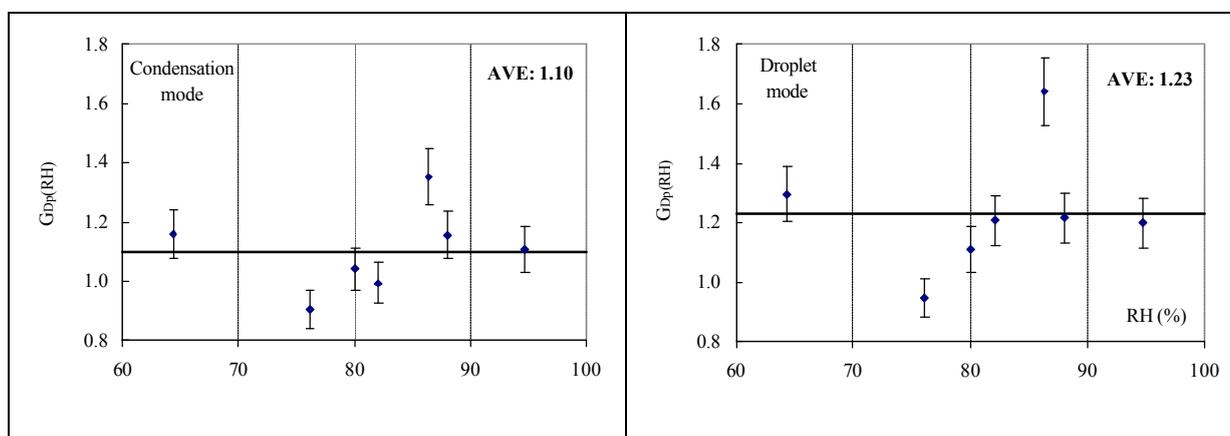


Figure AIII- 2: Mass growths for the submicronic modes depending on the RH

These results can first be compared to results of theoretical models of growth factors. For the growth factor at 90 % RH, values in the range of 1.65 (for ammonium sulfate (Pilinis et al., 1995)) to 1.80 (for ammonium bisulfate (Malm and Kreidenweis, 1997)) are generally presented. These values are much higher than our results, in agreement with many of these types of comparison presented in the literature (Kerminen, 1997). This discrepancy is generally expected, as the aerosol is not pure ammonium sulfate or ammonium bisulfate in the submicron range, with the presence of additional species generally decreasing the growth factor of the mixture. It is the case for the insoluble material included in the aerosol (Kerminen, 1997; Malm and Kreidenweis, 1997 and references therein). Also, the organic fraction included in the particles can significantly alter their hygroscopic properties, and it is

now believed that it can increase or decrease the growth factors depending on the composition and the oxidation state of the organic phase (Saxena et al., 1995; Ansari and Pandis, 2000 and references therein). This would be mainly explained by the changes of the ratio WSOC / OC (Water Soluble Organic Carbon / Organic Carbon) with the aging of air masses (Sempéré and Kawamura, 1994).

Site location	Condensation mode (0.25 μm < D_p < 0.35 μm)	Droplet mode (0.5 μm < D_p < 0.8 μm)
	<i>D_p(90%) / D_p(<30%)</i>	
Sevettijärvi, Finland ¹	1.10	1.23
Ny Alesund, Svalbard ²	1.44	
Claremont, CA ³	1.23	1.63
Grand Canyon, AZ ³	1.42	1.43
Great Dun Fell, England ⁴	1.54	
	<i>D_p(<99%) / D_p(0%)</i>	
Claremont, CA ⁵	1.15	1.45
	<i>D_p(90%) / D_p(50%)</i>	
Pacific Ocean ⁶	1.63	
	<i>D_p(85%) / D_p(<30%)</i>	
Po Valley, Italy ⁷	1.44	
Kleiner Feldberg, Germany ⁸	1.34	
Grand Canyon, AZ ⁹	1.5	

¹: This study

²: Covert and Heintzenberg, 1993

³: Zhang et al., 1993

⁴: Swietlicki et al., 1999

⁵: McMurry and Stolzenburg, 1989

⁶: Berg et al., 1998

⁷: Svenningsson et al., 1992

⁸: Svenningsson et al., 1994

⁹: Pitchford and McMurry, 1994

Table AIII- 3: Comparison of the growth factors at different locations and for different RH.

Our results can also be compared with those from the literature, for studies performed with TDMA measurements (McMurry and Stolzenburg, 1989; Svenningsson et al., 1992; 1994; Zhang et al., 1993; Pitchford and McMurry, 1994; McMurry et al., 1996; Swietlicki et al., 1999; 2000). In many of these studies, two classes of particles can be identified, with “more hygroscopic” or “less hygroscopic” behavior, which implies some degree of external

mixture of the aerosol population over the submicron size range. First, it should be mentioned that the proportion of the “less hygroscopic” class tends to represent a much smaller fraction of the particle number as particle size increases, with for example about 20 % of occurrences on average only for particles of 265 nm (electric mobility diameter of dry particles) in the results presented by Swetlicki et al. (1999). Also, this class is mostly seen in air masses somewhat influenced by anthropogenic emissions, while it is rarely seen in aerosol of remote regions either marine (like in Swetlicki et al., (2000)) or Arctic (like in the study presented for Ny Alesund (Svalbard) by Covert and Heintzenberg (1993)). Second, chemical speciation of these populations indicates that the “less hygroscopic” class comprises a large fraction of insoluble particles and of freshly emitted carbon particles, with a low fraction of ionic constituents. Conversely, the “more hygroscopic” class includes a much larger fraction of ionic salts (McMurry et al., 1996 ; Swietlicki et al., 1999). Table 3 summarizes results from several studies of the hygroscopic behavior of natural aerosol performed with TDMA, for different conditions and different sites. We have converted the mobility diameters measured by TDMA into aerodynamic diameters (Hillamo et al., 2001). This table includes only results for the “more hygroscopic” modes observed in these studies, and differentiate between condensation and droplet modes when possible. However, it should be kept in mind that the results in these studies present a very large diversity of growth factors, with very large variations according to the size range considered and the type of meteorological situation, as for example in Swietlicki et al. (2000). In these studies, most of the results presented for the less-hygroscopic mode (when detected) are in the range 1.1 – 1.3.

We can see that our results are significantly lower than those of all of these other studies, for both modes. For both modes, our values are more in line with results generally presented for the less-hygroscopic classes. First, it should be mentioned that our technique, focusing only on ionic species, do not easily allow for the distinction between “less” and “more” hygroscopic particles, would they exist in externally mixed state in the aerosol in the size range 0.2 – 0.8 μm at Sevetijärvi. However, as mentioned previously, the inversion of the impactor data produces most of the time a well identified bimodal size distribution, which is not in favor of a fraction of any soluble species being significantly associated with some other particle class in external mixing in this submicron size range. It therefore follows that the submicron aerosol at Sevetijärvi in summer seems more hydrophobic than at many other places. It is possible that the OC content of the aerosol at Sevetijärvi presents a strong influence on the hygroscopic properties of the particles. Aerosol samplings during our summer 1998 campaign were performed for the measurement of OC and WSOC. These were

not performed on samples collected concurrently with our data set, but can give some indication on the general characteristics of particulate OC. They show (Ruellan et al., 2001) an average ratio WSOC / OC at $35 \pm 15 \%$ ($n = 7$), much lower for example than the ratio measured in the industrial area of the Pô Valley (WSOC / OC = 64 %, Zappoli et al., 1999). The seasonal variation of OC concentrations and their classification according to air masses trajectories indicate that the most probable source of OC for that site is linked with biogenic emissions from the regional vegetation (Ruellan et al., 2001 ; Ricard et al., 2001b). It is therefore possible that a large fraction of the OC in the aerosol Sevetijärvi is still relatively unoxidized, and depresses the hygroscopic behavior of the submicron aerosol. Further, this organic fraction is largely dominant over that of the nss- sulfate fraction at that time of the year with a mass ratio Organic Matter / nss- SO_4^{2-} of 1.80 on average during summer compared to other seasons (Ruellan et al., 2001; Ricard et al., 2001b).

4.2. Supermicron size range

As mentioned previously, we can consider two cases in the supermicron size range, with marine species following a monomodal size distribution and species from secondary origin following a bimodal one. Figure 3 presents the evolution of the growth factors depending on ambient RH for these 3 modes: marine species, first coarse mode of the secondary species associated with the marine species, second coarse mode of the secondary species associated with crustal species. These data have been fitted with a second degree equation in order to estimate values of the growth factors at 90 % RH. The low number of data points and the lack of knowledge of the soluble *vs* insoluble aerosol content do not allow a more accurate and physically based fitting, according to, for example, the empiric laws proposed by Hänel (1976).

As opposed to the submicron aerosol case, figure 3 indicates a strong dependency of the growth factors with the change in ambient RH for the 3 modes, in agreement with a marked hygroscopic behavior of the aerosol in this size range. The growth factors (for 90 % RH) of the secondary compounds are 1.49 and 1.85 for 1st and 2nd supermicronic modes, respectively. That of the marine species is 1.66 under the same conditions. These respective values of the growth factors for the marine species and for the finer mode of the secondary species are in agreement with the observation of surface reaction of the latter on the former (Ricard et al., 2001a). Surprisingly, the growth factor for the coarser mode of the secondary species seems larger than that of the finer mode, but this observation is based on few data points. As mentioned previously, secondary species in this mode are associated with species

of crustal origin (Ricard et al., 2001a), that should present a much larger fraction of insoluble content and therefore a lower growth factor than the marine mode. This observation remains unexplained but would require more investigation on the composition of the crustal mode. As for the submicron size range, there is some scatter in the data, which is larger for the coarser mode of the secondary species. Here again, many factors most probably contribute to that scatter, including the actual chemical composition of each sample and the long sampling time.

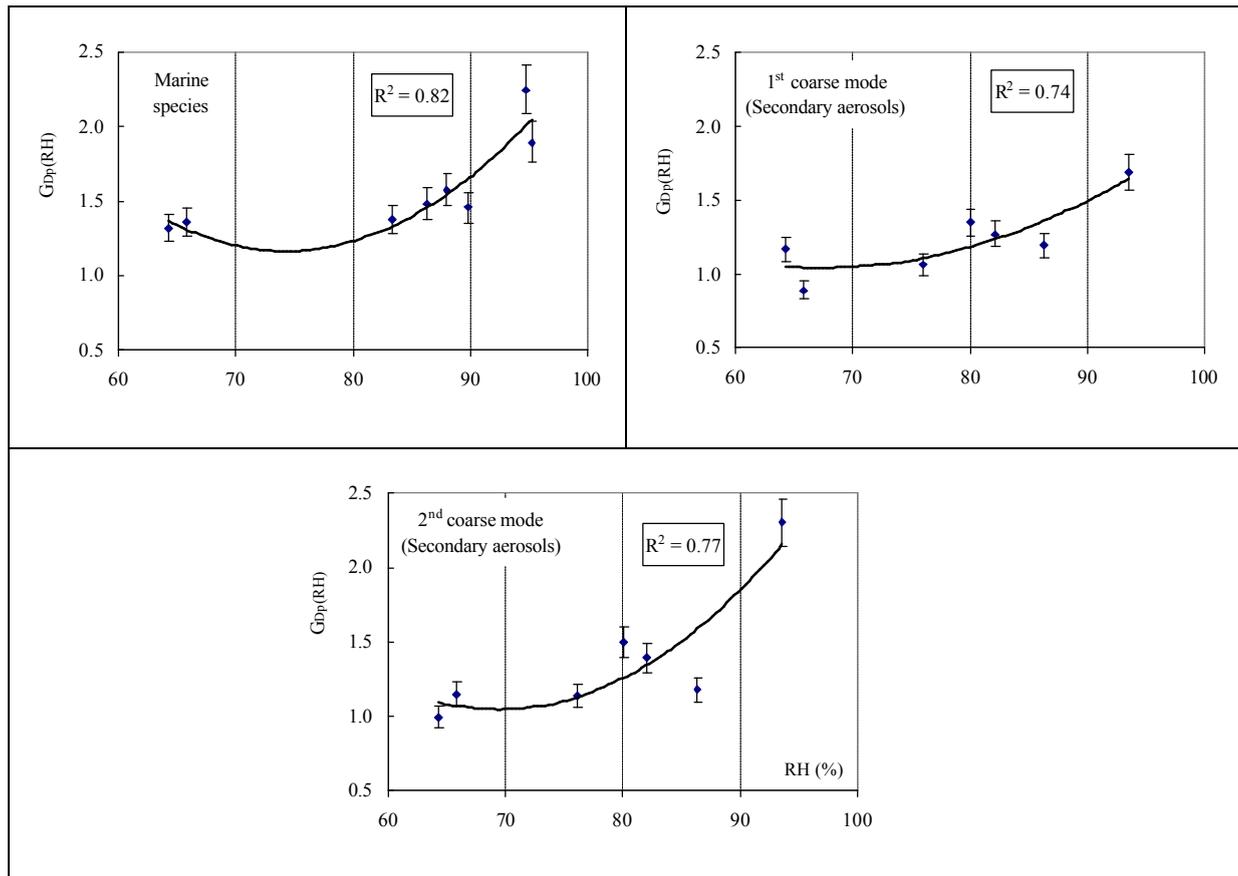


Figure AIII- 3: Mass growth functions for the supermicronic modes depending on the RH

Our data can be compared with very few other published results. The study of water uptake of supermicron aerosols collected with impactors, presented by Hitzemberger et al., (1997) and Hänel (1976) are performed with very few samples and only present mass changes for a size range associated with one impactor stage, but not size changes associated with different RH values. A strict comparison with our data is therefore not possible. TDMA measurements are limited to the size range below $0.5 \mu\text{m}$ and therefore few field studies have dealt with the hygroscopic behavior of supermicron aerosols. A recent development is

proposed for a larger size range using an APS (Aerosol Particle Sizer) instead of the second DMA (Leinert and Wiedensohler, 2001), but no results using this technique are published so far. Sea-salt submicron aerosol particles in marine environments generally present growth factor larger than that of the more-hygroscopic modes, with values in the range 2.00 to 2.20 (for RH = 90 %), as in Swietlicki et al. (1999; 2000) and Berg et al. (1998). Such values are slightly smaller than those predicted by hygroscopic growth models of pure NaCl, as for example in D'Almeida et al. (1991) (growth factor of 2.3 for RH = 90 %). In short, it seems that our results for the marine mode are much lower than the few growth factors proposed in the literature for these type of aerosol particles. The presence of other chemical species, including those measured in the secondary species, is probably one of the factor depressing the hygroscopicity of the marine aerosol.

5. Comparison of dry size submicron sulfate

Many modeling studies have been performed over the last decades on the direct radiative forcing of aerosol, that focuses mainly on sulfate aerosol. Since the scattering efficiency of particles is very sensitive to their size distribution (d'Almeida et al., 1991; Boucher et al., 1998), it is particularly relevant to compare the dry size distributions obtained in this study with those used as inputs in different models or proposed in the literature. These values are compiled in table 4, for the geometric diameter and standard deviation, which are the most common type of parameterization used in the literature. As already mentioned, all secondary species measured in the submicron fraction of the aerosol at Sevetijarvi have virtually the same size distribution as soluble species. Therefore, we can consider that our results presented in table 4 are valid both for sulfate and the soluble fraction. Further, previous results from the 3 intensive field campaigns performed during the EAAS program indicate the very good stability of the modal parameters for the droplet and condensation modes, indicating that our results in table 4 are very robust. This stability of the size distribution at Sevetijarvi was demonstrated for very different conditions, including both summer and winter periods, and different types of air masses (including both purely marine and purely continental). However, we have no indication of the validity of these results for areas other than the European High Arctic.

Study	Species	Dm, μm	σ_g
This study	Sulfate	0.31 and 0.60	1.33 and 1.30
d'Almeida et al. (1991)	H ₂ SO ₄	0.22	1.86
d'Almeida et al. (1991)	Water soluble	0.31	2.24
Quinn et al. (1995)	Total	0.27	1.4
Boucher et Anderson (1995)	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.30	2.0
Chuang et al. (1997)	Sulfate continental	0.18	1.95
Chuang et al. (1997)	Sulfate marine	0.35 and 0.80	1.78 and 1.23
Myhre et al. (1998)	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.21	2.0
Malm and Kreidenweiss (1997)	NH ₄ HSO ₄	0.40	2.0
Kirkevåg et al. (1999)	Water soluble	0.20	2.24

Table AIII- 4: Several modal parameters and geometric standard deviations (σ_g) for sulfate-like aerosols in the submicron range at 0% RH.

First of all, we can notice in table 4 that the study of Chuang et al. (1997) (for the marine case but not for the continental one) is the only one considering the bimodality of the accumulation mode, while many field studies have shown this common feature for urban sites (Hering and Friedlander, 1982; Hering et al., 1997 and Zhuang et al., 1999) and remote areas like Antarctica (Teinilä et al., 2000) or Greenland (Kerminen et al., 1998). Moreover, this split of the submicron size range has been demonstrated in several modeling studies, to explain the occurrence of the droplet mode (Meng and Seinfeld, 1994; Kerminen and Wexler, 1995). Second, in all the other studies proposed, the size distribution of sulfate is described as monomodal, with a diameter much smaller and a geometric standard deviation much larger than those actually observed in our study. Several of the parameterization presented in table 4 are used as inputs for the calculation of radiative forcing in European Arctic region, and our results indicate that these choices are not appropriate. It is out of the scope of this study to infer the uncertainty associated with these choices. However, we can note that the mass scattering efficiency of sulfate is increased by 25 % when going from size distribution with mean geometric diameter of 0.3 μm to a diameter of 0.6 μm (with a geometric standard deviation of 1.4) (Boucher and Anderson, 1995).

6. Conclusion

Two impactor sampling lines running in parallel were used at Sevetijärvi in Northern Finland (69°35'N., 28°50'E., 130 m above sea level) during the summer 1998 for sampling

aerosols at reduced and ambient relative humidity, respectively. Samples were analyzed for major ions species with Ionic Chromatography (IC). Results were used to evaluate the hygroscopic growth of different soluble compounds between 0.1 μm and 15 μm . Despite some drawbacks, this large size range is the main advantage of this technique compared to TDMA studies which are limited to particles with diameter smaller than 0.5 μm . The growth factor was defined as the ratio between the diameter under ambient conditions over the diameter for RH at 10 %.

The condensation mode (0.25-0.35 μm) and droplet mode (0.50-0.80 μm) are most of the time identified in the submicron size range. The condensation mode is less hygroscopic than the droplet mode, with average growth factors around 1.10 and 1.23 at 90 % RH, respectively. These factors seem independent of the RH, but the scatter in the data set is high. These values are lower than those obtained in most field studies performed with TDMA, and are more in line with results of the less hygroscopic mode frequently observed in many studies. A large fraction of organic carbon with a regional origin may explain this observation.

The particles in the supermicronic size range comprises primary components (marine species with a monomodal size distribution), and secondary components (sulfate, nitrate, MSA and dicarboxylic acids) that follow a bimodal size distribution. Again, the growth factor at 90 % RH of the marine species (at 1.66) is lower than that presented for NaCl particles in many field and theoretical studies. The growth factor in the same conditions for the finer of the supermicron modes of the secondary species (at 1.49) is in agreement with the previous hypothesis of an association of these species at the surface of the marine species. The growth factor of the coarser mode of the secondary species (at 1.85 for 90 % RH) is higher than that of the marine species. This mode results from an association of the secondary components with species of crustal origins, and this high growth factor indicates hygrophilic properties for their internal mixing. Again, further investigation are needed particularly on the role of organic coating material in the depression of the growth factor of the aerosol in the supermicron size range.

Finally, we compared the dry size distribution obtained for sulfate with several parameterizations proposed in the literature, which are often used for the calculation of direct radiative forcing of aerosol in the high northern latitudes. None of these parameterization includes the bimodality observed in the submicron size range, that is a very robust characteristic of our data set. The uncertainty associated with this deficiency is potentially

important in the calculation of the mass scattering efficiency of sulfate, but remains to be evaluated.

Acknowledgements

VR and JLJ were supported by the “Institut Français de Recherche et Technologie Polaire” through program 323 and by CNRS-PNCA (Programme National de Chimie de l'Atmosphère) under the action “Impact radiatif des aérosols”. VMK and RH were supported by the Academy of Finland (grant number 34590) and by the Maj and Tor Nessling Foundation. The authors wish to thank Kimmo Teinilä from FMI for its technical help and scientific advice during the intensive field campaign.

References

- D'Almeida, G.A., Koepke, P. and Shettle, E.P., 1991. Atmospheric aerosols: Global climatology and radiative characteristics. Deepak Publishing, Hampton, Virginia, USA.
- Ansari, A.S. and Pandis, S.N., 2000. Water absorption by secondary organic aerosols and its effect on inorganic aerosol behavior. *Environmental Science and Technology* 34, 71-77.
- Berg, O.H., Swietlicki, E. and Krejci, R., 1998. Hygroscopic growth of aerosol particles in the marine boundary layer over the Pacific and Southern Oceans during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE1). *Journal of Geophysical Research* 103, 16,535-16,545.
- Biswas, P., Jones, C.L. and Flagan, R.C., 1987. Distortion of size distributions by condensation and evaporation in aerosol instruments. *Aerosol Science and Technology* 7, 231-246.
- Boucher, O. and Anderson, T.L., 1995. General circulation model assessment of the sensitivity of direct climate forcing by anthropogenic sulfate aerosols to aerosol size and chemistry. *Journal of Geophysical Research* 100, 26,117-26,134.
- Boucher, O., Schwartz, S.E., Ackerman, T.P., Anderson, T.L., Bergstrom, B., Bonnel, B., Chylek, P., Dahlback, A., Fouquart, Y., Fu, Q., Halthore, R.N., Haywood, J.M., Iversen, T., Kato, S., Kinne, S., Kirkevåg, A., Knapp, K.R., Lacis, A., Laszlo, I., Mishchenko, M.I., Nemesure, S., Ramaswamy, V., Roberts, D.L., Russell, P., Schlesinger, M.E., Stephens, G.L., Wagener, R., Wang, M., Wong, J. and Yang, F., 1998. Intercomparison of models representing direct shortwave radiative forcing by sulfate aerosols. *Journal of Geophysical Research* 103, 16,979-16,998.
- Chuang, C.C., Penner, J.E., Taylor, K.E., Grossman, A.S. and Walton, J.J., 1997. An assessment of the radiative effects of anthropogenic sulfate. *Journal of Geophysical Research* 102, 3761-3778.
- Covert, D.S. and Heintzenberg, J., 1993. Size distributions and chemical properties of aerosol at Ny Alesund, Svalbard. *Atmospheric Environment* 27A, 2989-2997.
- Fang, C.P., McMurry, P.H., Marple, V.A. and Rubow, K.L., 1991. Effect of flow-induced relative humidity changes on size cuts for sulfuric acid droplets in the Microorifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI). *Aerosol Science and Technology* 14, 266-277.
- Fridlind, A.M., Jacobson, M.Z., Kerminen, V.-M., Hillamo, R.E., Ricard, V. and Jaffrezo, J.-L., 2000. Analysis of gas-aerosol partitioning in the Arctic: Comparison of size-resolved equilibrium model results with field data. *Journal of Geophysical Research* 105, 19,891-19,903.
- Hänel, G., 1976. The properties of atmospheric particles as functions of relative humidity at thermodynamic equilibrium with the surrounding moist air. *Advances in Geophysics* 19, 73-188.

Hering, S.V. and Friedlander, S.K., 1982. Origins of aerosol size distributions in the Los Angeles basin. *Atmospheric Environment* 11, 2647-2656.

Hering, S., Eldering, A. and Seinfeld, J.H., 1997. Bimodal character of accumulation mode aerosol mass distributions in southern California. *Atmospheric Environment* 31, 1-11.

Hillamo, R., Kerminen, V.-M., Aurela, M., Makela, T., Maenhaut, W. and Leck, C., 2001. Modal structure of chemical mass size distribution in the high Arctic aerosols, *Journal of Geophysical Research*, accepted.

Hitzenberger, R., Berner, A., Dusek, U. and Alabashi, R., 1997. Humidity-dependent growth of size-segregated aerosol samples. *Aerosol Science and Technology* 27, 116-130.

Jaffrezo, J.-L., Calas, N. and Bouchet, M., 1998. Carboxylic acids measurements with ionic chromatography. *Atmospheric Environment* 32, 2705-2708.

John, W., Wall, S.M., Ondo, L. and Wilkmayr, W., 1990. Modes in the size distribution of atmospheric inorganic aerosols. *Atmospheric Environment* 24A, 2349-2359.

Kerminen, V.-M. and Wexler, A.S., 1995. Growth laws of atmospheric aerosol particles : An examination of the bimodality of the accumulation mode. *Atmospheric Environment* 22, 3263-3275.

Kerminen, V.M., 1997. The effects of particle chemical character and atmospheric processes on particle hygroscopic properties. *Journal of Aerosol Science* 28, 121-132.

Kerminen, V.-M., Hillamo, R.E., Makelä, T., Jaffrezo, J.-L. and Maenhaut, W., 1998. The physicochemical structure of the Greenland summer aerosol and its relation with atmospheric processes. *Journal of Geophysical Research* 103, 5661-5670.

Kirkevåg, A., Iversen, T. and Dahlback, A., 1999. On radiative effects of black carbon and sulphate aerosols. *Atmospheric Environment* 33, 2621-2635.

Leinert, S. and Wiedensohler, A., 2001. A new system to measure hygroscopic growth factors of one micrometer aerosol particles. *Journal of Aerosol Science* 32, S821-S822.

Maenhaut, W., Hillamo, R.E., Makelä, T., Jaffrezo, J.-L., Bergin, M. and Davidson, C.I., 1996. A new cascade impactor for aerosol sampling with subsequent PIXE analysis. *Nuclear Instrumentation and Methods in Physics Research B*, 109/110, 482-487.

Malm, W.C. and Kreidenweiss, S.M., 1997. The effects of models of aerosol hygroscopicity on the apportionment of extinction. *Atmospheric Environment* 31, 1965-1976.

McMurry, P.H. and Stolzenburg, M.R., 1989. On the sensitivity of particle size to relative humidity for Los Angeles aerosols. *Atmospheric Environment* 23, 497-507.

McMurry, P.H., Litchy, M., Huang, P.-F., Cai, X., Turpin, B.J., Dick, W.D. and Hanson, A., 1996. Elemental composition and morphology of individual particles separated by size and hygroscopicity with the TDMA. *Atmospheric Environment* 30, 101-108.

- Meng, Z. and Seinfeld, J.H., 1994. On the source of submicrometer droplet mode of urban and regional aerosols. *Aerosol Science and Technology* 20, 253-265.
- Myhre, G., Stordal, F., Restad, K. and Isaksen, I.S.A., 1998. Estimation of the direct radiative forcing due to sulfate and soot aerosols. *Tellus* 50B, 463-477.
- Pilinis, C., Pandis, S.N. and Seinfeld, J.H., 1995. Sensitivity of direct climate forcing by atmospheric aerosols to aerosol size and composition. *Journal of Geophysical Research* 100, 18,739-18,754.
- Pitchford, M.L. and McMurry, P.H., 1994. Relationship between measured water vapor growth and chemistry of atmospheric aerosol for Grand Canyon, Arizona, in winter 1990. *Atmospheric Environment* 28, 827-839.
- Quinn, P.K., Marshall, S.F., Bates, T.S., Covert, D.S. and Kasputin, V.N., 1995. Comparison of measured and calculated aerosol properties relevant to the direct radiative forcing of tropospheric sulfate aerosol on climate. *Journal of Geophysical Research* 100, 8977-8991.
- Ricard, V., 2001. *Aérosols dans l'Arctique européen : sources, transformation et propriétés optiques*, PhD Thesis, 345 pp, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- Ricard, V., Jaffrezo, J.-L., Kerminen, V.-M., Teinilä, K. and Maenhaut, W., 2001a. Size distributions and modal parameters of aerosol constituents in Northern Finland during the European Arctic Aerosol Study. *Journal of Geophysical Research*, Submitted.
- Ricard, V., Jaffrezo, J.-L., Kerminen, V.-M., Hillamo, R., Sillanpää, M., Ruellan, S., Lioussé, C. and Cachier, H., 2001b. 2-years of continuous aerosol measurements in Northern Finland. *Journal of Geophysical Research*, Submitted.
- Ruellan, S., Cachier, H., Ricard, V., Jaffrezo, J.-L. and Hillamo, R., 2001. Carbonaceous aerosols in the Finnish Arctic atmosphere. *Tellus*, submitted.
- Saxena, P., Hildemann, L.M., McMurry, P.H. and Seinfeld, J.H., 1995. Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles. *Journal of Geophysical Research* 100, 18,755-18,770.
- Sempéré, R. and Kawamura, K., 1994. Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere. *Atmospheric Environment* 28, 449-459.
- Svenningsson, I.B., Hansson, H.-C. and Wiedensohler, A., 1992. Hygroscopic growth of aerosol particles in the Po Valley. *Tellus* 44B, 556-569.
- Svenningsson, B., Hansson, H.-C., Wiedensohler, A., Noone, K., Ogren, J., Hallberg, A. and Colvile, R., 1994. Hygroscopic growth of aerosol particles and its influence on nucleation scavenging in cloud: experimental results from Kleiner Feldberg. *Journal of Atmospheric Chemistry* 19, 129-152.
- Swietlicki, E., Zhou, J., Berg, O.H., Martinsson, B.G., Frank, G., Cederfelt, S.-I., Dusek, U., Berner, A., Birmili, W., Wiedensohler, A., Yuskiewicz, B. and Bower, K.N., 1999. A closure

study of sub-micrometer aerosol particle hygroscopic behaviour. *Atmospheric Research* 50, 205-240.

Swietlicki, E., Zhou, J., Covert, D.S., Hämeri, K., Busch, B., Väkeva, M., Dusek, U., Berg, O.H., Wiedensohler, A., Aalto, P., Mäkelä, J., Martinsson, B.G., Papaspiropoulos, G., Mentes, B., Frank, G. and Stratmann, F., 2000. Hygroscopic properties of aerosol particles in the north-eastern Atlantic during ACE-2. *Tellus* 52B, 201-227.

Teinilä, K., Kerminen, V.-M. and Hillamo, R.E., 2000. A study of size-segregated aerosol chemistry in the Antarctic atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 105, 3893-3904.

Virkkula, A., 1997. Performance of a differential optical absorption spectrometer for surface O₃ measurements in the Finnish Arctic. *Atmospheric Environment* 31, 545-555.

Virkkula, A., Hillamo, R.E., Kerminen, V.-M. and Stohl, A., 1997. The influence of Kola peninsula and marine sources on the number concentrations and scattering coefficients of the atmospheric aerosol in Finnish Lapland. *Boreal Environment Research* 2, 317-336.

Virkkula, A., Aurela, M., Hillamo, R.E., Makelä, T., Pakkanen, T., Kerminen, V.-M., Maenhaut, W., François, F. and Cafmeyer, J., 1999. Chemical composition of atmospheric aerosol in the European sub-Arctic: Contribution of the Kola Peninsula smelter areas, Central Europe and the Arctic Sea. *Journal of Geophysical Research* 104, 23681-23696.

Wolfenbarger, J. K. and Seinfeld, J.H., 1990. Inversion of aerosol size distribution data. *Journal of Aerosol Science* 21, 227-247.

Zappoli, S., Andracchio, A., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Gelencsér, A., Kiss, G., Krivacsy, Z., Molnar, A., Mészáros, E., Hansson, H.-C., Rosman, K. and Zebühr, Y., 1999. Inorganic, organic and their macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmospheric Environment* 33, 2733-2743

Zhang, X.Q., McMurry, P.H., Hering, S.V. and Casuccio, G.S., 1993. Mixing characteristics and water content of submicron aerosols measured in Los Angeles and in the Grand Canyon. *Atmospheric Environment* 27A, 1593-1607.

Zhuang, H., Chan, K.C., Fang, M. and Wexler, A.S., 1999. Size distributions of particulate sulfate nitrate and ammonium at a coastal site in Hong-Kong. *Atmospheric Environment* 33, 843-853.

III.2.2 Principaux résultats

Des prélèvements d'aérosols ont été effectués à l'aide de deux lignes d'impacteurs (SDI) durant la campagne d'été 1998. La première ligne prélevait les aérosols à humidité relative ambiante tandis que la seconde les échantillonnait à humidité relative contrôlée ($RH < 10\%$), inférieure au point de déliquescence de la majorité des sels. Les échantillons ainsi obtenus ont été analysés par chromatographie ionique et ont permis d'évaluer le comportement hygroscopique des composants solubles entre 0.1 et 15 μm . Par rapport aux études courantes par Tandem Differential Mobility Analyzer (TDMA), le principal avantage de l'utilisation des impacteurs est une plus large gamme de tailles (pour les TDMA, les particules ont des diamètres inférieurs à 0.5 μm). Le facteur de grossissement est défini comme étant le rapport entre le diamètre à humidité relative ambiante et le diamètre à humidité relative contrôlée.

Le mode de condensation (voir article 2) semble moins hygroscopique que le mode « droplet » (les facteurs de grossissement à une HR de 90 % sont de 1.10 ± 0.14 et 1.23 ± 0.21 respectivement). Ce résultat est en bon accord avec notre connaissance des processus de formation en phase aqueuse du mode « droplet ». Les valeurs de facteurs de grossissement obtenus à Sevetijärvi sont inférieures à celles obtenues lors de précédentes mesures à l'aide de TDMA. Elles sont plus en phase avec celles du mode moins hygroscopique fréquemment observé dans ce type d'étude. Une importante fraction de carbone organique émis localement pourrait expliquer cette observation.

La fraction supermicronique a été divisée en deux parties : les composées primaires (espèces marines), unimodaux et les composés secondaires (sulfate, MSA, nitrate, et acides dicarboxyliques) bimodaux. Le premier mode supermicronique des espèces secondaires présente un facteur de grossissement moins important que le mode marin, confirmant une répartition préférentielle en surface. Le second mode supermicronique est clairement hydrophile alors qu'il est associé à des particules hydrophobes (mélange en volume avec les espèces crustales, voir article 2).

Une rapide comparaison avec des entrées de modèles radiatifs nous a permis de remarquer que peu de paramétrisations prenaient en compte la bimodalité du sulfate dans le mode submicronique ce qui est forcément dommageable pour les propriétés optiques de cette espèce.

Les deux premières sections de ce chapitre ont traité des prélèvements par impacteurs 12 étages dont les durées (12 heures) ne pouvaient cependant mettre en avant la rapidité de certains types de changements de distribution en taille des aérosols. Dans la section suivante, nous allons présenter, à titre d'exemple, quelques données obtenues par SMPS pour montrer d'une part que les changements de granulométrie peuvent intervenir de manière rapide. Ces exemples concernent deux types d'événements, l'un de Kola et l'autre que nous avons attribué à des émissions biogéniques. D'autre part, ces mesures par SMPS nous permettent d'accéder aux variations de concentrations de particules plus fines, dont le diamètre est inférieur à $0.3 \mu\text{m}$, et nous regarderons ces variations conjointement à celles des concentrations de carbone suie, afin d'en tirer quelques enseignements généraux sur la distribution en taille de cette dernière espèce.

III.3. Exemples de mesures par SMPS

Nous avons vu, dans le chapitre I, que des mesures continues des tailles d'aérosols ont été maintenues en permanence lors des campagnes intensives, avec une combinaison d'un SMPS et d'un APS. L'objectif initial de ces mesures dans le cadre du programme EAAS était d'évaluer la fermeture entre les mesures chimiques réalisées par impacteurs et ces mesures physiques (cf chapitre I). La base de données des mesures physiques n'ayant pas été finalisée à ce jour (validation des raccordements entre mesures des deux appareils, transformations des spectres en nombre en spectres en volume), nous ne sommes pas à même d'avancer dans cette voie. L'objectif de cette section est donc essentiellement de mettre en avant quelques exemples de variations intéressant les modes fins de l'aérosol (diamètres inférieurs à $0.4 \mu\text{m}$, mesures par SMPS) dont l'origine est anthropogénique ou biogénique, et d'en examiner quelques caractéristiques.

Les paragraphes III.1. et III.2. ont permis d'aborder certains processus mis en jeu dans les modifications physiques et chimiques des aérosols de diamètre supérieur à $0.1 \mu\text{m}$. Cependant, les processus de formation et de grossissement des particules plus fines (modes de nucléation (diamètres inférieurs à 30 nm) et d'Aitken (diamètres entre 50 et 130 nm)), ainsi que le passage du mode d'Aitken au mode de condensation, demeurent encore mal connus, malgré de nombreuses études. De même, les faibles masses présentes dans ces modes (pour ce qui est des modes de nucléation et d'Aitken) rendent les analyses chimiques très difficiles, limitant notre connaissance des espèces impliquées.

La formation des modes d'Aitken ou d'accumulation en Arctique a été étudiée entre autre durant « l'International Arctic Ocean Expedition-91 », une croisière parcourant l'océan Arctique durant la fin de l'été et l'automne 1991. Dans ces conditions, *Covert et al.* [1996] ont émis l'hypothèse que le mode d'Aitken pouvait provenir soit du transport longue distance de polluants soit, plus fréquemment, de la transformation de précurseurs d'origine naturelle dans la couche limite marine.

Ainsi, il semble que la formation de particules ultrafines puisse se faire par nucléation de systèmes binaires ($\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$) ou ternaires ($\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_3$) [*Kerminen et Wexler*, 1995 ; *Weber et al.*, 1995 ; 1997 ; *Kulmala et al.*, 1998], et des études de terrain ont montré la formation d'un mode de nucléation dans les hautes couches de la couche limite marine arctique [*Wiedensohler et al.*, 1996]. Il est maintenant admis que ces « bursts » d'aérosols ultrafins peuvent aussi avoir une origine naturelle biogénique pour des sites éloignés de sources anthropogéniques. De nombreuses études ont eu lieu entre autres dans des environnements boréaux et ont montré des relations entre les phénomènes de nucléation et les émissions de COV [*Aalto et al.*, 1995 ; *Makela et al.*, 1997 ; *Leaitch et al.*, 1999]. Les principaux COV émis par la végétation sont l'isoprène et les terpènes [*Sharkey et Singaas*, 1995 ; *Mlot*, 1996] ainsi qu'une série de composés oxygénés [*Fehsenfeld et al.*, 1992]. De nombreuses études récentes, dont celle d'*Hoffmann et al.* [1998], ont mis en évidence, en chambre de simulation, la formation de particules par ozonisation d' α pinène. Nos mesures ne permettent cependant pas d'aller aussi loin dans la définition des processus et des espèces chimiques mises en jeu.

III.3.1. Caractéristiques des mesures par SMPS

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) [*Wang et Flagan*, 1990 ; *Covert et al.*, 1996] en 25 classes de tailles entre 12 et 300 nm. Le pas de temps d'échantillonnage était de l'ordre de 30 minutes soit 24 fois plus courts que les échantillonnages par SDI (cf article 2). Ces mesures ont été maintenues en continu sur l'ensemble des campagnes de mesures intensives. Les diamètres mesurés ne sont pas des diamètres aérodynamiques mais des diamètres de mobilité électrique. La conversion du diamètre de mobilité électrique (D_b) au diamètre aérodynamique (D_a) se fait en utilisant la formule :

$$D_a^2 * C(D_a) * \rho_0 = D_b^2 * C(D_b) * \rho_p \quad (\text{éq III- 1})$$

où $C(D_a)$ et $C(D_b)$ sont des facteurs de correction pour le glissement [Hillamo *et al.*, 2001]. Ces termes dépendent du nombre de Reynolds. En première approche, on peut considérer que $C(D_a)$ et $C(D_b)$ sont égaux, même si cette hypothèse n'est pas tout à fait juste [Seinfeld *et Pandis*, 1998]. ρ_0 est la densité unité et ρ_p est la densité des aérosols. On peut aussi considérer, en simplifiant, que les particules présentes dans ces modes fins ont une densité de 1.7, proche de celle du sulfate d'ammonium [Kelly *et McMurry*, 1992]. Cette hypothèse n'est pas non plus extrêmement rigoureuse dans la mesure où des composés organiques, du carbone suie ainsi qu'une phase aqueuse sont très probablement présents dans ces classes de taille. On peut cependant considérer que cette formule permet d'identifier approximativement les modes présents dans ces classes de tailles.

Pour illustrer l'évolution des distributions en taille, nous avons choisi de nous focaliser sur deux événements précis : un épisode attribué aux émissions en provenance de la péninsule de Kola, et un épisode que l'on pourrait plutôt attribuer à des sources biogéniques. L'épisode de Kola auquel nous allons nous intéresser a commencé le 5/8/98 en fin d'après-midi tandis que l'épisode « biogénique » a pris place le 14/7/98. Ce dernier est représentatif de l'évolution observée lors de nombreuses journées de mesures.

III.3.2. L'épisode de Kola du 5 août 1998

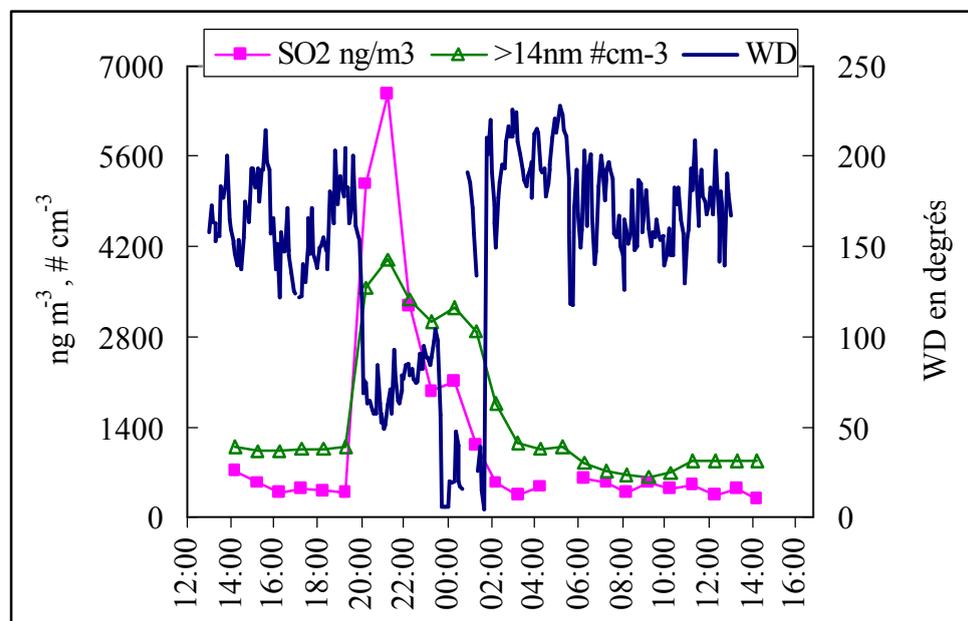


Figure III- 1 : Moyennes horaires des concentrations en dioxyde de soufre, du nombre de particules dont le diamètre est supérieur à 14 nm et de la direction du vent (WD) du 5/8/98 à 12h (jour non indiqué) au 6/8/98 à 16h.

La figure III- 1 représente l'évolution des concentrations en SO_2 , du nombre de particules de diamètre $> 14 \text{ nm}$, et de la direction du vent sur la période concernée. On voit que cet épisode s'étend de 19h30 le 05/08 à 04h le 06/08. La direction du vent durant cette période indique un transport de secteur Est pendant la première partie (jusqu'à 23h30), virant ensuite au nord. Les vitesses de vent moyennes (non montrées) sont inférieures à 2 m s^{-1} sur l'ensemble de la période. Cette figure indique des concentrations de SO_2 et de nombres totaux de particules caractéristiques des arrivées de masses d'air de cette région industrielle, bien qu'associées à un épisode peu marqué. Les concentrations de SO_2 décroissent très significativement avec le changement du vent au nord en deuxième partie de nuit, mais le retour « à la normale » ne prend place que vers 4h du matin.

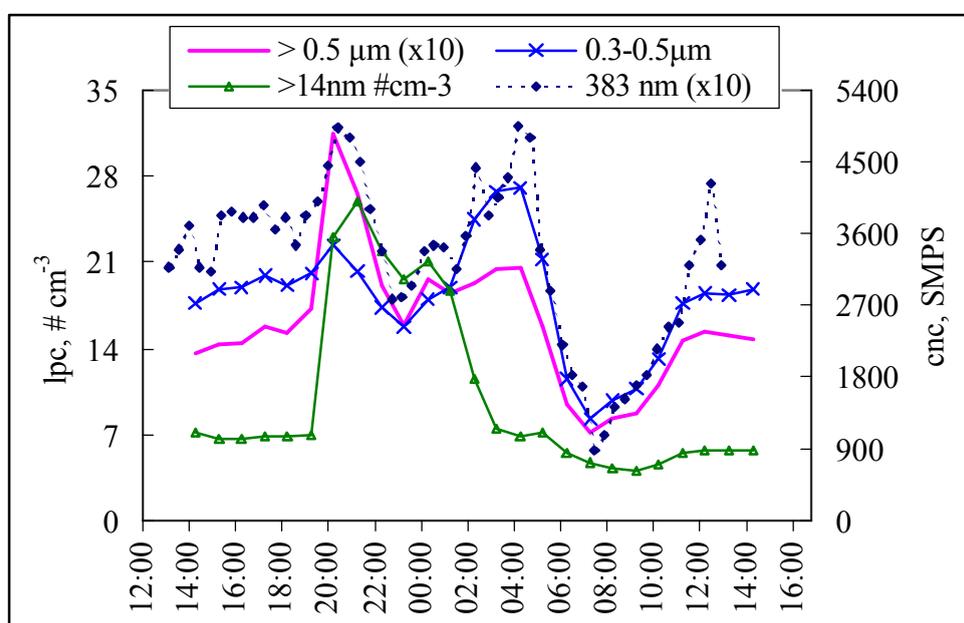


Figure III- 2 : Moyennes horaires des concentrations en particules ($> 14 \text{ nm}$, données CNC ; intervalle 0.3 à 0.5 μm et $> 0.5 \text{ μm}$, données LPC ; 0.383 μm , données SMPS) durant l'épisode de Kola du 5/8/98 au 6/8/98 (jours non indiqués sur la figure). Toutes les concentrations sont en $\# \text{ cm}^{-3}$.

La figure III- 2 présente les données obtenues avec les compteurs de particules (CNC et LPC, cf chapitre 1). A titre de comparaison, nous avons ajouté les données obtenues avec le SMPS pour le canal à 383 nm (diamètre aérodynamique).

L'accord est très bon entre les séries de mesures obtenues avec le LPC et le SMPS. Le changement de direction du vent (figure III- 1) s'accompagne d'une montée immédiate du nombre total de particules. Les particules de diamètres supérieurs à 0.5 μm sont initialement plus affectées que celles du mode de condensation ($0.3\text{-}0.5 \text{ μm}$). Sur la seconde partie de

l'épisode lorsque le vent passe au Nord, avec des concentrations de SO_2 décroissantes (cf figure III- 1), les particules les plus fines (diamètres supérieurs à 14 nm) et les particules les plus grosses (diamètres supérieurs à 0.5 μm) ne connaissent pas d'augmentation notable, au contraire du mode de condensation. Il semble donc que l'on soit en présence d'une masse d'air ayant circulé sur la péninsule de Kola (concentrations en dioxyde de soufre toujours supérieures à la normale, figure III- 1) mais qui soit plus transformée si l'on en juge par l'accroissement du mode de condensation. Cette constatation est cohérente avec les trajectoires des masses d'air qui montrent que le transport n'est pas direct depuis les zones sources. La figure III- 3 présente l'évolution des concentrations de BC (mesurées avec l'aethalomètre, valeurs non corrigées, susceptibles de changer de quelques pour cents, cf article 5 dans l'annexe 1), du nombre de particules de diamètre supérieur à 14 nm (obtenu par CNC), ainsi que celle de 2 classes de tailles d'aérosols mesurés par SMPS (diamètres convertis en diamètres aérodynamiques).

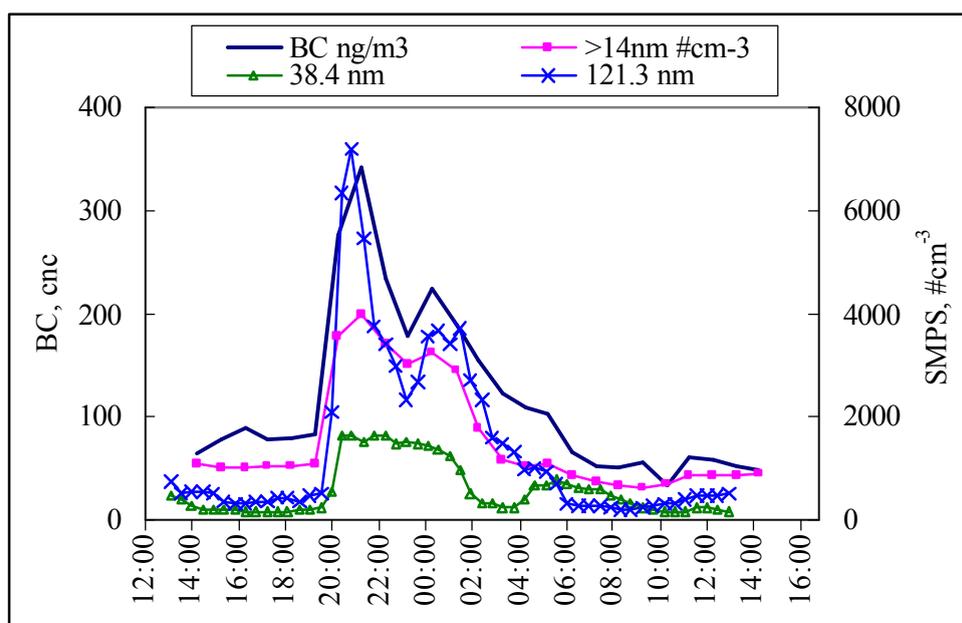


Figure III- 3 : Moyennes horaires des concentrations en carbone suie (BC), en particules totales de diamètre supérieur à 14 nm (CNC) et en particules par classes de taille ($dN / d\text{Log}(D_p)$) pour 2 canaux du SMPS correspondant respectivement aux modes de nucléation (38.4 nm) et d'Aitken (121.3 nm) durant l'épisode de Kola du 5/8/98 au 6/8/98.

Elle indique que le mode de nucléation croît de façon très significative, particulièrement sur la première partie de l'épisode. Cette augmentation reste cependant faible au regard de celles observées lors de certaines autres périodes de mesure. L'augmentation la plus importante est cependant celle concernant le mode d'Aitken, aussi bien lors de la

première partie de l'événement que sur la partie associée à des aérosols plus transformés. Cette observation suggère que, soit les émissions de Kola ne conduisent pas à des processus de nucléation très importants, soit que cet épisode correspond déjà, même dans sa partie initiale, à une masse d'air significativement « âgée ». La figure III- 3 montre par ailleurs que les variations des concentrations en carbone suie et celles des concentrations des particules dans le mode d'Aitken sont conjointes. Il semble donc probable que le carbone suie est émis (ou se retrouve très rapidement associé) de préférence dans cette classe de taille. Nous reviendrons sur ce type de comparaison dans le paragraphe III.3.4.

Ces différents changements rapides dans les distributions en taille et les concentrations des aérosols entraînent des modifications importantes des mesures optiques sur des pas de temps relativement courts.

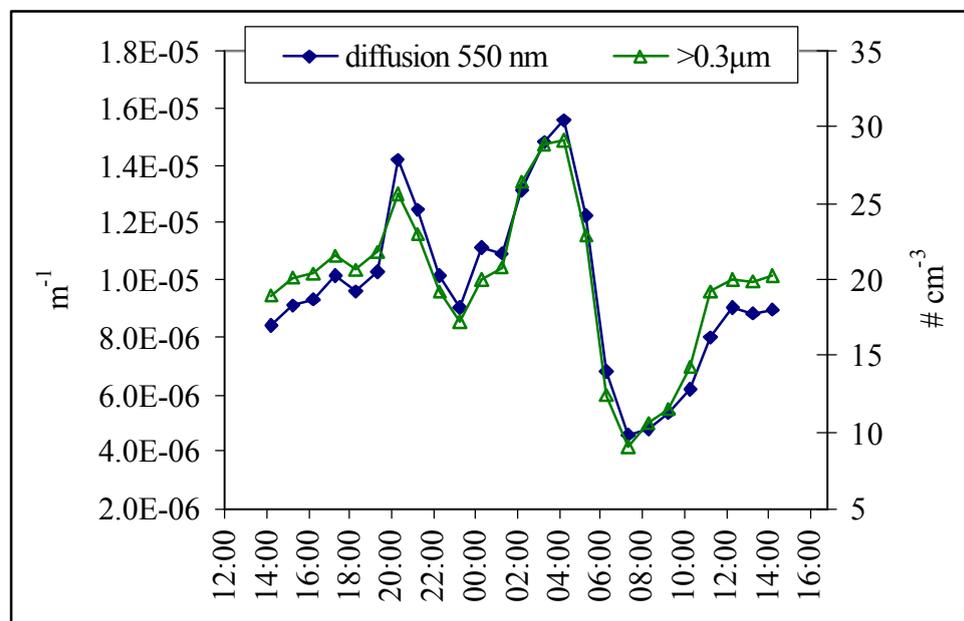


Figure III- 4 : Moyennes horaires des concentrations en particules dont le diamètre est supérieur à $0.3 \mu m$ et diffusion à $550 nm$ (en m^{-1}) durant l'épisode de Kola du 5/8/98 au 6/8/98 (jours non indiqués sur la figure).

Ainsi, la figure III- 4 présente les concentrations de particules dont le diamètre est supérieur à $0.3 \mu m$, mesuré par LPC (ces particules sont celles dont la capacité à diffuser le rayonnement est la plus élevée, voir chapitre V) et les valeurs de diffusion à $550 nm$ (mesurées par néphélomètre, voir chapitre V).

Une augmentation de 50% de la valeur des coefficients de diffusion est notable pour cet épisode de Kola de moyenne amplitude, aussi bien dans sa partie initiale (changement de concentrations des modes d'Aitken et des particules de diamètres $> 0.5 \mu m$) que dans la

seconde étape (changement de concentrations majoritairement dans le mode de nucléation). Les valeurs de diffusion sont, de toute évidence, entièrement tributaires du nombre de particules diffusantes. Le lien entre ces deux mesures est extrêmement élevé ($r^2 = 0.92$, $n = 25$). La forte corrélation entre le nombre de particules et la diffusion totale sera discutée dans le chapitre V.

Hormis les épisodes de Kola, nous avons pu remarquer, durant les campagnes d'été, d'autres types d'événements rapides d'apparition de particules. Nous avons attribué ces épisodes à la condensation de précurseurs biogéniques, comme cela a été étudié en détail lors d'études antérieures en forêt boréale. Nous allons donc maintenant regarder rapidement un tel épisode, qui a pris place le 14/7/98.

III.3.3. L'épisode « biogénique » du 14 Juillet 1998

Nous avons choisi de ne porter que les évolutions de distribution en taille sur la figure III- 5. Certes, cette figure ne laisse pas apparaître tous les détails de l'évolution de cet épisode mais le fait marquant est la très forte augmentation du nombre de particules dont le diamètre aérodynamique est compris entre 25 et 40 nm (mode de nucléation).

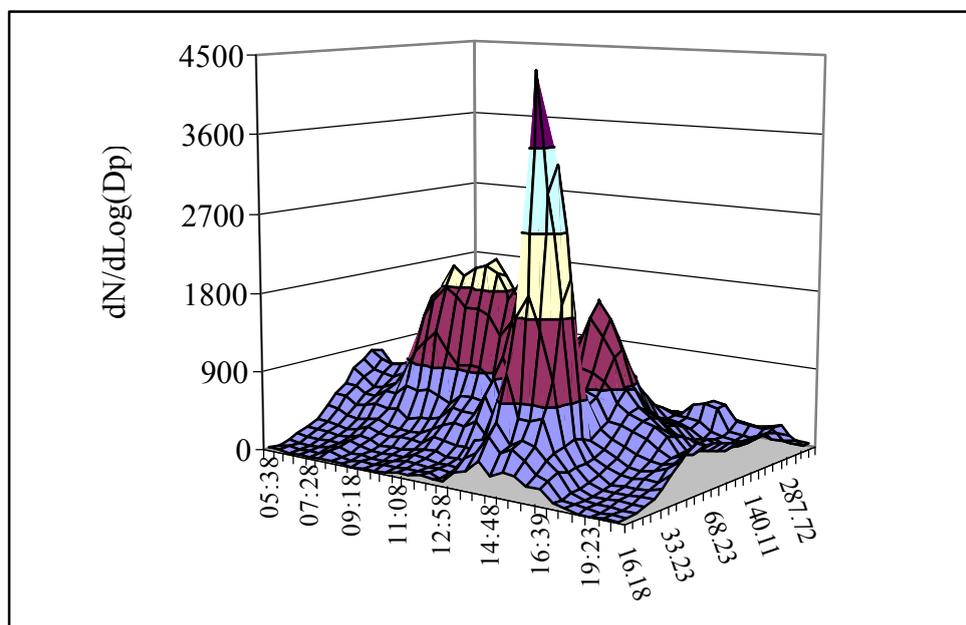


Figure III- 5 : Evolution de la distribution en taille (en nombre) des particules sur la période de l'épisode biogénique du 14/7/98. Les horaires vont de 5h38 à 20h18 et le diamètre aérodynamique des particules est porté sur l'axe des abscisses.

Sur les 3 canaux concernés (28, 33 et 38 nm), les concentrations sont multipliées par environ 30 entre 13h30 et 14h30. On n'observe pas d'augmentation simultanée des

concentrations du mode d'Aitken ni des particules ultrafines (diamètres inférieurs à 20 nm). Le mode de nucléation reste découplé du mode d'Aitken (i.e. pas de grossissement du mode de nucléation vers le mode d'Aitken). Une des causes de la baisse abrupte des concentrations vers 17h pourrait être une averse lessivant les aérosols dans toutes les classes de taille. On notera que durant cet épisode, les concentrations en dioxyde de soufre, carbone suie ou espèces gazeuses (acides monocarboxyliques, ammoniac) ne présentent pas d'augmentation significative.

Kulmala et al. [1998] ont montré que les particules ultrafines (de 5 à 7 nm) issues de la nucléation de VOC biogéniques mettaient environ 5 à 6 heures pour grossir et atteindre une vingtaine de nm. Ce genre de processus (condensation de précurseurs biogéniques gazeux le matin et coagulation des particules ultrafines jusque dans l'après-midi) pourrait bien être à l'origine de l'épisode très rapide de la figure III- 5. La présentation des caractéristiques de cet épisode (que nous avons attribué à des sources biogéniques par défaut) ne sera pas effectuée plus en détail par manque de mesures nécessaires conjointes (mesure des aérosols ultrafin (<10 nm), mesures des COV, ...). Nous avons surtout souhaité montrer avec la figure III- 5 la variabilité très forte ainsi que la dynamique des distributions en taille.

III.3.4. Quelques observations concernant le carbone suie

Comme nous le verrons au cours du chapitre V, les variations de concentrations et de caractéristiques physiques du carbone suie influencent fortement les propriétés optiques des aérosols. Nous n'avons pas entrepris de mesure des distributions en taille de cette espèce lors du programme EAAS, mais nous avons vu, avec l'exemple de l'épisode d'une masse d'air en provenance de Kola, que les mesures des distributions en taille obtenues par SMPS, en relation avec les mesures semi-continues du BC (obtenues par aethalomètre) donnaient quelques indications sur les gammes de taille potentielles du BC.

Nous pouvons prolonger cette observation sur l'ensemble de la période de mesure de la campagne intensive d'été 98 (sachant que des observations similaires sont aussi disponibles lors des deux autres campagnes). Ainsi, la figure III- 6 présente-t-elle les évolutions des concentrations de BC comparées aux variations de concentrations ($dN / d\text{Log}(D_p)$, en diamètres aérodynamiques) pour 3 classes de tailles obtenues par SMPS (29 nm, mode de nucléation ; 121 nm, mode d'Aitken ; 383 nm, mode de condensation).

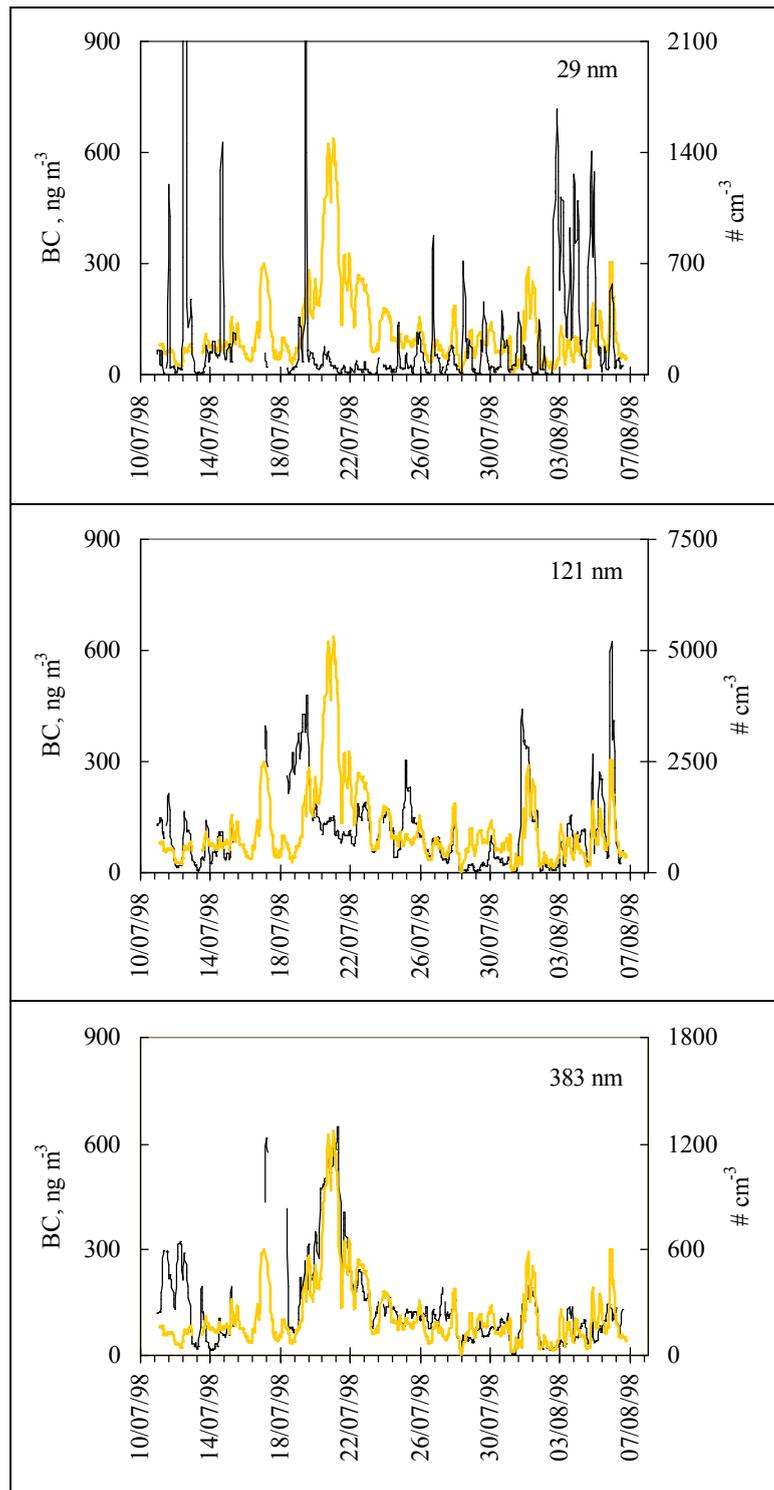


Figure III –6 : Evolutions des concentrations de BC (en traits gras clairs, moyennes mobiles sur 5 observations de 30 min, en ng m^{-3}) et des particules ($dN / d\text{Log}(D_p)$, en $\# \text{cm}^{-3}$) pour 3 classes de tailles obtenues par SMPS (29 nm, mode de nucléation ; 121 nm, mode d'Aitken ; 383 nm, mode de condensation) (moyennes mobiles sur 5 périodes de 30 min environ).

Cette figure souligne un très fort découplage des concentrations de BC avec les évolutions des particules les plus fines. On observe par contre que ces évolutions sont

similaires à celles des particules représentatives du mode d'Aitken à certaines périodes, et proches de celles d'aérosols du mode de condensation à d'autres. Ainsi, ces ressemblances permettent de dire qu'il existe très certainement d'importantes variations des distributions en taille du BC, qu'il serait nécessaire de relier à des paramètres définissant le degré de vieillissement des populations d'aérosols. Une interprétation plus poussée de ces variations en terme de distribution en taille du carbone suie passera par la transformation des distributions en nombre obtenues par les mesures SMPS en distributions en volume. Nous sommes conscients que cette section III.3. ne représente qu'un travail très préliminaire à l'utilisation des données sur les distributions en taille des aérosols obtenues de façon semi-continue avec le tandem SMPS-APS. Elle permet néanmoins d'aborder certains aspects concernant les processus de transformation que subissent les populations d'aérosol sur le site de Sevetijärvi, de façon plus fine que ne le permettent les mesures par impacteurs. Après la finalisation de cette base de données, il sera possible de réaliser des études plus poussées sur la fermeture entre paramètres physiques et distributions des espèces chimiques, ainsi que de considérer des paramétrisations de certains de ces processus, d'après *Kerminen et Wexler [1995]*.

Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'étudier les propriétés physico-chimiques des aérosols. En effet, le concept de distribution en taille est essentiel dans la compréhension des capacités diffusantes de l'aérosol. En outre, les connaissances sur les distributions en taille des différentes espèces chimiques sont de bons indicateurs des processus de formation ou de vieillissement des composantes de l'aérosol.

Ainsi, nous avons abordé ces aspects durant les trois campagnes intensives. Des prélèvements de 12 heures à l'aide d'impacteurs 12 étages nous ont permis de distinguer différents types de masses d'air (continentales, mixtes, marines) pour lesquels les propriétés physico-chimiques des aérosols sont passablement différentes. Durant l'été, l'aérosol, dans sa globalité, présente une distribution en taille assez typique avec trois modes submicroniques (généralement acides) : un mode d'Aitken (autour de 100 nm, non étudié dans cette partie par manque de masse), un mode de condensation stable (autour de 0.30 μm) et un mode « droplet » (stable aussi, autour de 0.60 μm) issu de la modification en milieu aqueux du mode de condensation. Deux modes supermicroniques (moins stables que les modes submicroniques) sont généralement présents, avec un mode marin, constitué par les espèces

d'origine marine (entre 3.5 et 4.5 μm) et un mode crustal, constitué par les espèces d'origine crustale (entre 4.5 et 5.5 μm). Les modes submicroniques sont principalement composés de nss- sulfate, ammonium, MSA et acides organiques dont l'association et les variations conjointes autorisent l'hypothèse d'un mélange interne. L'augmentation de la part du mode « droplet » (pour le nss- sulfate, l'ammonium et l'oxalate) dans les masses d'air continentales suggère des processus de formation de ces espèces plus poussés dans ce type de masses d'air, lors de cycles condensation / évaporation. Au contraire, les importantes proportions de succinate et de glutarate dans le mode de condensation peuvent corroborer l'hypothèse d'une production préférentielle de ces acides organiques par oxydation dans la phase gazeuse, suivie d'adsorption sur des aérosols existants. Enfin, le fer et l'aluminium présentent des concentrations non négligeables dans la fraction submicronique dans les masses d'air mixtes et continentales au contraire du nitrate qui en est absent. Le fer se situe préférentiellement dans le mode « droplet », ce qui pourrait être lié à ses propriétés catalytiques dans l'oxydation des espèces soufrées. Les distributions en taille des espèces marines suggèrent aussi un mélange interne dans le mode marin. Cependant, ce mode est modifié par des processus de vieillissement (réactions en surface, incorporation après activation en phase aqueuse) conduisant à des associations avec nss- sulfate, nitrate (ces deux espèces ne compensant pas toujours la perte de chlore), ammonium, MSA, oxalate, glutarate. Le mode crustal est lui aussi modifié par des interactions avec des espèces secondaires et la comparaison de leurs distributions en taille laisse penser à des réactions plus complètes que pour le mode marin. La baisse des concentrations en hiver entraîne des changements dans les distributions en taille et fait notamment disparaître, dans certains cas, la coupure entre les modes de condensation et « droplet ». Cependant, les associations, similaires à celles observées en été, entre le nss-sulfate et l'ammonium (les concentrations des acides organiques étant la plupart du temps inférieures à la limite de détection) nous font conclure à un mélange interne pour ces espèces. Il en est de même entre les espèces marines dans le mode marin.

Cette étude nous a permis de générer des profils d'aérosols types, ce qui constituait un des objectifs du programme EAAS. Cependant, les modèles de forçage radiatif traitent souvent des distributions en taille des composantes de l'aérosol à humidité relative réduite, associées à la paramétrisation de fonctions de grossissement. Dans cette optique, durant la campagne d'été 1998, les aérosols ont été prélevés avec deux lignes d'impacteurs, l'une à humidité relative ambiante et l'autre à humidité relative contrôlée. Nous avons pu mettre en avant que les deux modes submicroniques étaient relativement hygrophobes mais que le mode de condensation l'était plus que le mode « droplet ». Le caractère hygrophile des modes

supermicroniques est engendré par la présence d'espèces hygroscopiques (sels de mer). Toutefois, les facteurs de grossissement, moins importants que ceux calculés pour du NaCl pur, semblent confirmer la présence d'espèces hydrophobes dans cette gamme de taille. Enfin, une brève comparaison des paramètres modaux calculés pour un aérosol sec à Sevetijärvi avec des paramètres introduits dans des modèles de forçage radiatif pour le nss- sulfate indique que les entrées de modèle ne prennent pas en compte la bimodalité de cette espèce dans la fraction submicronique. Il serait nécessaire de calculer les différences de propriétés optiques engendrées par de telles différences dans les distributions en taille.

Enfin, une troisième partie, sortant un peu des objectifs initiaux de cette thèse, visait à étudier la rapidité des changements de distributions en taille lors d'épisodes particuliers (un épisode en provenance de Kola et un autre que nous avons attribué à des émissions de précurseurs biogéniques). Les données SMPS nous ont servis de base de données et nous ont permis de visualiser les modes de nucléation (quelques dizaines de nm) et d'Aitken. Un exemple de variations lors d'un épisode de masses d'air en provenance de Kola a montré que le mode de nucléation semblait moins influencé que le mode d'Aitken par ces émissions massives. En outre, ces deux événements particuliers font ressortir le caractère très rapide des changements de distributions en taille (une multiplication par 10 d'une classe de taille particulière n'est pas rare en l'espace d'une heure). Finalement une comparaison succincte de ces données avec les variations de concentrations du carbone suie a permis de montrer que sa distribution en taille était sans doute évolutive selon le type de situation, entre les modes d'Aitken et de condensation.

Le présent chapitre constituait le cœur du programme EAAS puisqu'il nous a permis de calculer les paramètres modaux des différentes composantes de l'aérosol selon le type de masse d'air et selon les saisons. De plus, certaines caractéristiques hygroscopiques de ces composantes ont été mises au jour. Les espèces présentes au sein de l'aérosol et notamment celles présentes dans la fraction submicronique, proviennent de réactions entre les aérosols et la phase gazeuse. Il est donc nécessaire de regarder l'influence que peuvent avoir ces espèces gazeuses sur les espèces particulières. C'est l'objectif du chapitre suivant.

Chapitre IV :

Les espèces gazeuses et les
équilibres entre gaz et aérosols

Introduction

Au-delà de l'établissement de profils physico-chimiques et de la détermination des distributions en taille des principales composantes de l'aérosol, un des objectifs de EAAS était de mieux comprendre différents processus de formation et d'évolution des aérosols dans les conditions de l'Arctique européen. De façon très générale, les seuls processus de transformation des aérosols atmosphériques sont déjà nombreux et complexes, depuis la coagulation (intéressant les particules les plus fines, avec des diamètres inférieurs à quelques dizaines de nm et prenant place dans des conditions très spécifiques [Kerminen et Wexler, 1994 ; Kulmala et al., 1998 ; Leaitch et al., 1999]), en passant par l'oxydation en phase liquide (nuage, brouillard) ou « sèche » (directement en phase particulaire plus ou moins hydratée) de précurseurs provenant généralement de la phase gazeuse [Kerminen et Wexler, 1995 ; 1997]. Le chapitre III a permis de préciser certaines conditions de ce dernier aspect, à partir de l'observation de la répartition des différentes espèces chimiques et de leurs associations en fonction de la distribution en taille des aérosols, pour les modes de condensation, le mode « droplet » et les modes supermicroniques. Il présentait en outre les évolutions des distributions en tailles pour les particules les plus fines (10-300 nm : mode d'Aitken, mode de condensation) à partir des mesures de batterie de diffusion, qui permettent d'appréhender les conditions pour lesquelles ces modes sont le siège de modifications importantes et rapides de propriétés physiques ou chimiques. Le présent chapitre concerne plus directement les échanges entre phase particulaire et phase gazeuse, et s'attache à la répartition entre phases de quelques espèces majeures (pour les propriétés des aérosols) et aux conditions thermodynamiques régulant ces échanges.

Le système dual gaz/aérosol est en perpétuelle évolution, avec des échanges permanents d'espèces chimiques entre ces deux phases. Ces évolutions sont plus ou moins réversibles et atteignent plus ou moins un équilibre thermodynamique selon les conditions du milieu. Elles dépendent d'un grand nombre de paramètres physico-chimiques, comme la température, l'humidité relative, les concentrations respectives des deux phases pour l'espèce considérée, la composition chimique des différentes classes de tailles des aérosols, les propriétés de l'espèce considérée, d'éventuelles réactions chimiques au sein de l'aérosol, etc.

De très nombreuses études ont été menées sur certains de ces systèmes, particulièrement pour les espèces inorganiques principales. Sans prétendre à une revue exhaustive de la littérature sur ce sujet, on peut citer la formation du sulfate particulaire à partir du SO₂ gazeux sur des surfaces carbonées [De Santis et Allegrini, 1992], des aérosols

supermicroniques [Zhuang *et al.*, 1999], ou encore, pour le mode submicronique, à travers les cycles de condensation / évaporation nuageuse [Saxena *et Seigneur*, 1987 ; Sievering *et al.*, 1991 ; Kerminen *et Wexler*, 1995 ; Clegg *et Tourmi*, 1998]. De même, de nombreuses études se sont focalisées sur les échanges intéressant l'acide nitrique et les aérosols marins ou crustaux pour former du nitrate particulaire [Mehlmann *et Warneck*, 1995 ; Pakkanen *et al.*, 1996 ; Zhuang *et al.*, 1999], ainsi que, dans des conditions de milieu plus anthropisées, sur l'équilibre du nitrate dans les modes submicroniques [Mehlmann *et Warneck*, 1995]. Par ailleurs, les équilibres entre HCl et les chlorures particuliers ont aussi fait l'objet de quelques études [Hitchcock *et al.*, 1980 ; McInnes *et al.*, 1994 ; Pio *et Lopes*, 1998 ; Volpe *et al.*, 1998], au vu de l'importance de la fraction massique du sel de mer dans les milieux marins. Cependant, peu d'études de terrain traitent à la fois du HCl gazeux et du chlore particulaire. Les échanges relatifs à NH₃ ont été bien étudiés puisque NH₃ constitue une des principales bases dans l'atmosphère [Gras, 1983 ; Quinn *et al.*, 1988 ; Lefer *et al.*, 1999]. Finalement, le rôle potentiel de HONO comme source principale de radicaux HO_x sous certaines conditions a conduit à des études sur les échanges entre NO_x et HONO gazeux et le nitrite particulaire associé à des surfaces acides [Kleffmann *et al.*, 1998] et des substrats de type « suie » [Ammann *et al.*, 1998].

Les systèmes gaz/aérosols intéressant les espèces organiques sont moins bien connus mais sont de plus en plus étudiés [Pankow, 1994a, b ; Odum *et al.*, 1996 ; Aumont *et al.*, 2000], compte tenu de la forte contribution massique de la matière carbonée à la phase particulaire (particulièrement dans la fraction submicronique [Offenberg *et Baker*, 2000]), et de ses multiples implications possibles dans les modifications des propriétés des aérosols vis-à-vis des processus atmosphériques concernant la formation des nuages [Berresheim *et al.*, 1993 ; Pandis *et al.*, 1994], la capacité oxydante de l'atmosphère [Jacob, 2000], et le forçage radiatif dû aux aérosols [Myhre *et al.*, 2001]. Des avancées conséquentes ont été faites entre autre sur la connaissance des répartitions entre phases pour certaines espèces [Khwaja, 1995 ; Chebbi *et Carlier*, 1996], et particulièrement les acides carboxyliques les plus simples [Baboukas *et al.*, 2000 ; Meng *et al.*, 1995a]. On ne peut clore ce rapide survol de ces études sur les échanges entre phases sans mentionner le cas de la vapeur d'eau, puisque la phase aqueuse représente, sous une très grande variété de conditions environnementales, une des composantes majoritaires du bilan massique des aérosols [Pilinis *et al.*, 1989 ; Zhang *et al.*, 1993]. De plus, les propriétés des aérosols sont grandement conditionnées par l'humidité ambiante, ce qui influence fondamentalement leurs propriétés optiques *via* la taille [McMurry

et Stolzenburg, 1989 ; Covert et Heitzenberg, 1993 ; Berg et al., 1998 ; Swietlicki et al., 1999].

Dans le cadre du programme EAAS, nous avons abordé de façon indirecte l'évolution en taille des aérosols en fonction de l'humidité relative (article 3, chapitre III). Les conditions de réalisation du programme ne nous ont pas permis d'engager plus avant des études globales sur les échanges entre les composés organiques volatiles (COV) et la phase particulaire. Nous nous sommes intéressés principalement aux échanges concernant les espèces inorganiques majoritaires, tout en abordant cet aspect pour les acides carboxyliques les plus simples.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons les techniques employées pour la détermination des concentrations gazeuses, principalement les chambres à nébuliser. Dans une seconde partie, nous développerons le cœur de ce chapitre, à savoir les échanges entre les gaz et aérosols. Dans un premier temps, nous introduirons les niveaux de concentration à Severtijärvi puis nous effectuerons une rapide recherche bibliographique sur les sources des espèces gazeuses et les niveaux de concentration mesurés par ailleurs, afin de nous situer et de faciliter la compréhension de ce chapitre. Nous nous intéresserons ensuite aux proportions de chaque espèce dans les phases considérées et à leurs variations, ce qui permettra de préciser leur rôle potentiel sur les propriétés des aérosols. Enfin, cette partie se conclura par un article sur les équilibres entre gaz et aérosols étudiés à l'aide d'un modèle thermodynamique. Au-delà de la comparaison entre phases, la base de données recueillie sur les espèces gazeuses est unique pour les hautes latitudes et mérite une présentation complémentaire spécifique. Ainsi, dans une troisième partie, nous détaillerons les profils de concentrations afin d'en tirer des informations sur les sources potentielles de ces espèces gazeuses aux hautes latitudes, et sur les corrélations entre espèces. Ce travail nous amènera à nous intéresser au cycle journalier de certaines de ces espèces et à leur origine, en particulier aux liens existants avec la température.

En guise de préambule à la première partie, le tableau IV- 1 présente les facteurs de conversion entre pptv et ng m^{-3} pour les concentrations gazeuses dont nous nous occuperons. Sous des conditions standards de température pression (STP), 1 pptv correspond à $2.46 \cdot 10^7$ molécules par cm^3 d'air [Seinfeld et Pandis, 1998] d'où :

$$1 \text{ pptv} = 2.46 \cdot 10^7 \cdot 10^6 \cdot 10^9 \cdot M/N \text{ ng.m}^{-3} \quad (\text{éq IV- 1})$$

avec M : masse molaire de l'espèce et N : nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23} \text{ # mol}^{-1}$)

Corresp.	HCl	HNO ₃	NH ₃	HONO	For	Ace	Pp	SO ₂	SO ₄ ²⁻
1 pptv =									
x ng.m ⁻³	1.49	2.57	0.69	1.92	1.88	2.45	3.02	2.61	3.92

Tableau IV- 1 : Table de conversion entre pptv et ng m⁻³

IV.1. Prélèvements et analyses des espèces gazeuses

Toutes les espèces gazeuses étudiées ont été collectées en utilisant la technique des chambres à brouillard et mesurées par chromatographie ionique. La seule exception est le dioxyde de soufre qui a été mesuré par pas de temps de 5 min par DOAS [Virkkula, 1997]. Cette dernière méthode ne sera pas discutée plus avant. Nous allons par contre détailler ci-dessous les conditions expérimentales d'utilisation des chambres à brouillard.

IV.1.1. Fonctionnement des chambres à brouillard et campagnes de mesures

Les espèces gazeuses ont donc été échantillonnées en utilisant une version modifiée de la technique des chambres à brouillard (figure IV- 1) décrite par *Cofer et al.* [1985] et *Talbot et al.* [1997]. Les chambres à brouillard fonctionnent sur le principe de transfert d'un gaz soluble entre la phase gaz et une phase aqueuse. Cette phase aqueuse (essentiellement dans notre cas de l'eau Milli-Q de résistivité 18 MΩ m⁻¹) est mise en suspension dans une chambre en verre par le flux de l'air à échantillonner, qui crée un « brouillard » piégeant les espèces gazeuses.

Un préfiltre (Teflon Millipore FA, Ø 37 mm, porosité 1.0 µm) est inséré dans la ligne en téflon, avant les chambres à brouillard, dans le but d'éliminer les particules présentes. Cependant, ces particules collectées sur le filtre peuvent créer des interférences positives (par volatilisation) ou négatives (par adsorption de gaz) (cf chapitre III). Dans notre cas, afin de réduire ces interférences potentielles, un séparateur est inséré à l'entrée du dispositif (figure IV- 1). Ce séparateur permet l'élimination des particules de grandes tailles, entraînées dans un flux à haut débit (90 m³ h⁻¹), alors que les gaz et les particules de plus petites tailles (i.e. les aérosols ayant les plus faibles inerties) sont dirigés dans un contre-courant vers les chambres elles-mêmes. Le diamètre de coupure de ce dispositif s'établit à 0.7 µm pour les débits utilisés, et a été étalonné en laboratoire (FMI, Helsinki). On retiendra que, pour les conditions de notre étude (faibles concentrations en aérosols, élimination du mode supermicronique

généralement alcalin), les artéfacts de mesure liés à ces particules sont considérés comme négligeables [Lefer *et al.*, 1999].

Deux chambres à brouillard fonctionnant à un débit de 25 l min^{-1} sont montées en série afin de calculer l'efficacité de collecte pour les espèces chimiques qui nous intéressent. Cette efficacité est prise en compte dans le recalcul des concentrations atmosphériques. Les prélèvements sont réalisés à une hauteur de 1.70 m au-dessus du sol, dans une zone dégagée, à une quarantaine de mètres de la station principale. Ils sont conduits à température ambiante en été, les chambres se trouvant par contre dans un caisson thermostaté à $15 \text{ }^\circ\text{C}$ en hiver.

Titre:
Créé par:
Date de création:



Figure IV- 1 : Schéma, principe de fonctionnement et photographie des chambres à brouillard. Le préfiltre est situé à droite sur la photo.

Les chambres à brouillard sont initialement chargées avec 20 ml d'eau ultra pure et un nouveau préfiltre pour chaque pas d'échantillonnage. Elles sont rincées entre chaque échantillon et des « blancs » de procédure sont réalisés une à deux fois par jour, par rinçage des chambres pendant 10 secondes avec 10 ml d'eau Milli-Q. Après chaque période d'échantillonnage, la phase aqueuse refermant les espèces gazeuses est collectée, ramenée au laboratoire dans des flacons en verre étanches, et analysée par chromatographie ionique selon le même protocole que celui utilisé pour les échantillons d'aérosol (cf chapitre II). Ces analyses conduisent ainsi à la détermination de HCl, HNO₃, NH₃, HCOOH, CH₃COOH, CH₃CH₂COOH, et HONO. Les concentrations des diacides carboxyliques (acides oxalique, glutarique et succinique), des acides organiques présentant un autre groupement fonctionnel (acides lactique, glycolique, pyruvique, valérique, glyoxylique et benzoïque), ainsi que celles du MSA sont toutes inférieures aux limites de détection. On peut donc considérer que ces espèces sont exclusivement dans la phase particulaire où elles sont effectivement détectées, et leur cas ne sera donc pas discuté.

Les analyses ont toutes été effectuées sur le terrain, en général dans la demi-heure suivant la collecte, afin de limiter les évolutions des échantillons. Les quelques chambres à brouillard qui n'ont pas été analysées immédiatement ont été conservées à +4°C et analysées dans la journée. Nous avons cependant considéré de possibles évolutions en fonction du temps pour des échantillons conservés à température ambiante en flacons étanches sous hotte à flux laminaire (classe 100).

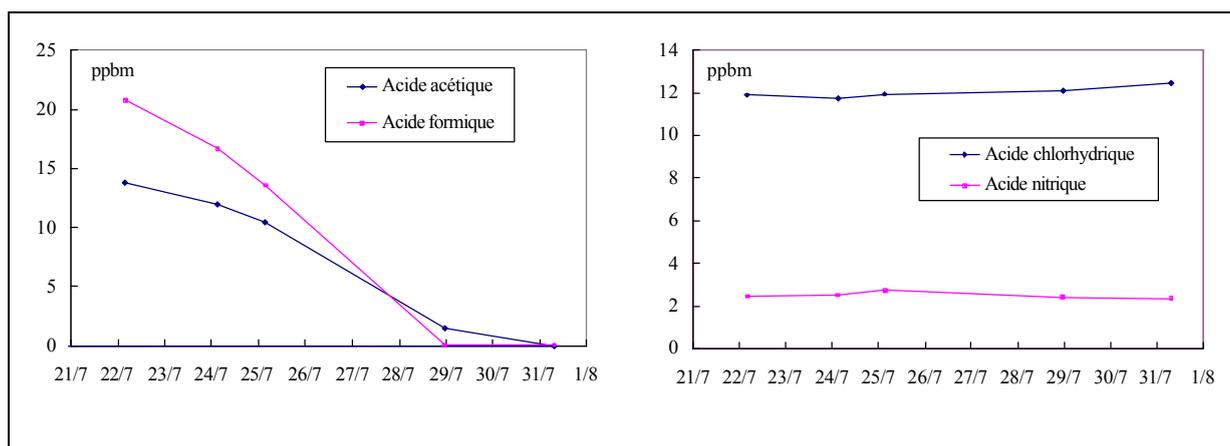


Figure IV- 2 : Concentrations en phase aqueuse pour des analyses successives d'un échantillon de chambre à brouillard durant la campagne d'été 1997. Cas des acides acétique, formique, chlorhydrique et nitrique.

D'après la figure IV- 2, les acides acétique et formique (ainsi que l'acide propionique, non montré ici) ont totalement disparu en moins d'une semaine. Il suffit de deux jours pour que leurs concentrations diminuent de 15 à 20 %. Ce comportement peut être attribué soit à des processus d'oxydation, soit à une dégradation bactérienne. Par contre, les acides nitrique et chlorhydrique ne subissent aucun changement en fonction du temps (à 5 % près, dans les limites des incertitudes analytiques), tout comme l'acide nitreux, non montré ici, même à des concentrations extrêmement basses.

Les résultats présentés dans ce chapitre concernent les échantillonnages pratiqués durant les campagnes intensives (étés 1997 et 1998, hiver 1997-1998). Les durées de prélèvement sont de l'ordre de deux heures et ont été optimisées afin de trouver le meilleur compromis possible entre limites de détection et suivis des processus atmosphériques. Sauf exception, ces échantillonnages ont été maintenus 24h/24 sur l'ensemble des campagnes d'été, les séries étant moins continues en hiver. Les séries de données sont ainsi constituées de 231, 212 et 274 paires de chambres à brouillard, respectivement pour l'été 1997, l'hiver 1997-1998 et l'été 1998.

IV.1.2. Limites de détection

Saison		HCl	HNO ₃	NH ₃	HONO	For	Ace	Pp	SO ₂
Eté 97	dl	13.44	1.43	16.69	1.82	41.54	22.46	1.11	40
(n = 38)	<dl	1	1	58	7	0	0	0	0
Hiver 98	dl	2.80	0.47	1.64	0.28	7.93	3.19	<0.1	40
(n = 45)	<dl	2	0	1	0	0	0	0	0
Eté 98	dl	5.42	0.34	26.07	0.14	6.80	6.42	0.15	40
(n = 48)	<dl	0	0	11	0	0	0	0	5

Tableau IV- 2 : Limites de détection (en pptv) suivant les différentes campagnes de terrain, pour chaque espèce chimique. <dl : pourcentage du nombre total d'échantillons sous la détection limite. n : nombre de blancs de procédure pour les mesures par chambre à nébuliser.

Le tableau IV- 2 présente les limites de détection (dl) moyennes calculées à partir des séries de blancs d'expérience (dl = moyenne arithmétique des blancs plus deux fois l'écart

type), pour chaque saison et chaque espèce chimique considérée. Cette détection limite pour le dioxyde de soufre (mesuré par DOAS) a été estimée, pour le même site d'étude, par *Virkkula et al.* [1997]. Nous avons moyenné les données de DOAS obtenues par pas de temps de 5 min sur les mêmes pas de temps que les chambres à brouillard, c'est-à-dire 2 heures en moyenne. Ce tableau montre que, pour la plupart des saisons et des espèces, les limites de détection sont bien inférieures aux concentrations atmosphériques, excepté pour NH_3 le premier été (à cause d'une colonne d'analyse peu performante).

IV.1.3. Efficacité des chambres à brouillard et calcul des concentrations

Les chambres à brouillard n'ont pas une efficacité totale ni une efficacité similaire pour toutes les espèces, probablement en liaison avec leurs différences de solubilité. En supposant que le rendement est similaire pour les deux chambres en série, le rendement des chambres à brouillard est défini comme :

$$R = 1 - [\text{MC2}]/[\text{MC1}] \quad (\text{éq. IV- 2})$$

où [MC1] et [MC2] représentent les concentrations dans les chambres 1 et 2, desquelles sont déduites les valeurs des blancs. Ces rendements, définis pour chaque échantillon et chaque espèce, sont utilisés pour le calcul des concentrations atmosphériques. Deux modes de calcul complémentaires sont mis en place :

- Si R est supérieur à 0.45 la concentration de l'espèce chimique sera égale à $[\text{MC1}]/R$.
- Si R est inférieur à 0.45, les erreurs induites en utilisant le calcul précédent seraient importantes. La concentration atmosphérique est donc calculée en sommant les concentrations des deux chambres à brouillard, avec une incertitude plus grande. Le nombre de cas concernés est faible, et ceux-ci ne correspondent qu'aux valeurs de concentrations atmosphériques en général les plus proches des limites de détection.

Ainsi, comme l'indique la figure IV- 3, l'efficacité de collecte pour l'acide formique durant l'été 1998 est assez constante, de l'ordre de 80 %. Pour HCl, au contraire, le rendement est plus variable mais se situe, majoritairement, au-dessus de 60 %. Le tableau IV- 3 présente tous les rendements pour les espèces gazeuses étudiées suivant les différentes saisons, ainsi que le pourcentage de rendements inférieurs à la limite de 0.45.

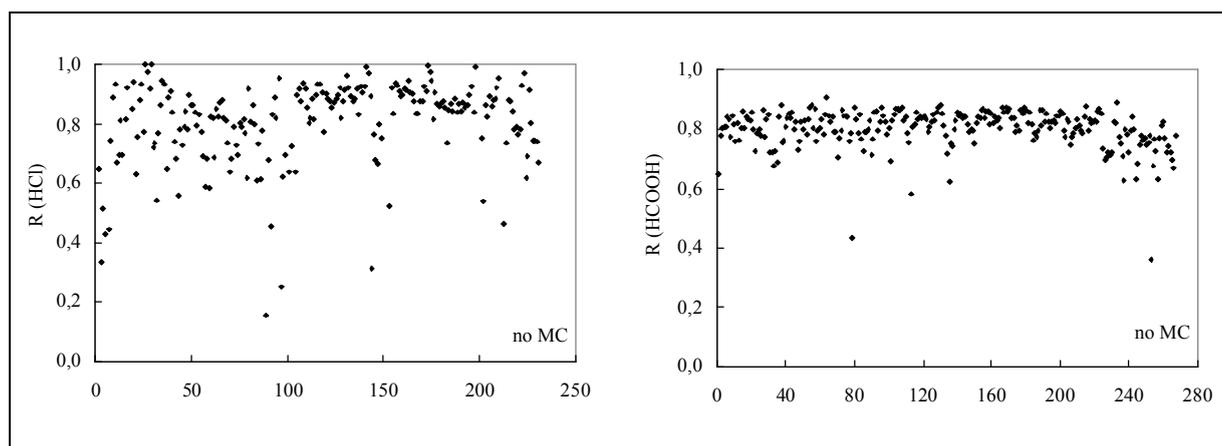


Figure IV- 3 : Rendements des chambres à brouillard pour les acides chlorhydrique (durant l'été 1997) et formique (durant l'été 1998).

Saison		HCl	HNO ₃	NH ₃	HONO	For	Ace	Pp
Eté 97	R _m	0.81	0.76	0.60	0.61	0.80	0.68	0.61
	σ	0.14	0.15	0.25	0.19	0.09	0.12	0.16
	R<0.45	2.8	5.5	26.3	18.6	0.4	5.3	16.1
Hiver 98	R _m	0.81	0.58	0.75	0.52	0.79	0.64	0.76
	σ	0.22	0.16	0.22	0.18	0.22	0.17	0.24
	R<0.45	9.3	19.6	10.1	32.6	7.8	11.1	11.1
Eté 98	R _m	0.71	0.72	0.58	0.62	0.80	0.68	0.65
	σ	0.16	0.16	0.18	0.15	0.07	0.10	0.14
	R<0.45	9.7	8.7	28.6	13.5	0.8	4.1	9.7

Tableau IV- 3 : Moyennes (R_m) et écarts types (σ) arithmétiques des rendements de collecte pour les différentes espèces chimiques durant les 3 campagnes. R<0.45 : pourcentage d'échantillons dont le rendement est inférieur à 0.45 pour l'espèce considérée.

Les valeurs de rendement sont satisfaisantes pour les acides carboxyliques ainsi que pour HCl. L'efficacité des chambres à brouillard est aussi élevée pour HNO₃ durant les étés, cette valeur baissant sensiblement durant l'hiver. Cette diminution est à relier avec les plus basses concentrations de ce gaz durant l'hiver (cf tableau IV- 4) et donc au rapprochement des concentrations vers les limites de détection à cette période. Ceci semble également être le cas pour les espèces telles que NH₃ et HONO.

IV.2. Les partitions entre gaz et aérosols

Afin de faciliter la compréhension de ce chapitre, et même si cette discussion n'est pas primordiale pour l'étude des partitions gaz – aérosol, nous allons tout d'abord présenter sommairement les sources des différentes espèces gazeuses considérées. Puis, nous discuterons des niveaux de concentrations moyens mesurés à Sevetijärvi pendant les trois campagnes de terrain afin d'appréhender les variabilités naturelles des concentrations et de mettre en évidence d'éventuelles variations saisonnières de grande amplitude. Ces niveaux de concentrations seront comparés à ceux mesurés lors d'études antérieures. Les partitions moyennes entre phases seront ensuite présentées, afin de définir quelles espèces présentent un impact important sur la phase particulaire. Celles-ci seront discutées plus spécifiquement, avec leur variabilité à court terme. Enfin, nous étudierons certaines conditions d'équilibres thermodynamiques entre gaz et aérosols à l'aide du modèle EQUISOLV II.

IV.2.1. Recherche bibliographique sommaire : les sources des espèces gazeuses

Les sources des différentes espèces considérées dans notre étude sont plus ou moins bien connues et discutées dans la littérature. Celle-ci détaille relativement bien l'origine des acides formique, acétique, nitrique, du dioxyde de soufre et de l'ammoniac, au contraire des acides propionique et nitreux.

© En dehors des émissions volcaniques (qui concernent peu notre étude), le dioxyde de soufre est émis principalement par la source biogénique marine *via* l'oxydation du DMS marin [Andreae et Raemdonck, 1983 ; Andreae et al., 1985 ; Pandis et al., 1994], et par de nombreuses sources anthropogéniques, *via* les combustions de fuels fossiles. Contrairement aux hautes latitudes sud, l'influence des sources anthropogéniques des moyennes latitudes ne peut pas être négligée pour la zone arctique, au moins pour la partie européenne [Dignon, 1992 ; Benkovitz et al., 1996]. De plus, la péninsule de Kola est connue pour émettre de grandes quantités de SO₂ [Tuovinen et al., 1993 ; Virkkula et al., 1997 ; section II.4.] et sa proximité de Sevetijärvi en fait, dans notre cas, une source majeure pour cette espèce. Il n'existe pas d'étude définitive déterminant les parts respectives des différentes sources de SO₂ pour l'Arctique européen mais une étude existe pour l'Arctique canadien. Ainsi, Nriagu et al. [1991] ont montré, en utilisant l'outil isotopique, que la majorité du soufre atmosphérique à Alert provenait de sources européennes / eurasiennes plutôt que de sources locales ou biogéniques.

© L'acide nitrique fait partie de la chaîne de réactions des NO_x (NO + NO₂). Plus précisément, HNO₃ provient de l'oxydation photochimique de NO₂ par le radical OH• en

présence d'un troisième corps qui sert de catalyseur [Seinfeld et Pandis, 1998]. L'origine majeure de HNO_3 aux latitudes moyennes est donc indirectement anthropogénique puisque les NO_x proviennent majoritairement de la combustion de fuel d'origine fossile [Pilegaard et al., 1999]. Aux hautes latitudes nord, ces émissions de NO_x paraissent cependant très faibles [Lee et al., 1997], et la source biogénique que représentent les émissions de NO par les sols peut être prépondérante, mais varie en fonction des périodes de l'année [Pilegaard et al., 1999].

© HONO participe lui aussi au « pool » des NO_y et à la chaîne d'oxydation des NO_x . Des études récentes suggèrent une formation hétérogène *via* une réaction du NO_2 sur des surfaces acides [Kleffmann et al., 1998 ; Jacob, 2000], des surfaces couvertes de suie [Ammann et al., 1998] ou plus généralement, *via* une réaction du NO_2 à la surface d'un aérosol [Reisinger, 2000]. Une autre source possible est l'émission directe par les véhicules [Kirchstetter et al., 1996], qui semble cependant faible, et sans doute très mineure pour notre site tant le trafic automobile est limité aux alentours de la station.

© La source principale de l'acide chlorhydrique est le dégazage du chlore depuis les aérosols marins [Graedel et Keene, 1995]. Erickson et al. [1999] ont proposé un inventaire de cette source. Une seconde source est principalement anthropogénique puisqu'elle correspond à des mécanismes de combustion. La plus connue est la combustion du charbon mais il apparaît que les émissions d'incinérateurs émettent à peu près la même quantité de HCl [McCulloch et al., 1999]. Le chlore gazeux peut également provenir des algues marines et des volcans [Graedel et Keene, 1995], ce qui intéresse peu notre étude.

© L'ammoniac provient pour majorité des excréments des animaux domestiques et sauvages [Bouwman et al., 1997]. Ce gaz peut également provenir de la volatilisation depuis les fertilisateurs, des combustions de biomasse, des émissions directes de la végétation et des océans [Langford et al., 1992 ; Dentener et Crutzen, 1994 ; Bouwman et al., 1997 ; Lefer et al., 1999], ou encore de la dégradation de la végétation [Whitehead et Lockyer, 1989]. Les parts respectives de chaque source sont cependant hautement variables et elles sont encore mal quantifiées, surtout aux hautes latitudes [Dentener et Crutzen, 1994].

© On pense généralement que les sources des acides formique et acétique sont principalement biogéniques, ces espèces étant issues de la photo-oxydation de l'isoprène et d'autres COV biogéniques tant continentaux [Jacob et Wofsy, 1988 ; Martin et al., 1991 ; Khare et al., 1999] que marins [Baboukas et al., 2000]. Elles peuvent cependant provenir de l'oxydation de précurseurs gazeux en général [Chebbi et Carlier, 1996]. Ainsi, on les retrouve en grandes quantités dans les panaches de feu de forêt (comme dans le cas de panaches de feux boréaux au Canada [Lefer et al., 1994]). Pour un site danois, Glasius et al. [2000] ont

montré, à l'aide de l'étude des isotopes du carbone, que 90 % de l'acide formique était d'origine biogénique.

© A notre connaissance aucune étude poussée n'a été menée sur l'acide propionique et ses sources demeurent donc très mal définies.

IV.2.2. Niveaux de concentrations à Severtijärvi

Le tableau IV- 4 regroupe différentes statistiques décrivant les concentrations des espèces étudiées durant chaque campagne de mesure. Les moyennes et écarts types arithmétiques ainsi que les médianes ont été calculées en prenant en compte essentiellement les échantillons supérieurs à la détection limite, ce qui a une incidence très faible compte tenu du nombre limité d'échantillons retirés (tableau IV- 2). La moyenne n'a pas été calculée pour l'ammoniac durant l'été 1997, une majorité des échantillons étant en dessous de la limite de détection. Une comparaison de ces niveaux de concentrations avec ceux mesurés sur d'autres sites est proposée au paragraphe IV.2.3. Les variations journalières observées lors de chaque campagne sont discutées au paragraphe IV.3.3.

Saison		HCl	HNO ₃	NH ₃	HONO	For	Ace	Pp	SO ₂
Eté 97	Moyenne	112.5	35.0	n.d.	26.8	927	660	33.1	1.34
	σ	95.7	28.0	n.d.	30.5	674	463	23.3	3.10
	Médiane	75.8	27.0	n.d.	16.0	698	534	26.3	0.27
	Min	<dl	<dl	<dl	<dl	70	52	1.7	0.05
	Max	538.1	143.2	6524.8	207.3	2762	2314	110.8	31.80
Hiver 98	Moyenne	17.4	12.0	22.9	15.0	75.3	78.2	2.9	1.00
	σ	13.6	10.9	22.0	11.5	59.4	57.3	2.2	1.03
	Médiane	12.5	9.4	15.1	11.9	58.1	61.9	2.5	0.23
	Min	<dl	2.5	<dl	1.5	10.9	15.4	0.4	0.11
	Max	74.4	110.4	134.7	87.3	313.8	346.1	13.6	28.04
Eté 98	Moyenne	29.8	18.1	125	9.8	324	259	10.6	1.00
	σ	15.8	10.6	105	11.0	172	135	7.7	2.32
	Médiane	26.2	15.7	87	7.4	302	248	9.3	0.19
	Min	6.2	1.9	<dl	0.3	42	50	1.1	<dl
	Max	94.9	50.0	524	97.0	1078	722	65.5	21.72
Eté/Hiver		5.9	2.2	5.1	1.2	8.3	5.9	7.4	1.2

Tableau IV- 4 : Concentrations moyennes en pptv (excepté pour le SO₂, en ppbv), écarts types (σ), médianes et extrema pour les différentes espèces chimiques durant les trois périodes d'étude. n.d. : non déterminé. Eté/Hiver est défini comme le rapport entre la moyenne des concentrations d'été et la concentration moyenne d'hiver.

D'une façon générale, le SO₂ est de loin l'espèce dominante parmi les gaz mesurés, suivi par les acides carboxyliques formique et acétique. Les concentrations de l'acide propionique sont beaucoup plus faibles que celles de ces 2 acides plus légers. Les concentrations en acide chlorhydrique dominent généralement celles de l'acide nitrique et de l'acide nitreux, la concentration moyenne de ce dernier étant supérieure à celle de l'acide nitrique en hiver.

Ces concentrations sont soumises à de larges fluctuations comme le montrent les coefficients de variation élevés (cov : écart type / moyenne), de l'ordre de 1 en général, ainsi que les amplitudes entre minima et maxima. Les variations les plus importantes concernent le SO₂ (cov > 1), avec en toutes saisons l'influence marquée d'épisodes de très fortes concentrations en provenance de la péninsule de Kola (détaillées aux paragraphes II.4. et IV.3.1.), qui se traduisent par des différences très marquées entre moyennes et médianes. Si l'on s'intéresse plus spécifiquement aux enregistrements de « bruit de fond » durant l'été 1997 (période durant laquelle les enregistrements du DOAS sont les plus longs), la valeur moyenne (calculée pour des épisodes en dehors de ceux de Kola) est de 0.25 ppbv (écart type 0.25 ppbv).

La variabilité entre les deux saisons d'été est grande pour beaucoup d'espèces, avec par exemple un rapport voisin de 4 entre les concentrations des étés 1997 et 1998 pour l'acide chlorhydrique. *Granby et al.* [1997] ont également relevé cette forte variabilité des concentrations d'une année sur l'autre pour les acides carboxyliques les plus légers (acides formique et acétique). Cependant, un rapport supérieur ou égal à 5 entre les concentrations d'été et d'hiver peut raisonnablement indiquer un cycle saisonnier. Ceci semble être le cas pour NH₃, HCl et les acides carboxyliques. *Baboukas et al.* [2000] montrent cette variabilité saisonnière pour les concentrations des acides carboxyliques en milieu marin.

IV.2.3. Comparaison avec des études antérieures

Compte tenu des grandes variabilités mises en avant au paragraphe précédent, il nous a semblé difficile et probablement peu utile de présenter une comparaison exhaustive sous forme de tableau de nos données avec celles de la littérature. Nous nous bornerons à une discussion des ordres de grandeur des concentrations, en mettant l'accent, dans la mesure du possible, sur les études aux hautes latitudes.

© Concernant les acides carboxyliques les plus légers (formique et acétique), les concentrations mesurées à Sevettijärvi sont environ un ordre de grandeur en dessous de celles généralement mesurées pour des sites urbains pour des périodes de l'année identiques

[Dawson et Farmer, 1988 ; Grosjean, 1991 ; Schultz Tokos et al., 1992 ; Nolte et al., 1997]. Nos concentrations sont en général inférieures à celles présentées pour des sites semi-urbains ou ruraux aux moyennes latitudes, mais la dispersion est grande, allant d'une différence d'un ordre de grandeur [Talbot et al., 1995] à un facteur deux ou trois [Khare et al., 1997 ; Voisin et al., 2000], certaines études présentant même des concentrations moyennes à peu près identiques aux nôtres [Puxbaum et al., 1988 ; Talbot et al., 1990 ; Khwaja, 1995 ; Granby et al., 1997 ; Baboukas et al., 2000]. Pour les hautes latitudes, les concentrations moyennes présentées (hors épisode de feux de forêt) sont dans des gammes très comparables à celles mesurées à Sevetijärvi, que ce soit au Groenland central (Summit, [Dibb et al. 1994]) ou en Alaska (Point Barrow, [Talbot et al., 1992]). Peu de données sont disponibles dans la littérature concernant l'acide propionique. L'étude proposée par Servant et al. [1991] au Congo, dans la forêt de Mayombe durant la saison sèche, indique des concentrations de l'ordre de 300 pptv, soit un à deux ordres de grandeur au-dessus des niveaux trouvés à Sevetijärvi.

© Les différences avec des sites de moyenne latitude (urbains ou semi-urbains) sont beaucoup plus marquées pour l'acide nitrique que pour les acides carboxyliques. Ainsi, beaucoup d'études indiquent des concentrations supérieures de deux ordres de grandeur, allant même jusqu'à trois ordres de grandeur, par rapport à nos mesures [Mehlmann et Warneck, 1995 ; Nolte et al., 1997 ; Lefer et al., 1999]. Les concentrations mesurées pour des sites arctiques pour les mêmes périodes de l'année montrent par contre que les niveaux de concentration sont très similaires à ceux de Sevetijärvi, que ce soit à Summit [Dibb et al., 1994], à Point Barrow [Talbot et al., 1992] ou à Alert [Barrie et al., 1994]. Ces faibles concentrations en acide nitrique semblent être assez spécifiques aux zones de hautes latitudes. En effet, comme nous l'avons noté dans la partie IV.2.1., la source principale de l'acide nitrique est la conversion des NO_x qui sont eux-mêmes principalement issus des combustions de fuel fossile. Or, à ces latitudes, les sources locales de NO_x sont très limitées [Lee et al., 1997], expliquant probablement les différences de concentration avec les moyennes latitudes.

© Graedel et Keene [1995] ont recensé un grand nombre d'études relatives à HCl. En milieu marin, les concentrations troposphériques vont de 100 à 400 pptv dans les Bermudes et la côte Est des Etats-Unis [Keene et al., 1990], correspondant *grosso modo* à une gamme qui se situe un ordre de grandeur au-dessus des concentrations trouvées à Sevetijärvi. En règle générale, les concentrations atmosphériques mesurées en milieu urbain continental sont un à deux ordres de grandeur supérieures à celles mesurées à Sevetijärvi, que ce soit en Angleterre [Harrison et Allen, 1990], en Californie [Grosjean, 1990] ou en Virginie [Maben et al., 1993].

Ces grandes différences peuvent peut-être s'expliquer par une plus forte influence des sources de combustion. Notre site d'expérimentation est donc à rapprocher de sites ruraux comme par exemple en Suède, pour un site à 64°N [Lindgren, 1992] étant donné l'éloignement des sources marines et anthropogéniques. Il n'existe cependant que peu de séries de mesures en milieu rural. Pour Alert, les concentrations obtenues sur une année semblent concorder tout à fait avec les valeurs mesurées à Sevettijärvi [Barrie et al., 1994].

© Comme nous l'avons souligné ci-dessus, l'ammoniac est le seul gaz mesuré par chambre à nébuliser qui soit assez régulièrement proche de la limite de détection. Il y a approximativement un ordre de grandeur de différence avec un site semi-urbain situé en forêt (Boston, [Lefer et al., 1999]). Mis à part cette étude, toutes les autres présentent des niveaux de concentration similaires ou inférieurs, que ce soit pour des sites de moyenne latitude [Voisin et al., 2000] ou des sites marins [Quinn et al., 1988]. Par contre, par rapport à un site Antarctique, les concentrations mesurées à Sevettijärvi sont un à deux ordres de grandeur supérieures [Gras, 1983].

© Peu d'études traitent de l'acide nitreux. Les niveaux de concentration sont dans une gamme similaire à celle donnée pour Alert (Canada) par Li [1994]. Reisinger [2000] présente, en milieu urbain, des concentrations moyennes hivernales environ un ordre de grandeur au-dessus de celles trouvées à Sevettijärvi. En règle générale, les concentrations obtenues pour des sites urbains sont un à deux ordres de grandeur supérieures à celles de notre site [Simon et Dasgupta, 1995 ; Zellweger et al., 1999].

© Les mesures de SO₂ sont bien évidemment très nombreuses, et nous ne nous intéresserons qu'à celles proposées pour les hautes latitudes nord, pour lesquelles la liste est beaucoup plus succincte. Dibb et al. [1994] ont mesuré des concentrations en SO₂, au Groenland en été, environ 50 fois inférieures à celles mesurées pour notre site (moyennes annuelles à Sevettijärvi de 1.9 ppbv en comptant les épisodes de Kola et de 0.3 ppbv hors épisodes de Kola majeurs, voir partie IV.2.5.4.)). Ce rapport chute à environ un ordre de grandeur si l'on ne considère que les concentrations de bruit de fond (hors épisodes de Kola) pour notre site. Les concentrations à Barrow sont aussi très inférieures à celles de Sevettijärvi [Ferek et al., 1995]. Nos mesures sont par contre similaires à celles obtenues en hiver à Alert [Barrie et al., 1994] si l'on conserve les épisodes de Kola dans nos moyennes. Pour ce qui est de l'Arctique européen continental, les mesures en continu à Jergul (Norvège) effectuées dans le cadre du réseau EMEP montrent que les moyennes annuelles sont de l'ordre de 0.7 ppbv (moyennes effectuées sur 19 années), correspondant à la gamme basse des concentrations à Sevettijärvi. Nous avons montré, dans le chapitre II, que les concentrations en sulfate étaient

proches pour les deux sites, avec cependant des valeurs légèrement supérieures pour le site norvégien. Les concentrations de SO₂ sont aussi un peu plus basses à Janiskoski (1.2 ppbv en moyenne annuelle sur 8 ans) si l'on considère les émissions de Kola dans nos mesures. Ainsi, comme pour le sulfate, les deux sites les plus proches de Kola (le site finlandais et le site russe) semblent influencés par les émissions anthropogéniques « fraîches », au contraire du site norvégien qui présente des concentrations de SO₂ plus faibles et des concentrations de sulfate plus fortes, en moyenne [Tuovinen et al., 1993].

De même, comme pour le sulfate, ces concentrations en SO₂ pour les différents sites du bassin arctique montrent des variabilités annuelles fortes, ainsi que des variabilités à plus long terme marquées dont il faut tenir compte pour des comparaisons plus précises (cf paragraphe suivant).

IV.2.4. Répartitions moyennes des espèces dans les différentes phases

Le tableau IV- 5 présente des statistiques concernant la répartition des espèces entre phases lors des trois campagnes de terrain intensives. Pour ces calculs, nous avons utilisé les séries de filtres totaux collectés lors des campagnes intensives tel que décrit dans l'article 1 (chapitre II). Les temps de prélèvement des aérosols (de 12h durant l'été 1997 et l'hiver 1997-98, et de 6h durant l'été 1998) correspondent exactement à respectivement 6 et 3 échantillons de chambres à nébuliser. Les concentrations des espèces en phase gazeuse sont moyennées sur chacun des pas de temps de ces filtres totaux. De même, les mesures de SO₂ par DOAS sont moyennées sur les pas de temps de collecte des filtres d'aérosol correspondant. A partir de cette base de données, on calcule le rapport R, égal à $C_g/(C_a+C_g)$, où C_g est la concentration d'une espèce en phase gaz et C_a celle en phase aérosol, qui représente donc la fraction gazeuse de l'espèce considérée. Pour toutes les espèces, nous avons pris les rapports en masse puisque les masses molaires de l'espèce dans sa phase gaz et dans sa phase condensée sont très voisines. Cela n'est pas le cas pour le dioxyde de soufre et le sulfate, pour lesquels nous avons donc utilisé les rapports molaires plutôt que les rapports massiques.

Le nombre de pas de temps pris en compte pour l'établissement des statistiques varie d'une espèce à l'autre (cf tableau IV-5) en raison (1) des échantillons sous les limites de détection pour les gaz ou pour les aérosols, (2) de prélèvements discontinus pour les espèces gazeuses durant l'été 97 et l'hiver 97-98 et (3) de pannes du DOAS pour la mesure du dioxyde de soufre. Ce mode de calcul introduit des biais dans l'estimation des fractions R. Ainsi, par exemple, la moyenne arithmétique des rapports R (ou R_m dans le tableau IV- 5) ne représente-t-elle qu'une limite inférieure à la fraction gazeuse des acides carboxyliques et de

HONO, dans la mesure où ces espèces sont souvent sous la limite de détection pour la phase aérosol (cf l'article 1 dans le chapitre II).

Espèces		HCl	HNO ₃	NH ₃	HONO	For	Ace	Pp	SO ₂
Été 1997	n	25	31	n.d.	20	13	9	5	32
	Rm	47.2	41.9	-	93.2	96.8	98.3	94.4	61.4
	s	34.5	24.9	-	4.9	2.2	1.2	2.6	15.4
	Med	48.5	34.3	-	93.9	96.8	98.8	94.1	59.7
	Min	3.0	9.9	-	79.6	93.3	95.6	90.7	38.7
	Max	94.6	90.5	-	98.7	99.3	99.3	97.7	93.4
Hiver 97-98	n	24	n.d.	30	28	12	12	4	21
	Rm	20.3	-	27.0	91.8	95.9	97.3	88.7	70.7
	s	24.9	-	15.7	4.2	2.3	1.9	5.8	14.3
	Med	10.0	-	22.8	92.1	96.6	98.2	89.3	72.1
	Min	1.5	-	2.2	83.0	91.7	94.2	81.2	33.8
	Max	80.6	-	67.8	98.7	99.1	99.2	95.3	91.3
Été 98	n	68	80	81	77	39	40	10	48
	Rm	31.6	40.0	46.0	89.1	97.5	98.7	94.8	62.3
	s	24.8	23.8	17.8	9.3	1.8	1.0	4.2	21.1
	Med	27.8	36.6	42.3	90.9	97.9	99.0	95.6	63.2
	Min	1.0	3.8	11.6	42.5	90.2	94.6	86.0	19.4
	Max	80.7	89.5	88.0	99.6	99.3	99.7	99.4	98.5

Tableau IV- 5 : Proportion de chaque espèce (en %) dans la phase gazeuse durant les 3 campagnes de mesures intensives, et principales statistiques. *n* : nombre d'échantillons où les données sur les gaz et sur les aérosols sont simultanément disponibles. *Rm* et *s* : moyenne et écart type arithmétiques. *Med* : médiane. *Min* et *Max* : minimum et maximum. *n.d.* : non déterminé. Les valeurs ne sont pas présentées pour l'acide nitrique pour l'hiver 97-98, compte tenu des artéfacts potentiels de mesure pour les filtres totaux (voir chapitre III, l'article 2) ; de même, les valeurs ne sont pas calculées pour l'ammoniac durant l'été 1997, une majorité d'échantillons étant inférieure à la limite de détection pour la phase gazeuse.

On note tout d'abord que les trois acides carboxyliques sont essentiellement, voire presque exclusivement, dans la phase gazeuse. La faible distribution des écarts types et des étendues de mesure indique que cette constatation est quasi-permanente, même si, comme cas extrême, l'acide propionique peut être présent à 20 % dans la phase particulaire. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus généralement, comme, par exemple, par *Talbot et al.* [1988], *Andreae et al.* [1988] et *Baboukas et al.* [2000]. L'acide nitreux est, lui aussi, en grande majorité dans la phase gazeuse, avec des épisodes où la fraction particulaire est légèrement plus importante. Ces résultats sont en accord avec une des rares études disponibles, celle de *Li* [1994] pour un site Arctique (Alert, Canada). L'impact potentiel de

ces quatre espèces sur la phase particulaire sera donc très limité en terme de changement massique, compte tenu de leurs concentrations gazeuses et des répartitions mises en avant.

Le tableau IV- 5 indique par contre que les autres espèces (HCl, HNO₃, NH_x (= NH₃ + NH₄⁺) et SO_x (= SO₂ + SO₄²⁻)) sont beaucoup plus partagées entre les deux phases (valeurs de Rm), mais surtout que cette répartition peut être extrêmement variable (valeurs des minima et maxima) quelle que soit la saison. Ces résultats sont cohérents avec ceux présentés par *Barrie et al.* [1994] pour une étude de 3 mois encadrant le lever de soleil de printemps à Alert. Les proportions y sont assez égales entre les deux phases pour HNO₃, avec cependant une majorité de cette espèce dans la phase condensée. Cette étude fait aussi apparaître des répartitions entre phases très variables pour HCl et SO_x. A Summit, *Dibb et al.* [1994] ont mesuré des fractions de SO_x gazeux significativement plus faibles, de l'ordre de 25 % durant l'été. Ce résultat est très probablement dû à l'éloignement des sources et aux longs temps de transit autorisant une oxydation plus poussée du SO₂. Les moyennes annuelles de la fraction gazeuse des SO_x présentées pour la station Nord [*NERI*, 1998] ne permettent pas de juger de la variabilité, mais les valeurs indiquent une part gazeuse en décroissance significative et monotone entre l'année 1991 (R = 0.55) et 1996 (R = 0.39), plus basse que pour notre site.

Gras [1983] a montré que l'ammoniac était principalement dans la phase particulaire en Antarctique mais le faible nombre d'échantillons ne peut permettre de tirer des conclusions générales. Des mesures en milieu marin (à Tenerife, [*Milford et al.*, 2000]) indiquent elles aussi une prépondérance de la phase particulaire. Finalement, toujours pour l'ammonium, *Lefer et al.* [1999] ont montré, en milieu rural, que le rapport entre la phase gazeuse et la phase condensée était très variable et dépendant de l'origine des masses d'air.

Nos résultats permettent de noter quelques différences sensibles entre saisons pour HCl, SO_x et NH_x. Il semble en effet que HCl soit plus fortement sous forme condensée durant l'hiver. Plusieurs hypothèses pourraient être invoquées pour expliquer de telles différences : changement de type de masse d'air, changement de l'acidité des aérosols. La balance ionique moyenne des aérosols (exprimée en H⁺) s'établit à 10, 13, et 8 nEq m⁻³ sur chacune des 3 saisons et ne montre donc pas de différence très nette. De même, la proportion de masses d'air d'origine marine est plus importante durant les campagnes d'été que durant la campagne d'hiver (cf article 2, dans le chapitre III), ce qui va à l'encontre d'une hypothèse reliée à un taux de dégazage de l'aérosol moindre en hiver en raison d'influences plus marines. Il serait

nécessaire d'évaluer l'influence de processus photochimiques intervenant dans cette perte en chlore, comme suggéré au paragraphe IV.2.5.1.

La partition des NH_x semble aussi être soumise à un cycle saisonnier à Sevetijärvi, avec une fraction particulaire nettement plus élevée en hiver. Ceci pourrait provenir d'un manque de sources locales de NH_3 et, de l'acidité de l'aérosol accrue à cette saison, associés à la stagnation des masses d'air, qui permettent des temps d'échange plus longs entre phases (voir l'article 1 dans le chapitre II).

Finalement, le tableau IV- 5 indique une fraction gazeuse des SO_x légèrement plus importante en hiver. *Barrie et al.* [1994] ont mis en évidence l'impact de la photochimie à Alert sur la partition des SO_x : la fraction gazeuse diminue clairement (à environ 30 %) après le lever de soleil de printemps. De même, les résultats obtenus pour les sites EMEP indiquent de larges variations saisonnières pour la fraction de SO_x gazeuse. La figure IV- 4 présente les variations de cette fraction, calculées avec les données des moyennes mensuelles disponibles pour les stations de Jergul, Janiskoski et Zeppelin. Nous y avons porté les valeurs des moyennes mensuelles pour Sevetijärvi obtenues à partir des mesures de sulfate bi journalières des VI (chapitre II) et des mesures de DOAS associées.

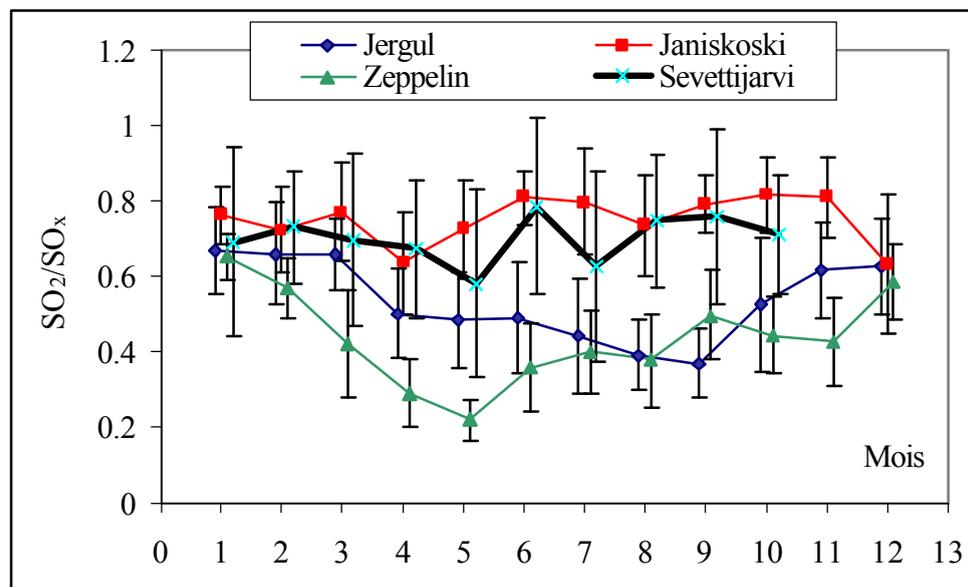


Figure IV- 4 : Rapport molaire du SO_2 gazeux sur les SO_x ($\text{SO}_{2g} + \text{SO}_4^{2-p}$) pour différentes stations situées dans l'Arctique européen (voir chapitre II). Les chiffres correspondent aux mois d'une année « type » et les barres d'erreur représentent la variabilité des mesures.

Cette figure met en avant des cycles saisonniers très marqués pour les stations de Zeppelin et Jergul avec des maxima en hiver. On peut penser que ces maxima correspondent à des émissions internes à la zone comprise à l'intérieur du front polaire à cette période

(chapitre II), pour lesquelles les processus d'oxydation reliés à la photochimie sont peu actifs. Au contraire, les minima estivaux pour ces stations en été sont en accord avec une photochimie plus importante et des origines plus méridionales des masses d'air (cf chapitre I). On note par contre que les deux stations très proches de la péninsule de Kola (Sevettijärvi et Janiskoski) ne présentent pas un cycle annuel aussi prononcé, et sont sans doute profondément influencées par ces émissions proches, en accord avec des concentrations moyennes de SO_2 plus importantes (voir partie IV.2.3.). Les valeurs obtenues pour notre étude montrent de plus une variabilité marquée au sein d'un même mois.

IV.2.5. Variabilité à court terme des répartitions des espèces entre phases

Nous allons maintenant étudier plus précisément les évolutions des répartitions entre phases pour ces quatre dernières espèces (HCl , HNO_3 , SO_x et NH_x) à partir des résultats de la saison d'été 1998 pour laquelle l'échantillonnage était plus précis (pas de prélèvement de 6h). De même, nous mettrons l'accent sur le sulfate et l'ammonium, espèces qui, au contraire des chlorures et des nitrates, sont présentes dans le mode submicronique, le plus important pour l'impact radiatif des aérosols compte tenu des distributions en taille obtenues sur le site (cf chapitre III).

IV.2.5.1. Le chlore

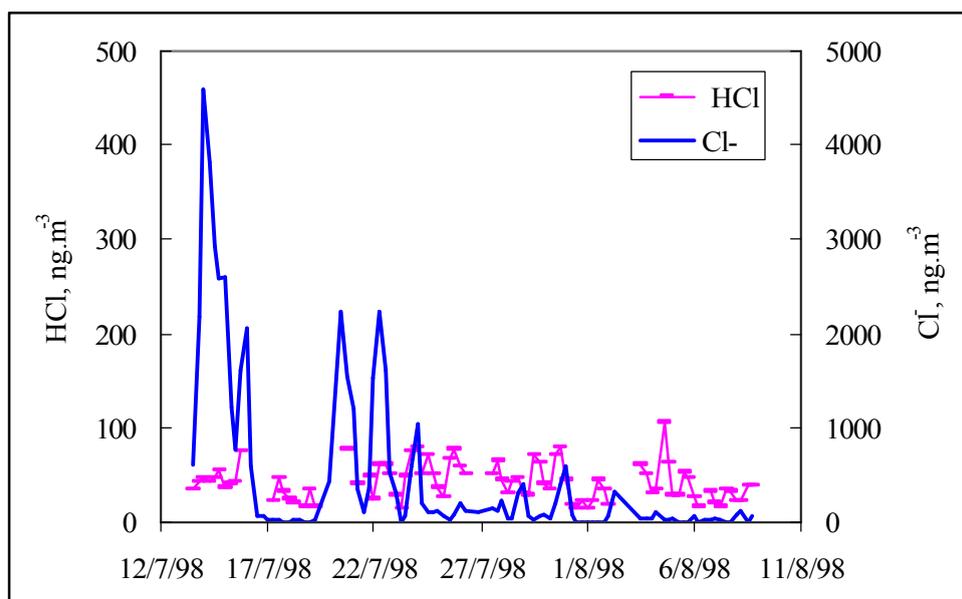


Figure IV- 5 : Chlore particulaire et HCl gazeux mesurés durant la campagne d'été 1998.

La figure IV- 5 présente les évolutions de concentrations obtenues lors de l'été 1998 pour HCl et le chlore particulaire. Les mesures de HCl sont moyennées sur les pas de temps des aérosols (6 heures). Cette figure montre que les concentrations du chlore particulaire sont très variables, les fortes concentrations étant dues aux épisodes marins (caractérisés par de fortes concentrations en sodium, cf chapitre II). Sur cette période de mesures de 4 semaines, le rapport entre les concentrations maximales atteintes en début de campagne et les minimales atteintes en fin de campagne, peut atteindre 3 ordres de grandeur.

A l'opposé, les concentrations de HCl sont beaucoup moins variables et surtout beaucoup plus basses (en accord avec les répartitions moyennes entre phases, cf tableau IV- 5). On ne note pas de corrélation ou d'anticorrélation significatives. De plus, si l'on regarde les variations conjointes, les épisodes marins ne sont pas caractérisés par des augmentations perceptibles de HCl. Les concentrations théoriques de HCl qui devraient provenir du dégazage du sel de mer sont calculées selon :

$$[\text{Cl}^-]_{\text{dégazé}} = 1.8 * [\text{Na}^+]_{\text{échantillon}} - [\text{Cl}^-]_{\text{échantillon}} \quad (\text{éq. IV- 3})$$

où le facteur 1.8 représente le rapport massique chlore/sodium de l'eau de mer [Holland, 1978]. On peut estimer que, pour des concentrations en chlore dégazé de l'ordre de 400 à 800 ng m^{-3} , l'incertitude commise (provenant des erreurs analytiques respectives sur Na^+ et Cl^-) n'excède pas 100 ng m^{-3} , soit 10 à 25 %. La figure IV- 6 présente les variations de concentrations de HCl mesuré et de chlore théoriquement dégazé depuis l'aérosol marin.

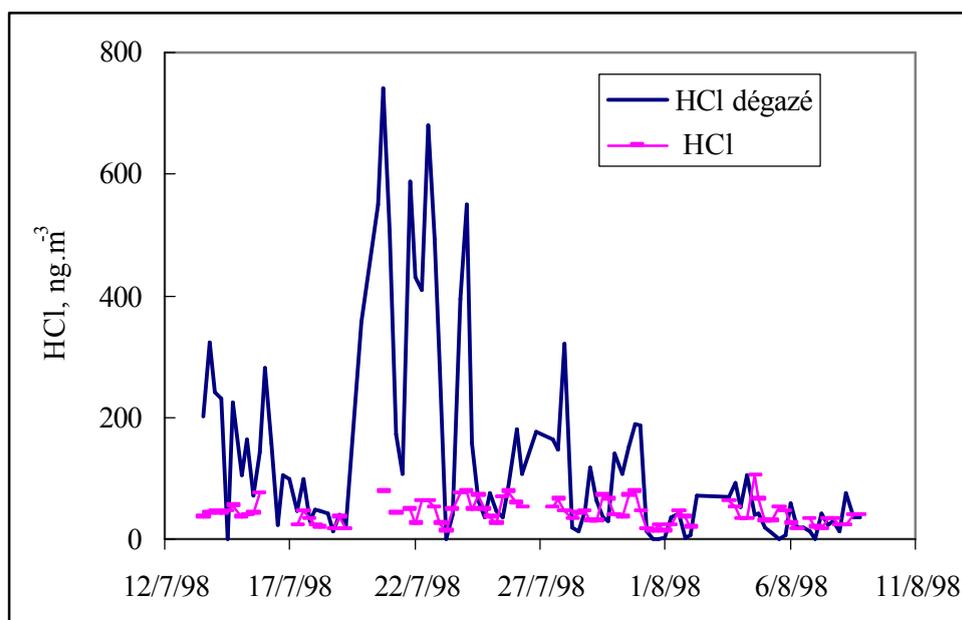


Figure IV- 6 : Chlore perdu par dégazage de l'aérosol marin et concentrations en HCl

Les concentrations en chlore théoriquement perdues par l'aérosol marin sont, en règle générale, bien supérieures à celles mesurées dans l'atmosphère, et ne semblent covarier à aucun moment avec les concentrations réelles. Les deux séries ne sont significativement corrélées sur aucune des saisons ($r^2 = 0.04$, $n = 68$ pour l'été 98 ; $r^2 = 0.01$, $n = 25$ pour l'été 97 ; $r^2 = 0.21$, $n = 24$ pour l'hiver 97). On retiendra que ce résultat surprenant est (à notre connaissance) unique dans la littérature où l'on ne trouve pas de données comparables. Plusieurs hypothèses peuvent être émises. On peut tout d'abord penser que le HCl perdu par les aérosols marins est déposé avant l'arrivée des masses d'air sur le site, avec soit un dépôt en tant que gaz (vitesses de dépôt entre 0.4 à 7 cm s⁻¹ selon la nature du sol considéré [Harrison *et al.*, 1989]), soit avec des dépôts *via* des aérosols de très grande taille. En effet, le HCl dégazé des particules les plus petites (et les plus acides, cf l'article 2 dans le chapitre III) du mode supermicronique pourrait recondenser sur des particules marines géantes alcalines, déposées très rapidement [Ten Harkel, 1997]. Ces hypothèses paraissent cependant peu vraisemblables, au vu du très fort découplage des concentrations de HCl et de l'aérosol marin. Une autre hypothèse plus novatrice serait que le chlore perdu depuis l'aérosol marin ne soit pas totalement sous forme de HCl mais sous forme de HOCl ou de Cl₂ [Pszenny *et al.*, 1993 ; Graedel et Keene, 1995 ; Knipping *et al.*, 2000]. Cette hypothèse pourrait être confortée par l'étude de Barrie *et al.* [1994] qui montre une fraction importante (dominant largement celle de HCl) de « chlore organique » à Alert (sans qu'une spéciation des composantes impliquées ne soit proposée). De plus, cette hypothèse concorderait avec les résultats présentés dans l'article 2 (chapitre III), indiquant que des processus autres que le dégazage sous l'action des acides forts en excès pourraient intervenir sur l'aérosol marin. Dans le cas où le chlore perdu depuis l'aérosol marin le serait sous forme de Cl₂, la photolyse de cette espèce émet deux radicaux Cl[•] [Graedel et Keene, 1995]. Ces radicaux sont plus actifs que OH[•] en particulier dans les processus de capture d'un hydrogène [Knipping *et al.*, 2000] ou d'hydrocarbures [DeMore *et al.*, 1992]. Aucune étude n'a été menée pour mesurer les concentrations de Cl[•] dans l'atmosphère et ses concentrations, potentiellement élevées, pourraient jouer un rôle important dans la chimie atmosphérique.

IV.2.5.2. Le nitrate

Nous avons tout d'abord vérifié si la formation de nitrate d'ammonium est possible sous nos conditions environnementales. Ainsi, nous pouvons calculer la limite à laquelle se forme NH₄NO₃ en fonction des concentrations d'ammoniac et d'acide nitrique, selon les conditions d'humidité relative et de température [Harrison et Msibi, 1994]. Pour notre étude,

le produit des concentrations gazeuses est toujours inférieur à la limite nécessaire pour la formation du nitrate d'ammonium. Cette remarque est en accord avec les distributions en taille (chapitre III) qui nous montrent que le nitrate et l'ammonium particulaires ne se trouvent pas, en règle générale, dans le même mode et que, par conséquent, ils ne peuvent être associés. *A contrario*, les résultats précédents (cf chapitre III) indiquent que le nitrate est généralement associé au sodium et aux espèces crustales.

La figure IV- 7 présente les concentrations en $\text{HNO}_3(\text{g})$ et $\text{NO}_3^-(\text{p})$. Comme pour le chlore, nous pouvons remarquer que le nitrate particulaire est beaucoup plus variable que l'acide nitrique avec plusieurs ordres de grandeur entre le maximum et le minimum de concentrations. Le nitrate particulaire est majoritaire durant la première partie de la campagne (marquée par de nombreux épisodes marins), cette proportion s'équilibrant ensuite. On ne voit pas de corrélation notable entre la phase gaz et la phase aérosol, ni d'anticorrélation selon un cycle journalier qui traduirait des échanges diurnes entre phases selon les variations d'humidité relative.

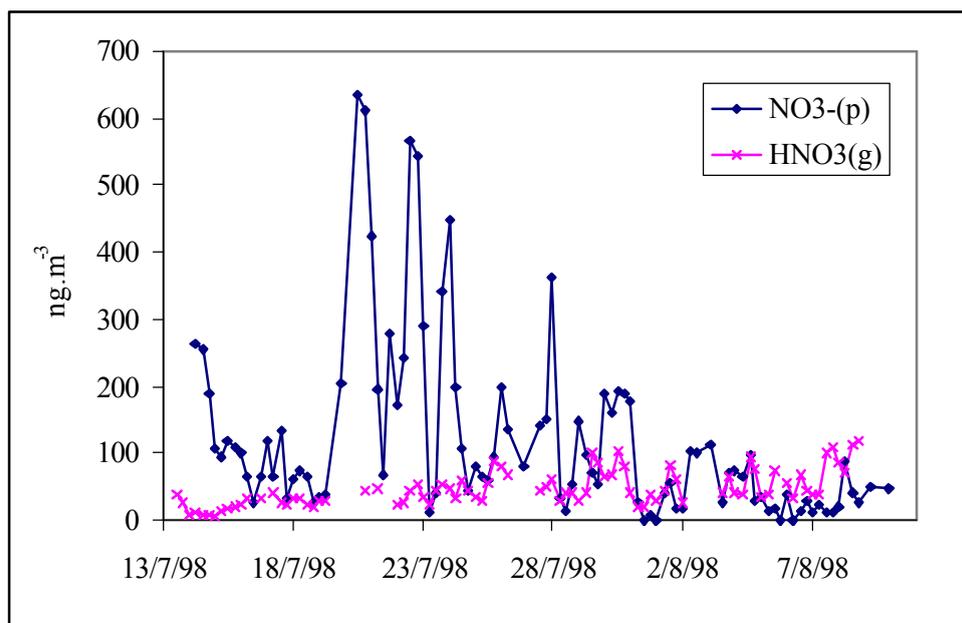


Figure IV- 7 : Concentrations du nitrate gazeux et particulaire durant l'été 1998.

On constate donc encore que les échanges entre phases ne sont pas régis pas des liens de proportionnalité directe. Une discussion sur les équilibres thermodynamiques entre phases est proposée au paragraphe IV.2.6.

IV.2.5.3. Les NH_x

Comme pour l'acide nitrique, nous pouvons évaluer si la formation de NH_4Cl est réaliste [Pio et Harrison, 1987] sous les conditions rencontrées à Sevetijärvi. On montre que, comme pour le nitrate d'ammonium, le chlorure d'ammonium ne peut se former sous les conditions de températures et d'humidités relatives rencontrées sur le site. Ce résultat va dans le sens des constatations relevées précédemment (chapitre III) sur les distributions en taille. En effet, l'ammonium est majoritairement dans le mode submicronique alors que le chlore est principalement supermicronique, limitant ainsi les possibilités de formation de chlorure d'ammonium.

La figure IV- 8 ci-dessous nous montre que les concentrations des deux phases des NH_x sont à peu près du même ordre de grandeur, en accord avec les résultats présentés dans le tableau IV- 5. Le lien entre l'ammoniac et l'ammonium est beaucoup plus marqué que pour les espèces précédentes. De nombreux épisodes de fortes concentrations en ammoniac sont suivis conjointement d'une augmentation des concentrations en ammonium. Cependant, on peut noter un découplage certain pour d'autres épisodes. Ainsi, la corrélation entre les deux séries est-elle non significative ($r^2 = 0,15$; $n = 81$). On vérifie ainsi que les échanges entre phases ne sont pas directement proportionnels.

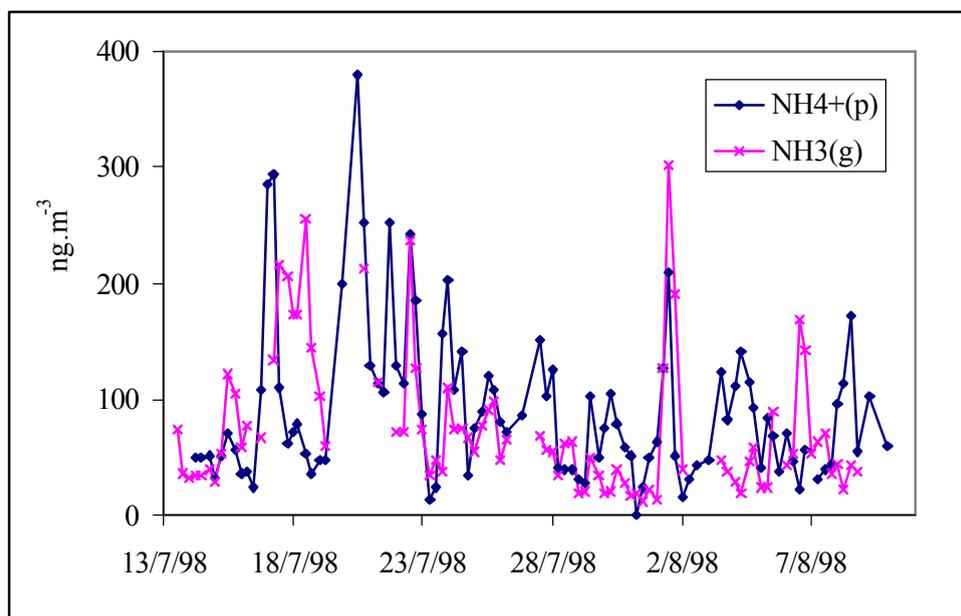


Figure IV- 8 : Concentrations en ammonium particulaire et ammoniac gazeux durant l'été 1998.

IV.2.5.4. Les SO_x

En raison d'interruptions fréquentes du fonctionnement du DOAS durant la campagne intensive de l'été 98, la base de données sur les SO_x pour cette saison se trouve réduite à 48 échantillons répartis sur des périodes discontinues. Elle n'est donc pas très informative, et nous avons préféré considérer les facteurs d'évolutions entre phases avec la série constituée avec les mesures par impacteurs virtuels sur les 2 années du programme. Cette base de données a été présentée dans les sections IV.2.2 et IV.2.4, pour les valeurs des moyennes annuelles et des moyennes mensuelles. Nous avons en particulier montré que la fraction gazeuse suivait un cycle saisonnier faiblement marqué, avec de grandes variabilités au cours d'un même mois (figure IV- 4). On peut tenter d'appréhender les causes de cette variabilité, particulièrement avec l'observation de la différenciation en secteurs de masses d'air.

Les pas de temps (de 48h) sur lesquels les données de dioxyde de soufre et de sulfate sont disponibles simultanément sont au nombre de 192. Nous ne considérerons ici que la fraction non marine du sulfate. La corrélation entre les deux séries est faible ($r^2 = 0.27$), indiquant aussi des concentrations non directement proportionnelles. La droite de régression ($nss\text{-SO}_4^{2-} = 0,067 * \text{SO}_2 + 961$, en ng m⁻³) fait apparaître une ordonnée à l'origine en accord avec un niveau résiduel de sulfate important associé à des concentrations de SO₂ faibles, ainsi qu'une pente positive. On peut conclure que le dioxyde de soufre influe sur les concentrations en sulfate mais que la fraction transformée en sulfate n'est pas directement proportionnelle à la concentration en SO₂. On sait bien sûr que le taux de transformation (i.e., la part de SO_x dans la phase particulaire) par production de sulfate dans les aérosols après incorporation (selon des processus irréversibles) du SO₂ dépend d'un certain nombre de facteurs (cf chapitre III), dont le temps de contact entre la masse d'air et les sources de SO₂. Ce temps de transit conditionne en partie le nombre de cycles de condensation / évaporation auquel est soumis le système. Nous ne pouvons pas évaluer ici ce temps de transport pour les différents échantillons de notre corpus, mais les résultats de la section III.1.1. nous ont montré que les aérosols du secteur continental étaient, en moyenne, plus transformés que les échantillons marins ou mixtes.

La figure IV- 9 corrobore cette observation. Elle présente ce taux de transformation en fonction de la concentration en SO₂ et du type de masse d'air. Elle montre tout d'abord que ce taux de transformation n'est pas linéaire, mais proche d'une fonction logarithmique. Il est très fort dans des conditions pour lesquelles les concentrations en SO₂ sont faibles et, à l'inverse, il est très faible pour les fortes concentrations de SO₂ (correspondant majoritairement aux épisodes de Kola). Cette variation du taux de transformation traduit donc très certainement,

entre autre, l'éloignement des sources de SO_2 ayant contribué aux SO_x . Cette figure souligne de plus, que, pour une même concentration de SO_2 , le taux de transformation est nettement différent selon le type de masse d'air. En accord avec nos observations faites avec les séries d'impacteurs, on montre ici que les aérosols des masses d'air marines sont moins transformés que ceux des masses d'air continentales (le cas mixte se situant entre ces deux extrêmes). Il paraît délicat d'en déduire que les taux de conversion du SO_2 en sulfate sont différents selon ce type de masses d'air. Comme l'illustrent les pentes des courbes de régression équivalentes pour les 3 groupes, cette différence entre les taux de transformation à concentration de SO_2 équivalente est plus probablement le résultat de « l'état initial » des aérosols, avec une composante de fond plus importante dans les cas continentaux que dans les cas marins.

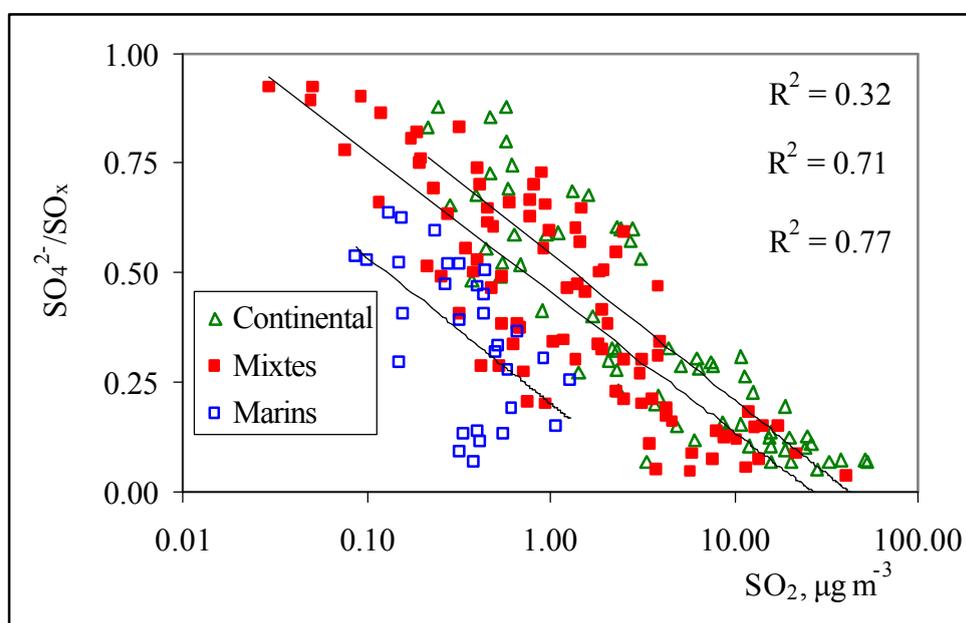


Figure IV- 9 : Fraction des SO_x dans la phase particulaire (rapports molaires) en fonction des concentrations en SO_2 et du type de masse d'air. L'axe des abscisses est en coordonnées exponentielles. Les coefficients de corrélation sont établis pour une équation logarithmique et correspondent, du haut en bas à des masses d'air marines, mixtes et continentales.

En guise de synthèse provisoire des sections IV.2.2 à IV.2.5, nous avons vu que les acides monocarboxyliques ainsi que HONO étaient très majoritairement répartis dans la phase gazeuse. Leurs variations de concentrations auront donc une influence faible sur l'évolution des caractéristiques massiques des aérosols. Au contraire, les distributions entre phases peuvent être beaucoup plus variables pour les acides chlorhydrique et nitrique, ainsi que pour les NH_x et les SO_x . On peut donc s'attendre à ce que les variations de concentrations de ces

espèces amènent une modulation de la masse de la phase particulaire. Cependant, l'observation directe des répartitions entre phases ne permet pas de dégager de règles simples autorisant la compréhension des répartitions pour ces espèces. Il semble par exemple qu'il existe un découplage fort entre les concentrations de HCl et de Cl⁻ (p), et, de même, les variations de HNO₃ et de NO₃⁻ (p) ne montrent pas de relation très explicite unissant les deux phases. Ainsi, ces données de terrain mettent bien en évidence que les lois qui régissent les équilibres entre phases gaz et aérosol sont complexes. Dans le paragraphe suivant, nous allons utiliser un outil de modélisation pour tenter d'évaluer l'importance respective de différents paramètres entrant en jeu dans ces échanges entre phases.

IV.2.6. Modélisation des échanges entre phase : le modèle EQUISOLV II (Article 4)

Certains des résultats précédents mettent en avant le caractère dynamique des échanges entre phases conduisant aux distributions des espèces chimiques observées dans l'aérosol, avec par exemple la non-conservation de HCl provenant du dégazage du sel de mer, ou l'incorporation progressive et irréversible de SO₂. Pour être étudiées, ces évolutions doivent être modélisées selon un point de vue Lagrangien, et des codes ont été développés afin d'appréhender les processus mis en jeu. Cependant, au regard de la complexité des systèmes, peu de ces codes prennent actuellement en compte ne serait-ce que l'ensemble des espèces inorganiques majeures constitutives de l'aérosol.

Plus simplement, les codes d'équilibre thermodynamique permettent de déterminer quelles seraient les répartitions entre phases à l'équilibre à un instant donné, et donc (avec l'hypothèse que les lois physico-chimiques incluses dans les modèles sont réalistes) de vérifier si un système expérimental donné est dans cet état. De tels codes, de complexité variable, ont été développés ces dernières années afin d'étudier les répartitions phasiques d'espèces chimiques principalement inorganiques. Une liste non limitative comprend les codes EQUIL [Bassett et Seinfeld, 1983], KEQUIL [Bassett et Seinfeld, 1984], MARS [Saxena et al., 1986], SEQUILIB [Pilinis et Seinfeld, 1987], AIM [Wexler et Seinfeld, 1991], SCAPE [Kim et al., 1993a, b], SCAPE2 [Kim et Seinfeld, 1995 ; Meng et al., 1995b], MARS-A [Binkowski et Shankar, 1995], EQUISOLV [Jacobson et al., 1996], ISORROPRIA [Nenes et al., 1999], GFEMN [Ansari et Pandis, 1999], AIM2 [Clegg et al., 1998].

Le modèle EQUISOLV II a été récemment développé par Jacobson [1997a, b ; 1999a, b]. Une des nombreuses originalités de ce code (dont la structure est présentée ci-dessous) est de permettre la prise en compte détaillée des variations de concentrations chimiques selon la distribution en taille des aérosols. De même, la gamme des espèces considérées comprend

l'ensemble des constituants inorganiques principaux de la phase particulaire, et des développements en cours incluent certaines espèces organiques.

Un travail a été réalisé en collaboration avec l'équipe de M. Jacobson (Stanford, USA) afin de confronter les données de terrain obtenues au cours de la première campagne d'été avec les résultats d'exercices de modélisation utilisant ce code. Ce travail est présenté dans la publication ci-après.

IV.2.7. Principaux résultats

Cette étude des équilibres thermodynamiques entre phase gaz et phase aérosol pour certaines espèces inorganiques majeures (et certaines espèces organiques) apporte un certain nombre d'informations sur les processus entrant en jeu dans l'évolution des aérosols. Ainsi, on a pu montrer :

- Qu'une ou deux classes de taille ne suffisent pas à expliquer la complexité des échanges entre gaz et aérosol,
- Que le mode d'accumulation est à l'équilibre ou proche de l'équilibre avec l'ammoniac dans tous les types d'échantillons,
- Que, par contre, le mode supermicronique de l'aérosol marin est hors d'équilibre avec HNO_3 . Ceci pourrait être expliqué par le temps nécessaire à l'aérosol pour s'équilibrer avec HNO_3 , déjà observé dans des études antérieures,
- Que le mode supermicronique est à peu près à l'équilibre avec HCl pour les masses d'air marines et continentales,
- Que les équilibres entre gaz et aérosols pour le formate et l'acétate ne peuvent être expliqués ni par la loi de Henry ni par la présence d'acétate d'ammonium aqueux,
- Que pour des échantillons marins purs, le MSA retient approximativement 25 % de l'ammonium mais a une influence négligeable sur le chlore et le nitrate. Pour des masses d'air continentales, le MSA a une influence plus uniforme et relativement modérée, ne retenant que 1 à 3 % de l'ammonium et déplaçant 1 à 2 % de chlore et de nitrate,
- Que les acides dicarboxyliques (principalement l'oxalate) augmentent l'incorporation d'ammonium de 0 à 2 % et déplacent le chlore et le nitrate de 0 à 6 %.

Pour la poursuite de ce travail, il serait tout d'abord souhaitable d'étendre cette étude en prenant en compte les résultats obtenus lors des autres saisons (qui n'étaient pas disponibles à l'origine de ce travail), afin de tester des conditions environnementales plus variées (conditions hivernales, profils de concentrations différents, ...), et de valider ces observations obtenues avec un nombre de cas finalement assez faible. En particulier, il existe des contradictions entre ces résultats pour HCl et les résultats généraux obtenus lors des 3 saisons. Toutefois, cette étude met en lumière les limitations d'une telle approche, en particulier en ce qui concerne la compréhension des processus ne pouvant être considérés comme instantanés. Ainsi, elle ne permet pas de traiter de l'évolution des aérosols liée à l'incorporation irréversible du SO_2 , ou de tester des hypothèses sur les états hors équilibre mis en évidence pour HNO_3 . Cependant, il est clair qu'avec des mesures en un seul site, le

programme EAAS ne peut prétendre à constituer une base de données pour un exercice de modélisation lagrangienne. Un tel exercice demanderait à ajouter des contraintes fortes sur les conditions initiales du système, sur les processus de dynamique atmosphérique impliqués dans les variations de concentrations, ainsi que sur les sources et les flux (d'émission et de dépôt) des différentes espèces chimiques.

Dans la section IV.3. suivante, nous allons nous éloigner quelque peu des stricts objectifs initiaux de ce manuscrit (tout en restant dans ceux du programme EAAS), pour étudier plus en détail les évolutions de concentration des espèces gazeuses. Les différentes campagnes intensives ont en effet permis la constitution d'une base de données probablement unique aux hautes latitudes Nord, et peuvent permettre des observations intéressantes sur les associations entre espèces, les sources potentielles, et les processus mis en jeu dans les variations de concentrations. Nous nous attacherons dans une première partie à l'influence des émissions de Kola et nous regarderons ensuite les variations conjointes des différents gaz, pour finalement discuter des cycles journaliers et de leurs causes potentielles.

IV.3. Variations de concentrations et sources des espèces gazeuses

Dans la section IV.2, nous avons présenté les concentrations moyennes des différentes espèces selon les saisons, en soulignant la grande variabilité que l'on pouvait observer, et entre ces différentes saisons et à plus court terme. Nous avons particulièrement mis en avant les spectaculaires augmentations de concentration de SO₂ liées aux épisodes en provenance de la péninsule de Kola.

IV.3.1. Emissions de Kola

Les augmentations importantes du dioxyde de soufre à Sevetijärvi sont de bons indicateurs d'arrivées de masses d'air associées aux émissions anthropogéniques de la péninsule de Kola [Virkkula *et al.*, 1995 ; 1997 ; chapitre II]. Ces études précédentes ont montré que les niveaux de concentration du bruit de fond de SO₂ sont généralement inférieurs à 1 µg m⁻³, alors que durant les épisodes de retour d'Est (i.e. des masses d'air provenant de la péninsule de Kola), ces concentrations peuvent largement excéder 100 µg m⁻³ sur des périodes de temps de 5 minutes à une heure. De tels niveaux sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés en milieu urbain, à proximité de sources de pollution [Garcia *et Leon*, 1999 ; Querol *et al.*, 2000]. La fréquence moyenne de ces épisodes est de l'ordre de 1 tous les 10 à 15 jours, si l'on considère les résultats obtenus lors des suivis continus d'aérosols (cf article 1, chapitre

II). Les estimations des flux d'émission des espèces gazeuses et des profils chimiques ne sont pas disponibles pour la région de Kola, mais on peut essayer de les mettre en parallèle avec une étude des rejets du complexe industriel de Sudbury (Ontario, Canada) dont l'activité quasi-exclusive était aussi le traitement de minerais de cuivre et de nickel (avant sa fermeture). Les évaluations des émissions annuelles moyennes (sur la période 1973-1981) font état de 885 667 t/an de SO₂, 7 270 t/an de H₂SO₄, 3 281 t/an d'oxydes d'azote (espèces prises en compte non précisées, en équivalent NO₂), 530 t/an de HCl, 4 219 t/an de NH₃, ainsi que 11 417 t/an de particules totales [Chan et Lulis, 1986]. Tout en sachant que les procédés et les matières premières utilisés peuvent être largement différents entre ces deux sites industriels, ces chiffres montrent que les rejets de NO_x, de NH₃ et de HCl sont faibles au regard de ceux de SO₂, malgré la combustion de charbon très importante.

La figure IV- 10 présente les variations de concentration des différentes espèces gazeuses mesurées par chambres à nébuliser lors de la campagne intensive de l'été 1997, en parallèle avec les mesures de SO₂ réalisées par DOAS. Les résultats de cette campagne sont les plus significatifs, peu d'épisodes intenses ayant pris place lors des deux autres périodes intensives, pour lesquelles les interruptions de mesure du DOAS ont de plus été assez fréquentes. Cette figure met clairement en évidence une série d'épisodes de fortes concentrations en SO₂ qui présentent, sans entrer dans les détails, l'ensemble des caractéristiques des masses d'air en provenance des zones industrielles de Nickel et Monchegorsk (direction du vent, augmentation des concentrations des particules, cf chapitres II et III). On notera sur cette figure IV- 10 que les concentrations en SO₂, moyennées sur les mêmes pas de temps que les chambres à brouillard, sont inférieures à 100 µg m⁻³, alors que les concentrations moyennes sur 5 min peuvent par exemple atteindre 500 µg m⁻³ lors de l'épisode du 22/07, témoignant d'un épisode relativement intense.

Il apparaît immédiatement au vu de la figure IV- 10 que les émissions de Kola ne présentent pas d'impact notable pour les différentes espèces considérées. Particulièrement, les concentrations des acides organiques ne sont pas perturbées, ni les rapports entre leurs concentrations. De même, les concentrations de HCl et NH₃ ne montrent aucune augmentation significative qui sorte de la variabilité journalière. Des résultats identiques sont obtenus lors des autres campagnes intensives. La seule espèce dont les concentrations semblent être très influencées par ces incursions anthropogéniques fraîches est l'acide nitreux, dont la concentration moyenne lors des épisodes de SO₂ > 2.5 µg m⁻³ est de 22.2 pptv, alors qu'elle est de 9.6 pptv hors de ces périodes (moyennes sur les trois campagnes). Le même calcul indique *a contrario* une variation beaucoup moins significative pour HNO₃, avec

respectivement 23.1 et 15.5 pptv pendant et hors de ces épisodes. Cette légère augmentation est du même ordre que celle remarquée pour le nitrate particulaire dans le chapitre II durant l'étude de 6 épisodes de Kola particuliers.

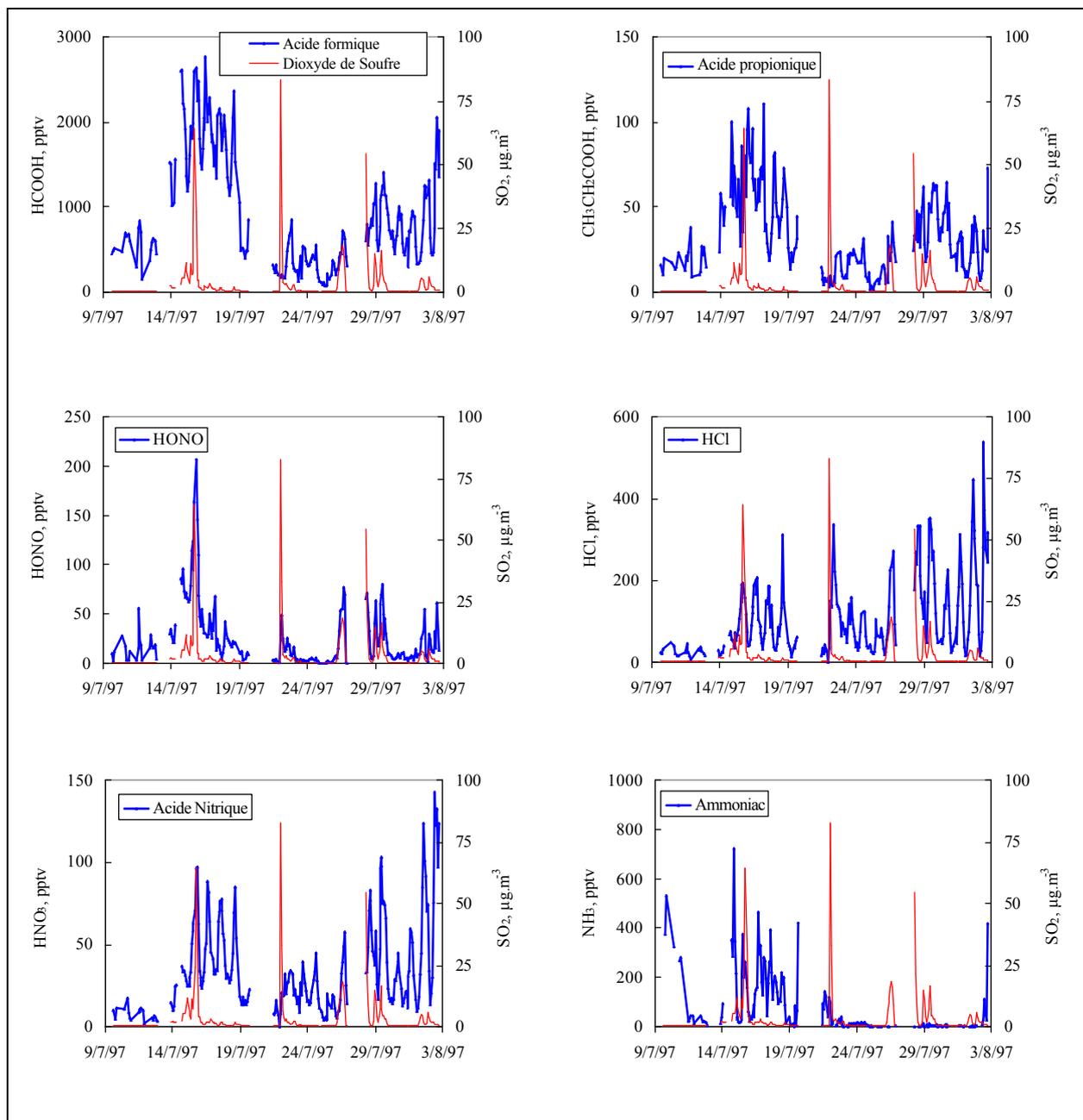


Figure IV- 10 : Profils des différentes espèces gazeuses comparativement au SO_2 pour la campagne d'été 1997.

Le manque de données pour NO et NO_2 empêche une discussion plus complète des processus de formation des différents NO_y lors de ces épisodes de pollution. Un certain nombre de rapprochements avec des études antérieures conduites aux moyennes latitudes

peuvent être effectués. Ainsi *Andrés-Hernandez et al.* [1996] et *Zellweger et al.* [1999] ont mis en évidence des variations conjointes des NO_x et du HONO en zone urbaine. Spécifiquement, *Andrés-Hernandez et al.* [1996] ont relié ces concentrations en HONO au produit des concentrations en NO_x par la surface particulaire disponible. En effet, comme nous l'avons discuté dans la section IV.2.1., HONO peut être produit par des réactions hétérogènes sur des surfaces acides ou enduites de suie. Dans notre étude, le carbone suie augmente en moyenne d'un facteur 5 pendant les épisodes de Kola par rapport au bruit de fond (section II.4. ; article 5 en annexe), et les particules atteignent elles aussi des concentrations nettement supérieures à celles du bruit de fond (section III.3.2.). Cependant, nos mesures ne permettent pas de dire si l'augmentation de HONO durant ces événements provient (1) de l'augmentation des concentrations en NO_x , (2) de l'augmentation de la surface de l'aérosol reliée à l'augmentation des concentrations, ou (3) de l'augmentation des surfaces enduites de suie qui catalysent des réactions hétérogènes. Il est très possible que ces trois phénomènes contribuent conjointement à la production de HONO.

Par conséquent, l'ensemble de ces résultats suggère que si l'impact des émissions de Kola est prépondérant pour les SO_x , il reste faible pour la majorité des autres espèces gazeuses. Cette constatation est en accord avec les flux d'émission estimés pour le complexe industriel similaire de Sudbury.

IV.3.2. Co-variations des espèces gazeuses

En plus des émissions de Kola, la Figure IV- 10 montre la co-variation des concentrations pour un certain nombre des espèces gazeuses. On note tout d'abord la présence d'un cycle diurne marqué pour les acides carboxyliques (l'acide acétique n'est pas présenté ici mais ses variations sont très semblables à celles de l'acide formique), ainsi que pour les acides chlorhydrique et nitrique. Ces cycles semblent moins évidents pour l'acide nitreux et l'ammoniac, à cause de la plus grande variabilité des concentrations. Nous reviendrons largement sur ces observations dans la partie IV.3.3. La Figure IV- 10 souligne de plus que certaines espèces présentent des variabilités très similaires, aussi bien sur l'amplitude du cycle diurne que des variations journalières. Certaines de ces caractéristiques se retrouvent lors des autres périodes de mesures intensives. Les tableaux IV- 6 à IV- 8 présentent les corrélations entre les différentes espèces gazeuses pour les 3 campagnes de mesure.

	HCl	HNO ₃	NH ₃	HONO	For	Ace	Pp
HCl	1						
HNO ₃	0.73	1					
NH ₃	0.02	0.03	1				
HONO	0.03	0.12	0.01	1			
For	0.07	0.37	0.01	0.34	1		
Ace	0.05	0.26	0.01	0.30	0.87	1	
Pp	0.03	0.15	0.01	0.29	0.62	0.81	1
SO ₂	0.02	0.02	0.01	0.26	0.01	0.01	0.01

Tableau IV- 6 : Coefficients de corrélation entre les espèces gazeuses durant l'été 1997.

	HCl	HNO ₃	NH ₃	HONO	For	Ace	Pp
HCl	1						
HNO ₃	0.02	1					
NH ₃	0.03	0.22	1				
HONO	0.01	0.36	0.01	1			
For	0.20	0.29	0.06	0.35	1		
Ace	0.01	0.08	0.05	0.24	0.24	1	
Pp	0.01	0.13	0.14	0.37	0.23	0.51	1
SO ₂	0.04	0.09	0.13	0.01	0.09	0.08	0.19

Tableau IV- 7 : Coefficients de corrélation entre les espèces gazeuses durant l'hiver 1997.

	HCl	HNO ₃	NH ₃	HONO	For	Ace	Pp
HCl	1						
HNO ₃	0.10	1					
NH ₃	0.01	0.01	1				
HONO	0.01	0.09	0.01	1			
For	0.09	0.05	0.12	0.06	1		
Ace	0.16	0.11	0.01	0.02	0.72	1	
Pp	0.11	0.07	0.01	0.02	0.41	0.65	1
SO ₂	0.01	0.08	0.02	0.67	0.01	0.01	0.01

Tableau IV- 8 : Coefficients de corrélation entre les espèces gazeuses durant l'été 1998.

On note que les corrélations entre les 3 acides carboxyliques sont très élevées, essentiellement en été. Les régressions entre concentrations molaires pour le formate et l'acétate s'établissent à :

Eté 1997 :	$[\text{HCOOH}] = 1.36 * [\text{CH}_3\text{COOH}] + 29.5$	n = 231	$r^2 = 0,87$
Eté 1998 :	$[\text{HCOOH}] = 1.08 * [\text{CH}_3\text{COOH}] + 42.0$	n = 274	$r^2 = 0,72$
Hiver 1997 :	$[\text{HCOOH}] = 0.50 * [\text{CH}_3\text{COOH}] + 34.2$	n = 193	$r^2 = 0,24$

Ces droites de régression indiquent des rapports molaires similaires lors des deux étés, ainsi que des ordonnées à l'origine proches de zéro. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus lors d'études antérieures. Ainsi, entre autres, *Granby et al.* [1997] et *Khwaja* [1995] présentent des rapports molaires proches de 1 durant l'été pour des sites ruraux. *Baboukas et al.* [2000] indiquent un rapport moyen de 1.6 pour des sites marins localisés entre 40° S et 60° N en latitude, aux mois d'octobre et novembre. Toutes ces études montrent, comme la nôtre, que ces deux espèces sont très étroitement liées, accréditant l'hypothèse que leurs sources et/ou processus de formation sont certainement très similaires [*Quesada et al.*, 2001]. Cependant, les résultats de notre campagne d'hiver s'avèrent très différents, avec une large décroissance du rapport, une corrélation beaucoup moins nette, et une ordonnée à l'origine devenant plus significative compte tenu des concentrations plus faibles. Ces différences entre l'été et l'hiver tendent à indiquer que ces espèces résultent de processus très différents lors de ces deux saisons, que ce soit par des changements de sources ou de réactions de formation à partir de composés primaires.

Les droites de régressions entre les concentrations molaires de l'acide propionique et de l'acide acétique nous permettent de tirer des conclusions similaires :

$$\begin{array}{llll} \text{Eté 1997 :} & [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}] = 0.045 * [\text{CH}_3\text{COOH}] + 3.2 & n = 231 & r^2 = 0,81 \\ \text{Eté 1998 :} & [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}] = 0.048 * [\text{CH}_3\text{COOH}] - 1.7 & n = 259 & r^2 = 0,65 \\ \text{Hiver 1997 :} & [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}] = 0.025 * [\text{CH}_3\text{COOH}] + 0.8 & n = 191 & r^2 = 0,51 \end{array}$$

On retrouve des corrélations élevées, des ordonnées à l'origine faibles et des pentes voisines pour les deux saisons d'été, avec une pente divisée de moitié en hiver, associée à une corrélation plus faible. Les résultats de mesures atmosphériques d'acide propionique sont très rares dans la littérature et inexistant dans l'Arctique. *Servant et al.* [1991] ont mesuré les concentrations des acides monocarboxyliques les plus légers au Congo et indiquent des concentrations à peu près équivalentes pour les trois espèces. Ce résultat est totalement différent de celui obtenu à Sevetijärvi où l'acide propionique est largement minoritaire. Les causes de ces différences observées entre les deux sites ne sont pas évidentes, compte tenu de notre manque de connaissance sur l'acide propionique, et des caractéristiques très dissemblables des deux sites, tant au niveau des températures que de la végétation ou de l'ensoleillement. A notre connaissance, la seule étude montrant un découplage entre variations de concentrations des acides acétique et formique en hiver alors que celles des acides acétique et propionique sont liées, a eu lieu dans les vallées alpines [*Joannin*, 2001]. Dans ce contexte, on retiendra de plus qu'une étude récente des émissions par les moteurs à combustion indique

des émissions simultanées des acides acétique et propionique, qui sont beaucoup plus élevées que celles de l'acide formique [Zervas *et al.*, 2001]. Quoiqu'il en soit, les trois acides carboxyliques les plus légers semblent donc fortement liés entre eux tant au niveau des sources que des processus de formation, durant les périodes d'été. Il semble que des sources et/ou des processus de formation différents interviennent durant l'hiver. Compte tenu de nos connaissances actuelles, on peut supposer que la source biogénique que représente la forêt boréale est très probablement une des sources principales (directe et/ou indirecte) de ces acides en été. Cette hypothèse sera confortée aux paragraphes suivants par les observations de cycles diurnes et par les variations en fonction de la température.

Les tableaux IV- 6 à IV- 8 font apparaître d'autres corrélations significatives entre espèces :

- Les acides nitrique et chlorhydrique montrent des variations conjointes durant l'été 1997 qui disparaissent durant les deux autres campagnes de mesures.
- L'acide nitreux est très lié au dioxyde de soufre durant l'été 1998, mais cette corrélation diminue significativement durant les autres saisons. Cette constatation est quelque peu en contradiction avec les fréquences respectives d'arrivées d'émissions en provenance de Kola lors de ces deux étés, et montre que les concentrations de HONO ne sont pas essentiellement régies par les arrivées anthropogéniques en provenance de Kola.

Ainsi, les seules corrélations effectives qui existent régulièrement sont les corrélations entre acides carboxyliques. Les autres liens ne sont pas réguliers et ne sont pas conservés au fil des saisons. On peut donc penser que les sources des espèces ne sont pas directement en cause dans ces autres co-variations, et que d'autres processus (dont la dynamique atmosphérique) sont impliqués. Nous allons détailler ce point dans la partie suivante, en nous intéressant particulièrement aux cycles diurnes.

IV.3.3. Les cycles diurnes des espèces gazeuses

La figure IV- 10 révèle que presque toutes les espèces considérées suivent des cycles journaliers. Cette constatation est aussi valable pour les résultats de la saison d'été 1998. Les résultats de la saison d'hiver, moins continus dans le temps, sont moins à même de mettre ce phénomène en évidence, mais il semble, *a priori*, que ces cycles ne soient pas très marqués, s'ils existent. Ainsi, la figure IV- 11 montre que les cycles journaliers sont inexistantes pour les acides acétique et chlorhydrique et que, de plus, leurs variations ne sont que faiblement modulées par les changements d'ensoleillement très forts à cette période. Nous ne discuterons donc pas ces données d'hiver plus avant.

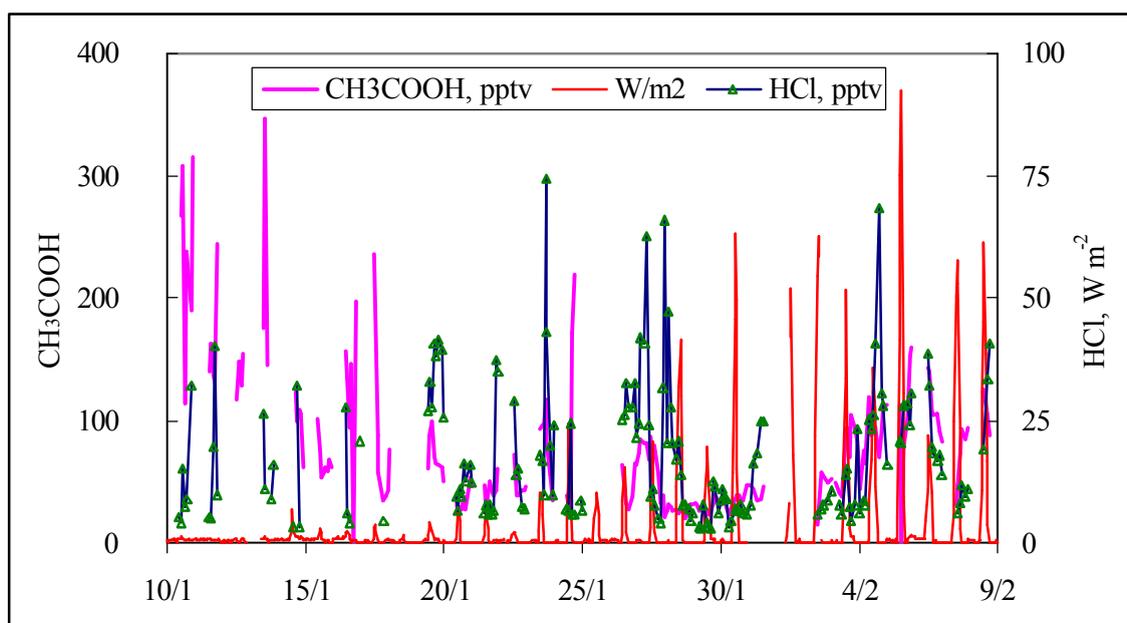


Figure IV- 11 : Variations des concentrations des acides acétique et chlorhydrique et de l'ensoleillement durant la campagne d'hiver 1997-98.

Nous pouvons par contre tenter de mieux appréhender ces cycles diurnes estivaux et particulièrement de mettre en évidence le phasage de chacun de ces cycles par rapport aux autres données disponibles pour mieux cerner les processus impliqués. Afin de nous affranchir des variations de concentrations inter-journalières, les concentrations pour chaque espèce gazeuse de chacun des 11 à 12 échantillons d'une même journée ont été normées par la concentration moyenne journalière. Nous n'avons considéré que les journées de prélèvement pour lesquelles un cycle complet de 24h avait été échantillonné, soit 17 jours durant l'été 1997 et 24 durant l'été 1998. Les résultats des différents échantillons ont ensuite été distribués par intervalles de 2h (le premier commençant à 0h locale) selon l'heure du milieu de chaque pas de temps de prélèvement. Chaque intervalle comprend donc 41 mesures en moyenne, pour lesquelles ont été calculés les moyennes et écarts types arithmétiques.

La figure IV- 12 présente les résultats obtenus pour les acides carboxyliques. On remarque que leurs cycles diurnes moyens respectifs sont exactement identiques, avec un minimum entre 4 et 6 h (locale), et un maximum plus étalé dans le temps entre 17 et 21h. Les amplitudes des cycles normés sont elles aussi similaires, et l'on n'observe pas de variation significative des rapports entre concentrations. Les écarts types sont très similaires pour les acides formique et acétique, légèrement plus importants pour l'acide propionique, pour lequel les incertitudes de mesures sont plus grandes compte tenu des faibles concentrations.

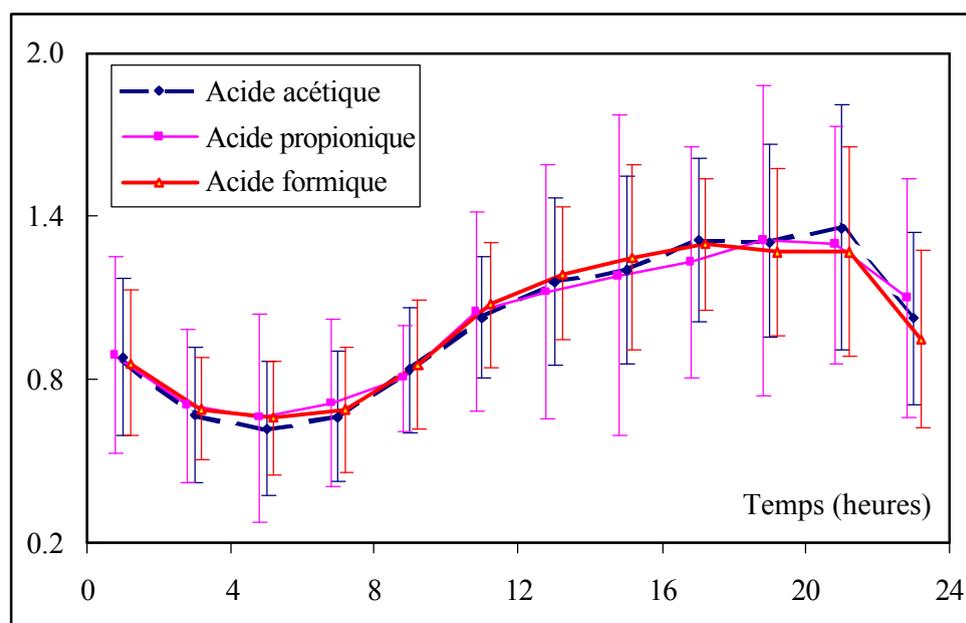


Figure IV- 12 : Cycles diurnes normalisés des acides carboxyliques et écarts types (heure locale=GMT+1).

La figure IV- 13 reporte les résultats obtenus pour HCl, HNO₃ et NH₃, comparés au cycle de HCOOH (pour rappel). La figure IV- 14 présente quant à elle les cycles obtenus pour HONO et SO₂, avec, dans ce cas, CH₃COOH comme référence. Dans le cas du SO₂, 28 journées de mesure ont été retenues sur les deux saisons d'été, pour lesquelles les mesures sont complètes et ne comportent pas d'épisodes marqués en provenance de Kola. Compte tenu de la fréquence d'échantillonnage, les données ont été traitées par classes horaires. Les écarts types ne sont pas reportés sur ces deux figures pour en faciliter la lecture, mais l'ordre de grandeur des coefficients de variation (cov : rapport entre l'écart type et la moyenne) est d'environ 0.3 à 0.6 selon les périodes de la journée et l'espèce considérée. Les espèces peuvent être classées par ordre de cov moyens croissants, ainsi que selon l'amplitude moyenne des cycles journaliers, comme indiqué dans le tableau IV- 9 :

	Formate	Acétate	HNO ₃	Pp	HCl	SO ₂	NH ₃	HONO
cov	0.27	0.30	0.34	0.40	0.41	0.43	0.53	0.58

	HCl	Acétate	HNO ₃	Pp	Formate	NH ₃	HONO	SO ₂
ampl.	0.90	0.74	0.69	0.65	0.64	0.59	0.46	0.45

Tableau IV- 9 : Classement des coefficients de variation (cov) et amplitudes (ampl.) des cycles journaliers normalisés pour les espèces gazeuses considérées.

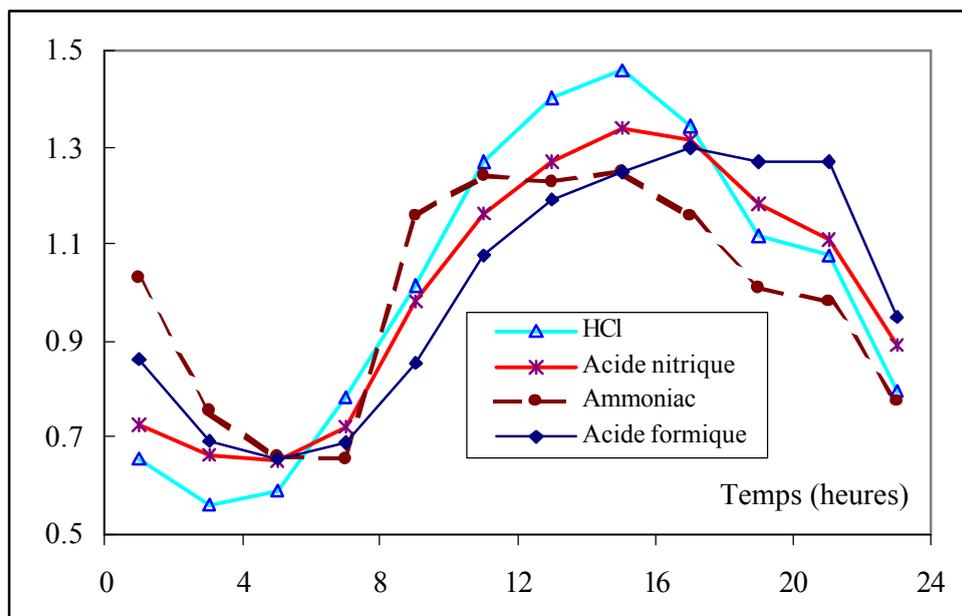


Figure IV- 13 : Cycles diurnes normalisés de HCl, HNO₃, NH₃ et HCOOH.

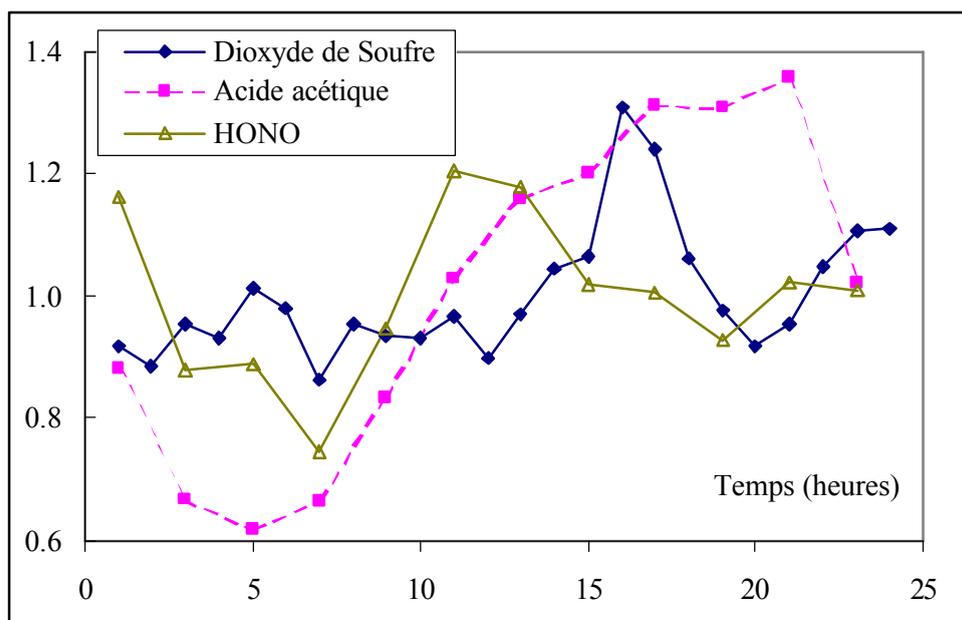


Figure IV- 14 : Cycles diurnes normalisés de HONO, SO₂ et CH₃COOH.

On note tout d'abord que seuls HONO et SO₂ ne montrent pas de cycles marqués (figure IV- 14, amplitudes faibles), avec pour cette dernière espèce des cov élevés témoignant de grandes variabilités inter journalières. Par contre, toutes les autres espèces suivent, comme les acides organiques, un cycle diurne présentant un minimum en fin de nuit et un maximum dans l'après midi. Les différences sont cependant assez prononcées, tant dans l'amplitude des cycles (significativement plus élevée pour HCl, plus faible pour NH₃) que dans leurs

phasages. Ainsi, par exemple, le minimum de HCl se retrouve plus tôt dans la nuit que ceux des autres espèces, alors que la remontée des concentrations en NH_3 est plus rapide que celle des autres gaz. Enfin, les cov plus ou moins élevés pour ces espèces indiquent des cycles plus ou moins robustes vis-à-vis des changements des conditions environnementales : le cycle de NH_3 semble ainsi pouvoir être plus facilement perturbé que ceux des acides organiques.

On retiendra que la mise en évidence de tels cycles diurnes indique l'influence de phénomènes locaux marqués et persistants pour les espèces qui y sont soumises, qui se superposent aux (voire dominant les) variations de concentrations induites par le transport longue distance. Cet état de fait permet d'envisager une confrontation légitime entre ces données de terrain et des exercices de modélisation 1D.

Bien que les études ne soient finalement pas très nombreuses, des cycles diurnes de ces espèces gazeuses ont déjà été décrits dans la littérature. Ainsi, c'est le cas par exemple des acides organiques sur un site rural, dans la banlieue de Copenhague [Granby *et al.*, 1997]. La durée des échantillonnages ne permet pas une identification précise du timing du maximum dans cette étude. Des cycles très marqués ont par contre été mis en évidence en forêt tropicale pour les acides formique et acétique [Quesada *et al.*, 2001], avec un timing très proche de celui observé à Sevetijärvi. D'après ces auteurs, ces cycles proviennent de la production par oxydation des COV biogéniques durant la journée, suivi de dépôt sec au sol la nuit.

Lefer *et al.* [1999] ont effectué des mesures de HNO_3 en milieu forestier rural près de Boston. Le cycle mis en évidence présente un minimum des concentrations en fin de nuit. Les auteurs émettent l'hypothèse que ce minimum est lié aux processus de dépôt actifs dans la couche limite la nuit, suivi d'une réalimentation de ces basses couches le matin par mélange avec l'atmosphère libre.

Alors que HONO ne présente pas de cycle marqué à Sevetijärvi, Zellweger *et al.* [1999] ont mis en évidence un cycle diurne pour cette espèce en milieu semi-urbain près de Zurich. Ce cycle présente des maxima tôt le matin (formation hétérogène par réaction de NO sur des aérosols) et des minima l'après midi liés à la destruction par photolyse. Contrairement à Lefer *et al.* [1999], ces auteurs n'ont pas montré de cycles pour HNO_3 mesuré en parallèle.

Finalement, Milford *et al.* [2000] décrivent un cycle journalier des concentrations de NH_3 en milieu marin, à Ténérife. Les auteurs relient le maximum, situé dans l'après midi, aux processus de production plus actifs la journée, ainsi qu'à la hauteur de la couche limite, minimale durant cette période en milieu marin.

Le jeu de données obtenu à Sevetijärvi est donc plus complet (nombre d'espèces et de paramètres), plus robuste (nombre de jours considérés), et plus précis (nombre de pas de temps de mesure) que ceux de ces études précédentes. Un certain nombre d'hypothèses peuvent être formulées sur les causes des cycles journaliers observés dans nos données, sans que cette liste ne soit limitative :

- Des effets de source, avec des émissions diurnes directes faisant intervenir la température et/ou l'ensoleillement,
- Des processus (formation et/ou destruction) faisant intervenir la photochimie,
- Des processus liés à la dynamique atmosphérique et particulièrement aux variations journalières de hauteur de couche limite (isolement des couches les plus basses pendant la nuit, avec dépôt sec accru par l'effet d'humidité ; réalimentation des basses couches le matin après rupture de l'inversion),
- Des processus d'échange entre phases particulaire et gazeuse, dans lesquels serait impliquée l'hydratation des aérosols (reliée aux variations d'humidité relative).

Il est en fait probable que ces différents phénomènes soient impliqués dans la formation de ces cycles, et qu'ils n'influent pas de façon similaire sur chacune des espèces. Même si elles ne permettent pas de résoudre l'ensemble des questions posées, les autres séries de données disponibles lors de ces campagnes intensives (RH, T°C, O₃, radiation totale, ²²²Rn, nombre de particules, spéciation chimique de l'aérosol,...) permettent de préciser certaines de ces hypothèses. Ces différentes séries proviennent des mesures de la station météorologique sur site (valeurs à 2 m du sol, pour RH, flux solaire total, et T°C), des mesures de DOAS (pour l'ozone), des mesures de ²²²Rn (selon un pas de temps de 5 min) maintenues à la station, et des mesures continues des nombres de particules par LPC-CNC (cf chapitre 1). Des cycles journaliers normalisés ont été construits (pour les jours concernés par les séries de données des espèces gazeuses) pour les autres mesures existantes, de façon identique à celle des espèces gazeuses. Certains de ces cycles sont présentés avec la figure IV-15 ci-dessous.

Elle montre un cycle diurne très marqué pour le ²²²Rn, indiquant des variations de la hauteur de couche limite, que l'on peut probablement décrire de la façon simplifiée suivante : (1) une augmentation très forte des concentrations vers 19h-20h locale met en avant l'isolation des très basses couches atmosphériques (en liaison avec une diminution significative de la vitesse du vent (non porté sur la figure)), (2) l'inversion de température s'élève progressivement au cours de la nuit, entre 0h-1h et 9h-10h du matin, et entraîne une diminution progressive des concentrations, (3) la rupture de la couche d'inversion vers 9h-10h

et le mélange avec les couches supérieures de l'atmosphère libre s'accompagnent d'une baisse brutale des concentrations (et d'une très nette augmentation des vitesses de vent, non montrée), qui restent ensuite basses et stables toute la journée.

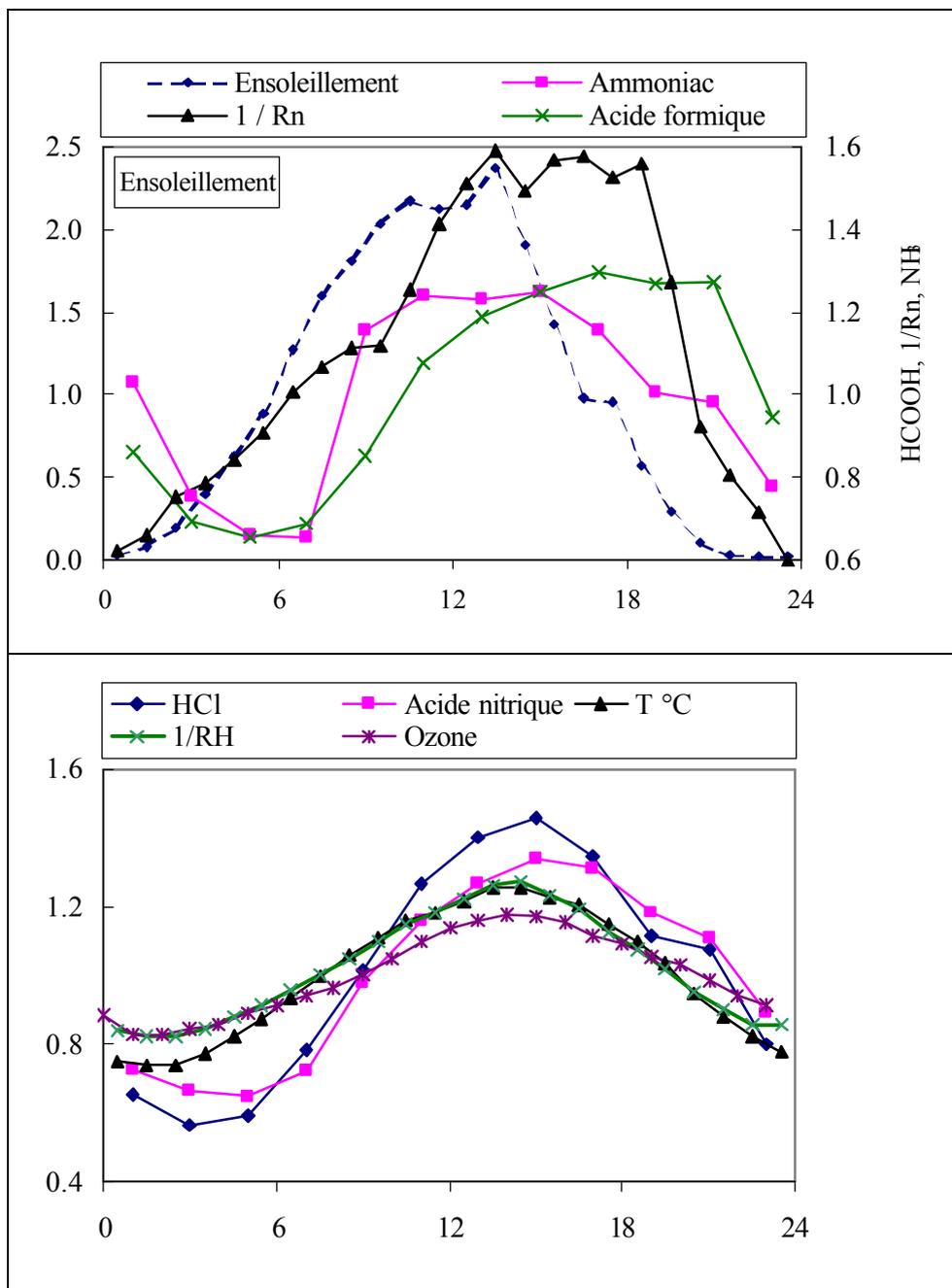


Figure IV- 15 : Cycles diurnes normalisés de l'ammoniac, de l'inverse du Radon 222, de l'ensoleillement, des acides chlorhydrique, nitrique et formique, de la température, de l'ozone et de l'inverse de l'humidité.

Bien sûr (compte tenu de nos connaissances des cycles biogéochimiques des espèces gazeuses considérées), aucun des autres gaz ne suit un tel cycle témoignant d'émissions

continues tout au long de la journée exclusivement au sol pour une espèce non réactive et peu sensible au dépôt sec. Ces cycles (quand ils existent) sont au contraire inversés par rapport à celui du radon. On peut de plus voir qu'aucune de ces espèces ne réagit instantanément à la formation de l'inversion en fin d'après midi : les diminutions des concentrations pour HCl, HNO₃ et NH₃ débutent antérieurement à cette mise en place (entre 16 et 17h), celles des acides carboxyliques ne se produisent que plus tard (après 20h). De même, les variations des concentrations d'aucune des espèces considérées (incluant l'ozone) ne sont en opposition de phase parfaite avec celles du ²²²Rn ni en fin de nuit, ni dans la matinée. En particulier, la rupture d'inversion ne s'accompagne pas de remontée rapide des concentrations, sauf peut-être pour NH₃. On peut donc émettre l'hypothèse que les variations de couche limite ne sont pas le facteur essentiel des variations diurnes (ni pour l'augmentation des concentrations le matin, ni pour leur décroissance en fin d'après midi), même si elles y participent très certainement.

On peut noter par contre que les concentrations de HCl, HNO₃ et NH₃ commencent à décroître, tout comme l'ozone, simultanément avec le flux solaire total et la température, suggérant (1) des liens avec des processus d'émission locaux dépendants de la température et/ou des processus de formation photochimiques, et (2) des puits dont l'effet devient prépondérant avant la mise en place de la couche d'inversion. Si de telles hypothèses sur les sources sont cohérentes avec des émissions biogéniques pour NH₃ (reliées à la température, [Langford *et al.*, 1992]) et avec une production photolytique de HNO₃ [Luecken *et al.*, 1999], elles sont plus surprenantes pour HCl qui ne présente *a priori* pas de source locale reliée à la température. On peut faire l'hypothèse, avec Graedel and Keene [1995], d'une production de HCl par photolyse de Cl₂, en accord avec nos observations suggérant l'existence de processus libérant une espèce chlorée autre que HCl par acidification des sels de mer. On notera que cette chaîne de réactions (Cl₂ + hv → 2 Cl* suivie de la formation de HCl par abstraction d'un atome d'hydrogène d'un NMHC par Cl*) passe par la formation d'atomes de Cl* extrêmement réactifs qui peuvent jouer un rôle similaire à celui de OH* [Rudolph *et al.*, 1997 ; Erickson *et al.*, 1999].

Avec une augmentation de l'humidité relative très exactement concourante à la diminution de la température (et donc bien antérieure à la mise en place de la couche d'inversion), on pourrait retenir comme puits l'hypothèse d'une décroissance des concentrations de ces trois espèces liée à des processus d'échanges avec la phase aérosol de plus en plus hydratée. Cependant, cette hypothèse est infirmée par des valeurs d'humidité

relative en fin d'après midi encore généralement incompatibles avec de tels processus d'échange de grande amplitude. De plus, les résultats des sections précédentes ont montré que les concentrations des aérosols ne suivaient pas de cycles journaliers réguliers, et que leurs amplitudes de variation journalière sont souvent beaucoup plus faibles que celles des espèces gazeuses. Nous ne sommes pas à même de proposer une autre hypothèse de puits expliquant la décroissance des concentrations pour HCl, HNO₃ et NH₃ avant la mise en place de la couche d'inversion. On notera cependant que cette décroissance des concentrations s'accélère après 19h, une fois cette couche d'inversion mise en place, en accord avec l'hypothèse de processus de dépôt accru (entre autre par l'effet de condensation de vapeur d'eau sur le couvert végétal). Les phasages des minima nocturnes et des remontées de concentrations qui se produisent entre 5h et 9h sont légèrement différents selon les espèces, et nous ne sommes pas à même de proposer d'hypothèses expliquant ces observations. Une étude de sensibilité sur les vitesses de dépôt réalisée par modélisation 1D permettrait peut-être d'apporter des indications sur ce point.

Les figures IV- 13 et IV- 15 mettent en évidence des comportements différents entre les 3 espèces précédentes et les acides monocarboxyliques. Par rapport à ces premières espèces, les concentrations des espèces organiques augmentent plus tardivement le matin et atteignent leur maximum une ou deux heures après (et donc après les maxima de température et d'ensoleillement). Sans que l'on puisse en apporter des preuves irréfutables, ce comportement est en accord avec une production secondaire de ces espèces par des réactions d'oxydation de précurseurs gazeux issus d'émissions par la végétation [Quesada et al., 2001] plutôt qu'avec des émissions primaires directes [Gabriel et al., 1999]. Les taux d'émission de ces précurseurs seraient, eux, dépendant de la température et/ou de l'ensoleillement [Isidorov, 1999]. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe suivant. On pense généralement que cette production secondaire prend place en phase homogène, mais les réactions chimiques concernées ne sont pas encore totalement identifiées. On notera de plus que les concentrations des acides carboxyliques restent stables pendant la phase de décroissance observée pour les espèces inorganiques en fin d'après midi. Cette différence de comportement indique que le (les) puits agissant sur les espèces inorganiques n'est pas efficace (ne sont pas efficaces) pour les acides organiques, et/ou que la production des acides organiques continue, même dans des conditions de photolyse réduite. Finalement, cette décroissance des concentrations s'accélère, comme celles des autres gaz, après la mise en place de l'inversion, avec la même hypothèse de dépôt sec accru durant la nuit.

Dans cette partie, nous avons montré que certains des gaz mesurés présentaient des cycles diurnes marqués, et nous avons essayé de relier les caractéristiques de ces cycles avec des phénomènes tels que la dynamique atmosphérique ou la photochimie. Même si elles permettent déjà d'affiner les hypothèses proposées par d'autres auteurs, les conclusions que nous avons tirées au regard de ces données ne peuvent être que préliminaires et purement qualitatives. Il est ainsi important de noter que seul un exercice de modélisation nous permettrait de mieux appréhender et comprendre l'ensemble des paramètres intervenant lors de ces cycles diurnes. Dans la partie suivante, nous allons cependant nous intéresser plus spécifiquement à l'influence de la température sur les concentrations ainsi que, dans une moindre mesure, à l'influence de l'ensoleillement.

IV.3.4. Concentrations des gaz en fonction de la température et de l'ensoleillement

IV.3.4.1. Les acides carboxyliques

Comme nous l'avons introduit dans le paragraphe sur les sources (cf IV.2.1.), les acides carboxyliques peuvent être issus de précurseurs gazeux biogéniques [Quesada et al., 2001, et références incluses]. On pense généralement que l'isoprène (principalement émis par les feuillus, et dont le taux d'émission dépend de la température et de l'ensoleillement) et les terpènes (principalement émis par les résineux, et dont les taux d'émission ne dépendent que de la température) [Steinbrecher, 1997 ; Riba et Torres, 1997] sont parmi ces précurseurs [Bode et al., 1997 ; Isidorov et al., 1999]. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à la variabilité journalière des concentrations que nous essaierons de relier à la température.

La figure IV- 16 présente les concentrations moyennes journalières des acides formique et acétique ainsi que les températures moyennes journalières pour la saison d'été 1997. Cette figure montre qu'il existe bien une connexion entre ces variables. Ainsi, la corrélation entre les concentrations moyennes journalières de l'acide formique (par exemple) et la température moyenne est significative ($r^2 = 0.85$; $n = 22$, pour une régression linéaire). Ces corrélations sont moins significatives pour la saison d'été 1998, pour laquelle la gamme de température moyenne est moins étendue. On peut cependant dire que la température est un des facteurs principaux modulant les concentrations atmosphériques des acides carboxyliques, même si d'autres paramètres sont sans doute en jeu, comme les processus de dispersion par exemple. Nous allons, dans la suite de ce paragraphe, nous intéresser plus en détail aux émissions de COV en fonction de la température et de l'ensoleillement.

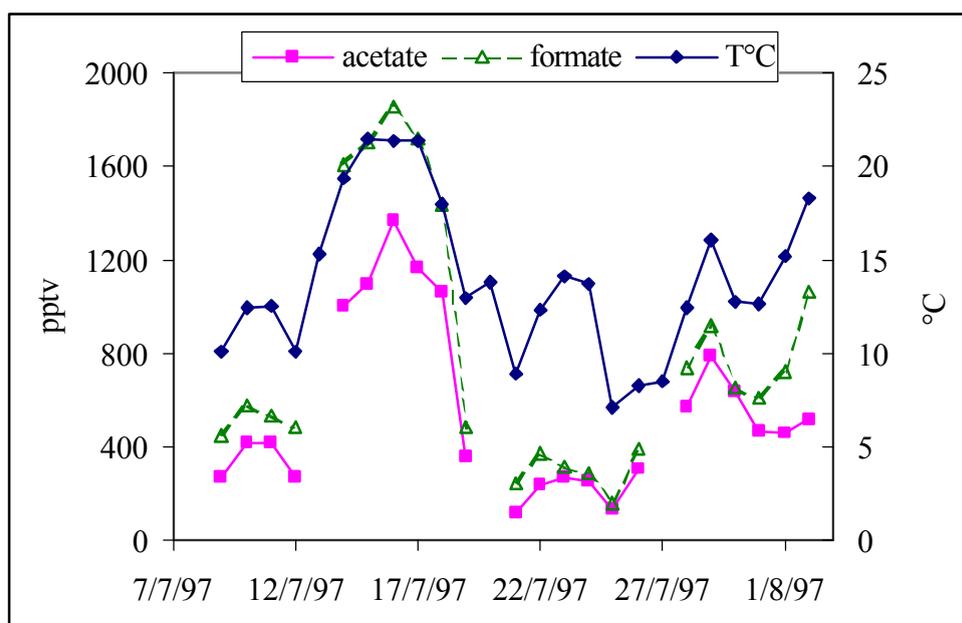


Figure IV- 16 : Moyennes journalières des concentrations des acides acétique et formique et de la température durant la campagne d'été 1997.

Des paramétrisations des flux d'émission de COV biogéniques sont proposées dans la littérature [Guenther *et al.*, 1993 ; 1995 ; Simon *et al.*, 2001]. Elles relient, pour une espèce végétale donnée, le flux d'émission au produit de la densité foliaire par un potentiel d'émission dans des conditions standard (303 K ; radiation photosynthétiquement active (PAR, entre 400 et 700 nm) de 1000 μmol de photons), les variations des conditions ambiantes étant prises en compte par le produit de deux facteurs correctifs C_L et C_T . C_L est le facteur correctif dû à l'ensoleillement, C_T étant celui dû aux variations de température foliaire. Même si nous ne disposons que des concentrations (et non pas des taux d'émissions), des températures atmosphériques (et non des températures foliaires) et du flux solaire total (et non pas du PAR), nous pouvons tenter de relier les concentrations maximales journalières des acides carboxyliques avec ces deux variables.

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, les concentrations en acides carboxyliques atteignent leur maximum en fin d'après-midi alors que les températures les plus chaudes et les ensoleillements maxima sont atteints en début d'après-midi. Afin de tenir compte de ce décalage, nous avons comparé les moyennes des concentrations gazeuses entre 17 et 21h avec les températures et l'ensoleillement moyens entre 12 et 16h. Au total, nous disposons de 19 points de mesure pour l'été 1997 et 24 points pour l'été suivant. La gamme de ces températures moyennes ainsi obtenues s'étend de 8.1 à 26.7 °C durant l'été 1997 et de 11.5 à 19.1°C durant l'été 1998. En faisant l'hypothèse que les espèces végétales contribuant aux émissions et que les densités foliaires sont constantes sur l'ensemble des périodes de

mesure, nous pouvons comparer l'évolution des concentrations gazeuses moyennes avec le produit des facteurs correctifs C_T et C_L calculés à partir des formules proposées par *Simon et al.* [2001]. Ces comparaisons sont présentées figure IV- 17 pour les acides formique et acétique, avec les écarts types associés aux mesures.

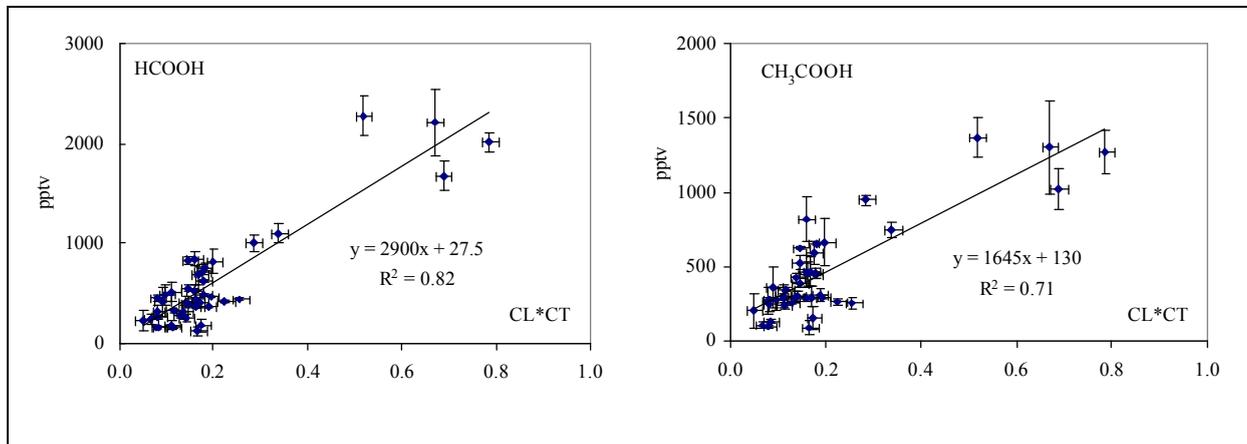


Figure IV- 17 : Concentrations des acides formique et acétique entre 17 et 21h en fonction des paramètres correctifs dus à la température et à l'ensoleillement entre 12 et 16h durant les deux campagnes d'été.

Ces figures mettent bien en avant des corrélations significatives pour ces deux espèces. La régression établie pour l'acide propionique est elle aussi significative ($r^2 = 0.47$). On retiendra cependant que, compte tenu des conditions atmosphériques rencontrées, les droites sont très dépendantes de 4 points de mesures obtenus lors de l'été 97 pour les plus fortes températures.

Finalement, si l'on ne considère qu'un facteur correctif dû à la température, en ignorant l'effet de l'ensoleillement, les coefficients de corrélation obtenus sont sensiblement plus faibles ($r^2 = 0.60$; 0.52 et 0.37 , respectivement pour les acides formique, acétique et propionique). En première approche, on peut supposer que ce résultat concorde avec la composition végétale locale, comportant à la fois des résineux et des feuillus.

On voit en définitive qu'un traitement des données disponibles prenant en compte les algorithmes d'émission standards ne permet pas d'améliorer franchement les corrélations entre les variations de conditions du milieu et celles des concentrations des acides monocarboxyliques, avec une dispersion restant élevée. Il serait nécessaire de considérer d'autres facteurs (réactivité chimique, dispersion atmosphérique) afin d'avancer dans la compréhension des facteurs régissant ces concentrations. Les corrélations étroites mises en avant avec la température, les interdépendances entre espèces chimiques, ainsi que les

caractéristiques des cycles journaliers détaillés au paragraphe précédent, soulignent cependant fortement le lien avec les émissions biogéniques locales en été, et autorisent l'hypothèse d'une formation secondaire de ces produits.

IV.3.4.2. Les autres espèces gazeuses

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que les concentrations de HONO et du dioxyde de soufre étaient principalement marquées par les émissions en provenance de la péninsule de Kola, et que ces espèces ne présentaient pas de cycle diurne significatif. De même, leurs variations de concentrations moyennes journalières ne dépendent pas de la température.

On peut faire la même observation pour l'ammoniac. Ce résultat est plutôt surprenant dans la mesure où les émissions biogéniques sont considérées comme une source importante pour cette espèce pour des sites « non pollués ». Des études antérieures ont montré une corrélation entre températures et concentrations [Langford *et al.*, 1992], qui sont reliées par la notion de « point de compensation ». Le point de compensation est l'état pour lequel l'émission d'ammoniac par une feuille est pleinement compensée par son absorption, c'est-à-dire l'état où le bilan d'ammoniac est nul autour de la feuille [Langford *et al.*, 1992]. Des études ont été menées sur le point de compensation de différentes espèces végétales [Van Hove *et al.*, 1987 ; 1989, Dabney et Bouldin, 1990]. Il en ressort qu'il dépend d'un très grand nombre de paramètres extérieurs comme la température, l'humidité relative, l'ensoleillement, l'espèce végétale considérée, la taille de la feuille considérée, le rapport de mélange atmosphérique de l'ammoniac, etc. L'influence de la température sur le point de compensation peut donc s'avérer relativement faible selon l'importance des autres paramètres qui peuvent intervenir. Ce manque de corrélation significative dans nos données est à rapprocher des observations présentées dans le paragraphe IV.3.3., où nous avons mentionné la fragilité des cycles diurnes des concentrations d'ammoniac, et donc leur dépendance à de multiples paramètres.

Dans ce même paragraphe IV.3.3., nous avons évoqué la probable influence de processus photolytiques sur les évolutions diurnes des concentrations de HCl et HNO₃. La figure IV- 18 présente les variations conjointes des concentrations moyennes journalières de ces deux acides et du flux solaire total moyen journalier sur l'ensemble de la saison d'été 1997. Cette figure semble confirmer cette hypothèse. En effet, si les liens entre l'ensoleillement et les concentrations de ces deux espèces ne semblent pas particulièrement marqués durant les 10 premiers jours de la campagne, les co-variations sont beaucoup plus

nettes par la suite, particulièrement pour HCl. Nous nous limiterons à cette observation, sachant que, là encore, de nombreux autres paramètres interviennent dans l'évolution des concentrations de ces deux espèces, dont l'importance respective ne saurait être évaluée sans une étude de modélisation. Toutefois, des études de terrain plus approfondies seraient nécessaires, en effectuant une spéciation plus précise des espèces chlorées présentes dans l'atmosphère.

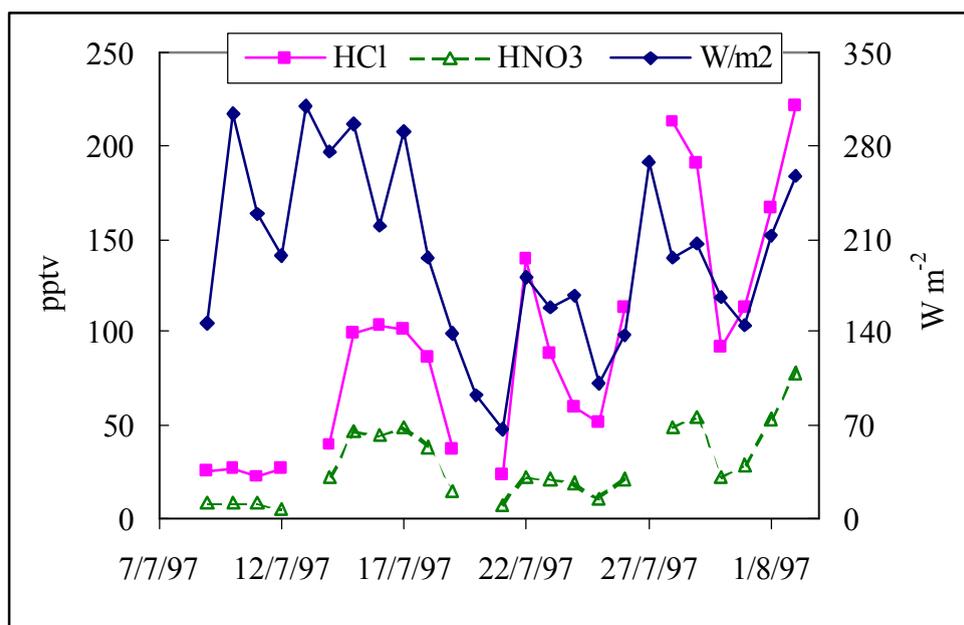


Figure IV- 18 : Moyennes journalières de l'ensoleillement et des concentrations en acide nitrique et chlorhydrique durant la campagne d'été 1997.

Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'étudier l'influence des espèces gazeuses sur les aérosols. Cet aspect a été abordé dans le cadre des différentes campagnes de terrain intensives (étés 97 et 98 et hiver 97-98). Les prélèvements des espèces en phase gazeuse étaient effectués par pas de temps de 2h et analysés par chromatographie ionique pour la détermination des acides formique, acétique, propionique, nitrique, chlorhydrique, du HONO et de l'ammoniac. Les concentrations en dioxyde de soufre étaient déduites de mesures par DOAS. Les autres espèces mesurées par chromatographie ionique (dont un certain nombre d'acides organiques) sont naturellement dans la phase particulaire.

Le cœur de ce chapitre abordait l'influence de la phase gazeuse sur la phase particulaire. Nous avons conclu que les acides monocarboxyliques et le HONO gazeux ne devaient pas avoir d'influence (en terme de masse) sur la phase aérosol tant les proportions de ces espèces dans la phase vapeur étaient importantes. Cette répartition est beaucoup moins tranchée pour les autres espèces (HCl, HNO₃, NH_x, SO_x) et peut quasiment varier d'un extrême à l'autre. Compte tenu de leurs distributions en taille dans la phase particulaire et de leurs concentrations totales respectives, l'impact de ces variations de répartition pour les acides nitrique et chlorhydrique sur les propriétés optiques des aérosols sera limité. Par contre, l'impact de ces évolutions de répartition pour les NH_x et surtout les SO_x sur les propriétés de diffusion de l'aérosol pourrait être important. En effet, le sulfate non marin et l'ammonium se situant principalement dans la fraction submicronique et leurs concentrations atmosphériques étant relativement élevées (surtout pour le nss- sulfate qui est l'espèce majoritaire au bilan de masse), ces variations sont susceptibles de moduler de manière importante les capacités diffusantes de l'aérosol. En différenciant les masses d'air atteignant le site, nous avons mis en évidence une conversion (par cycles de condensation / évaporation) plus importante (mais pas nécessairement plus efficace) du dioxyde de soufre en sulfate lorsque les masses d'air sont continentales. Nous n'avons pas considéré les composés organiques volatiles (COV) dans cette partie malgré leur impact probablement important sur la Matière Organique Particulaire (MOP) et ainsi sur les propriétés optiques de l'aérosol.

Dans une seconde section, nous avons réalisé une étude des conditions d'équilibres thermodynamiques entre les phases gazeuse et particulaire de certaines des espèces mesurées. Ce travail a permis de confronter un jeu de données de terrain limité avec un des modèles les plus performants actuellement, EQUISOLV II. Les résultats obtenus sont cohérents avec nos connaissances sur les échanges entre phases (équilibre pour les NH_x, état hors équilibre dans certaines conditions pour HCl et HNO₃, répartitions privilégiées sur certains modes pour les différentes espèces). Ce travail amène de plus de nombreux aspects novateurs, avec entre autre l'intégration dans le code du MSA et des acides monocarboxyliques.

Finalement, la qualité de la base de données pour les mesures des espèces gazeuses nous a permis de sortir un peu du contexte de la simple étude de son impact sur la phase particulaire. Particulièrement, nous avons pu mettre en évidence des cycles diurnes pour les espèces gazeuses étudiées, ce qui semble témoigner de l'influence très marquée de processus locaux. Les seules exceptions concernent HONO et SO₂ pour lesquels les variations de concentration sont très dépendantes du transport à longue distance et notamment des émissions anthropogéniques de la péninsule de Kola. Les cycles diurnes des acides

carboxyliques sont similaires entre eux, mais sensiblement différents de ceux des autres espèces. Nous avons montré que d'autres facteurs que les variations de hauteur de couche limite entrent en jeu dans la modulation de ces cycles. Ainsi, il semble que les variations de concentrations de ces acides carboxyliques soient à relier principalement à celles de la température et de l'ensoleillement, rappelant ainsi les lois d'émission de l'isoprène. Cette constatation est l'un des éléments mis en avant permettant de penser qu'en été, la principale source des acides carboxyliques est biogénique à Sevetijärvi. Nous avons émis l'hypothèse que ces cycles pour HCl et HNO₃ étaient très influencés par des processus photolytiques. Si une telle source se trouve avérée pour HCl, il conviendra d'évaluer en détail l'impact de la production de radicaux Cl[•]. Ce point, ainsi que l'étude de l'ensemble des facteurs mis en jeu dans ces cycles diurnes ne pourra être abordé en détail qu'au travers d'une étude de modélisation.

Les chapitres précédents nous ont permis d'effectuer un bilan de masse assez précis de l'aérosol en prenant en compte la matière carbonée et de tracer des profils chimiques et physico-chimiques (chimie en fonction de la granulométrie) types selon la masse d'air ou la saison. Dans ce chapitre, nous avons tenté d'évaluer les processus régissant les échanges entre la phase gazeuse et la phase particulaire afin de connaître l'impact possible de la première sur la chimie et les distributions en taille des aérosols. Cette connaissance des facteurs de variation nous permet d'étudier plus en détail dans le chapitre suivant les propriétés optiques des aérosols et certains paramètres importants dans le forçage radiatif des aérosols.

Chapitre V :

Propriétés optiques des aérosols :

liens avec les caractéristiques

physiques et chimiques

Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons mis en avant la spécificité du bassin arctique et de l'Arctique européen en particulier, pour ce qui est des concentrations des différentes espèces chimiques et de leurs cycles saisonniers, ainsi que pour les caractéristiques granulométriques des aérosols. Nous avons ainsi orienté nos recherches afin de tenter de dégager des connaissances sur les paramètres physico-chimiques influençant le forçage radiatif direct par les aérosols, qui doivent être contraints pour une modélisation fiable à l'échelle régionale. Nous avons pu décrire :

- 1- Les variations de contribution des composantes majeures de l'aérosol (chapitre II),
- 2- La variabilité des distributions en taille des espèces ioniques, en particulier celles du sulfate et de l'ammonium (chapitre III), avec quelques indications sur la variabilité de celle du carbone suie,
- 3- Quelques aspects des types de mélanges (traités en partie dans le chapitre III),
- 4- L'influence des changements d'humidité sur les propriétés physiques (chapitre III).

Dans ce chapitre nous allons maintenant considérer certaines des propriétés optiques des aérosols qui doivent aussi être paramétrées pour les conditions spécifiques de l'Arctique, et évaluer comment elles sont modulées par les caractéristiques physiques et chimiques. Ainsi, dans une première partie, nous introduirons les paramètres importants pour les propriétés optiques des aérosols, puis nous détaillerons les types de mesures et les appareils utilisés lors du programme. Dans un second temps, nous replacerons les mesures effectuées sur deux ans dans le contexte de précédents résultats obtenus au sein de l'Arctique et dans l'hémisphère Nord. Les mesures d'épaisseur optique (décrivant les propriétés de colonne) seront abordées dans cette section. Dans une troisième partie, nous verrons les relations entre les propriétés physiques et optiques d'une part et les propriétés chimiques et optiques d'autre part. Nous calculerons aussi les contributions de chacune des composantes majoritaires à la diffusion totale. Ces résultats seront discutés par rapport aux valeurs existant dans la littérature. Enfin, dans une quatrième partie, nous évaluerons l'évolution de ces paramétrisations selon le type de masse d'air ou la saison, comme nous l'avons effectué lors des précédents chapitres pour les propriétés chimiques (chapitre II) ou physico-chimiques (chapitre III).

V.1. Définitions de paramètres et mesures de terrain

V.1.1. Définitions des paramètres utilisés dans la suite de ce chapitre

V.1.1.1. Paramètres locaux

Ils dépendent de la concentration atmosphérique des aérosols, de leurs caractéristiques physico-chimiques et de la longueur d'onde considérée, et sont définis pour l'air échantillonné (basse couche atmosphérique). Tous ces paramètres sont définis et discutés dans *Seinfeld et Pandis* [1998] et *d'Almeida et al.* [1991].

- $\sigma_{sp,\lambda}$ et $\sigma_{bsp,\lambda}$ sont respectivement les mesures de diffusion totale et de diffusion arrière (en m^{-1}) à la longueur d'onde λ (on utilisera la notation $10^{-6} m^{-1} = Mm^{-1}$),
- $\sigma_{ap,\lambda}$ est la mesure d'absorption en (m^{-1}) à la longueur d'onde λ ,
- E_{λ} , l'extinction, est la somme de la diffusion totale et de l'absorption (en m^{-1}).

La diffusion totale, la diffusion arrière et l'absorption sont mesurées (voir partie V.1.2. et V.1.3.). L'extinction est calculée à partir des données d'absorption et de diffusion totale. Les paramètres définis dans la suite de ce paragraphe sont calculés à partir de ces mesures.

- $\alpha_{i,\lambda}$ et $\eta_{i,\lambda}$ sont respectivement le coefficient de diffusion massique et le coefficient d'absorption massique (en $m^2 g^{-1}$) pour l'espèce chimique i à la longueur d'onde λ . Le coefficient de diffusion massique d'une espèce i ($\alpha_{i,\lambda}$) est défini comme :

$$\sigma_{sp,\lambda} = \sum_i \alpha_{i,\lambda} * [i]$$

où $[i]$ est la concentration atmosphérique de l'espèce i en $g m^{-3}$. Le même coefficient est calculé pour l'absorption ($\eta_{i,\lambda}$) et ne concernera que le carbone suie qui est l'espèce de loin la plus absorbante au sein de l'aérosol pour nos mesures (compte tenu des concentrations chimiques et des distributions en taille décrites dans les chapitres II et III).

Ces paramètres ne sont pas des propriétés intrinsèques de l'espèce chimique considérée, mais varient entre autre en fonction de sa répartition granulométrique, de l'humidité relative (influençant la distribution en taille et l'indice de réfraction), et du type de mélange auquel elle participe au sein de l'aérosol (pouvant aussi faire varier l'indice de réfraction). Le coefficient de diffusion massique pour le carbone organique est de plus très variable en fonction de la composition réelle de cette fraction et dépend entre autre de l'état

d'oxydation des différentes espèces chimiques qui la composent. On notera d'autre part que la définition des α ci-dessus implique la notion d'additivité, ce qui ne semble strictement valable que dans le cas de mélanges externes des différentes composantes concernées. Dans le cas de mélanges internes ou pour des états intermédiaires (ce qui est très probablement majoritairement le cas pour notre site), la variation des α individuels (en fonction des changements d'indice de réfraction, des fonctions de grossissement avec l'humidité relative, etc.) conduit à des $\sigma_{sp,\lambda}$ différents pour une même composition chimique globale [Malm et Kreidenweis, 1997]. Le coefficient d'absorption massique est cependant beaucoup plus sensible que les coefficients de diffusion massique au type de mélange (interne ou externe) de la composante carbone suie avec les autres espèces chimiques [Malm et Kreidenweis, 1997 ; Jacobson, 2001].

- b_λ , la fraction de diffusion arrière, sans unité (longueur d'onde λ), est définie comme :

$$b_\lambda = \sigma_{bsp,\lambda} / \sigma_{sp,\lambda}$$

Elle constitue une « proxy » simple pour la fonction de phase (donnant la distribution angulaire des fractions diffusées normalisées) et le facteur d'asymétrie (donnant une métrique de l'angle de diffusion privilégié). La fraction de diffusion arrière est généralement faible, et augmente pour des particules de diamètre inférieur à 0.15 μm .

- ω_λ est l'albédo de diffusion simple (sans unité). C'est un facteur important pour l'estimation de l'impact radiatif des aérosols. Il représente la proportion de diffusion par rapport à l'extinction à une longueur d'onde donnée et est donc défini comme :

$$\omega_\lambda = \sigma_{sp,\lambda} / (\sigma_{sp,\lambda} + \sigma_{ap,\lambda})$$

Il existe une valeur critique de ω_λ pour laquelle le forçage radiatif dû aux couches d'aérosols provoque soit un réchauffement soit un refroidissement, qui dépend très fortement de l'albédo de surface, de la fraction isotrope de diffusion vers le haut (upscattered fraction, différente de b_λ) [Seinfeld and Pandis, 1998], et dans une moindre mesure de la répartition des couches d'aérosols en altitude [Hansen et al., 1997]. On peut estimer cette valeur critique (ω_{crit}) selon la formule proposée par Seinfeld et Pandis [1998] :

$$\omega_{crit} = \frac{2R_s}{(2R_s + \beta(1 - R_s)^2)}$$

où β est la fraction isotrope de diffusion vers le haut et R_s l'albédo de surface. Avec des choix relativement conservateurs sur β ($\beta = 0.3$ [Seinfeld et Pandis, 1998 ; et brève discussion sur β dans la partie V.2.5.]) et sur R_s ($R_s = 0.6$ pour un terrain forestier couvert de neige), la valeur de l'albédo de diffusion simple critique est de l'ordre de 0.962. Le même calcul pour un terrain dégagé ($R_s = 0.2$) conduit à une valeur de ω_{crit} beaucoup plus faible ($\omega_{\text{crit}} = 0.676$). Nous verrons (section V.2.3.) que, compte tenu des albédos de surface élevés aux hautes latitudes (quand le sol est couvert de neige), la position de ω par rapport à cette valeur critique dépend très fortement de faibles variations des concentrations en carbone suie.

- $\Gamma_{\lambda_1, \lambda_2}$, l'exposant d'Angstrom (sans unité) entre deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 , est défini comme :

$$\Gamma_{\lambda_1, \lambda_2} = -[\text{Log}(E_{\lambda_1} / E_{\lambda_2})] / [\text{Log}(\lambda_1 / \lambda_2)]$$

Les variations de l'exposant d'Angstrom sont discutées par Bodhaine et DeLuisi [1985] et Seinfeld et Pandis [1998]. Il permet d'approximer la dépendance du coefficient de diffusion (pour des particules non absorbantes) en fonction de la longueur d'onde par la relation $\sigma_{\text{sp}} = \lambda^{-\Gamma}$. De plus, un exposant d'Angstrom grand indique une distribution en taille principalement située dans les petites particules et vice-versa, un exposant d'Angstrom plus faible indique une distribution en taille située dans les particules de tailles plus importantes.

V.1.1.2. Paramètre de colonne

- τ_λ est l'épaisseur optique. Elle représente l'intégrale de l'extinction avec l'altitude et est définie comme :

$$\tau_\lambda = \int_{z_1}^{z_2} E(z, \lambda) dz$$

où E est le coefficient d'extinction, z est l'altitude. z_1 et z_2 sont deux altitudes entre lesquelles on veut connaître l'épaisseur optique ($z_1 = 0$ et z_2 tend vers l'infini pour l'ensemble de la colonne atmosphérique), λ est la longueur d'onde.

V.1.2. Diffusion et diffusion arrière

Les mesures de diffusion ($\sigma_{\text{sp}, \lambda}$) et diffusion arrière ($\sigma_{\text{bsp}, \lambda}$) (m^{-1}) ont été effectuées à l'aide d'un néphélomètre (TSI 3563) 3 longueurs d'ondes ($\lambda = 450, 550$ et 700 nm).

L'instrumentation est décrite en détail par *Bodhaine et al.* [1991] et *Anderson et al.* [1996]. Les mesures sont corrigées de la diffusion de Rayleigh et de la diffusion causée par les variations de concentrations de gaz tels que O₃ et H₂O_v. L'appareil était chauffé afin d'effectuer les mesures pour un aérosol sec. Des contrôles de l'humidité relative de mesure ont été effectués par *Virkkula et al.* [1995] durant 6 mois en 1995 (nos mesures ayant été faites dans les mêmes conditions). Ces auteurs ont constaté que l'humidité ne dépassait pas 45 % en moyenne horaire, le minimum se situant à 7 % et la moyenne sur les 7 mois étant de 18 ± 8 %.

Le pas de temps d'échantillonnage du néphélomètre était fixé à 10 minutes. Les mesures ont été maintenues sur les deux ans du programme. Cependant, elles ont souffert de nombreuses et parfois très longues interruptions (Août à Décembre 1997 ; Février à Avril 1998 ; Juillet 1998 ; Octobre - Novembre 1998 et Février 1999) à cause de diverses pannes. En conséquence, les cycles saisonniers ne seront pas étudiés en détail dans ce manuscrit.

Cet appareil ne mesure la diffusion totale que pour des angles entre 7° et 170°. Les mesures présentées dans ce manuscrit ne sont pas corrigées pour la troncature des angles de mesures (vers l'avant, 7° à 90° ; vers l'arrière, 90° à 170°). On estime que cette correction est généralement très faible pour les coefficients de diffusion arrière. Elle est sans doute minime dans notre cas pour la diffusion vers l'avant (< 10 %), avec une faible proportion de particules supermicroniques.

V.1.3. Absorption

L'absorption a été déterminée à partir des prélèvements sur filtres quartz utilisés pour les mesures des concentrations de l'aérosol carboné (BC et OC) par pas de temps de 4 jours. Avant l'analyse de ces filtres, une section de 18 mm de diamètre est découpée et l'atténuation (ATTN) de l'échantillon est mesurée en utilisant un aethalomètre (AE-8, Magee Scientific). L'aethalomètre détermine l'atténuation de la transmission provoquée par l'échantillon à une longueur d'onde de 880 nm. Après la détermination de la masse de carbone suie déposée sur le filtre par analyse thermique (cf annexe 1), on peut calculer le coefficient d'atténuation massique (σ_{ATTN}) en utilisant l'équation :

$$\sigma_{\text{ATTN}} = (S * \text{ATTN}) / \text{BC} \quad \text{m}^2 \text{g}^{-1}$$

où S est la surface du filtre (0.95 cm²), ATTN est l'atténuation mesurée et BC est la masse de carbone suie accumulée sur le filtre [*Ruellan, 2000*]. Ce coefficient est différent du coefficient d'absorption massique de l'aérosol carboné dans atmosphère ($\eta_{i, \lambda}$) en raison d'artefacts liés

au dépôt des particules sur le filtre. Ces mesures permettent finalement de déterminer les valeurs de l'absorption (σ_{ap}) calculées de la manière suivante :

$$\sigma_{ap} = [BC] * \sigma_{ATTN} / 1.9 \quad m^{-1}$$

où [BC] est la concentration atmosphérique en carbone suie (en $g\ m^{-3}$, mesurée par la méthode thermique) et 1.9 est un facteur correctif [Bodhaine, 1995] prenant en compte les artéfacts liés à la mesure sur filtre. La mesure d'absorption ainsi obtenue est donc déterminée à 880 nm, mais on peut considérer que sa dépendance spectrale est faible [Ruellan, 2000 ; http://www.mageesci.com/Exemples/Spectrum_Ambient.html]. Ces données d'absorption ont donc été obtenues sur des pas de temps de 4 jours sur les deux années du programme, avec un total de 138 mesures pour les 174 filtres échantillonnés.

Des suivis plus fins ont été maintenus sur le terrain durant les deux années du programme avec un autre aethalomètre (AE-10 Magee Scientific). Les pas de temps des mesures étaient de trente minutes environ et les changements de filtre ont été synchronisés avec ceux des filtres totaux. Les mesures d'absorption, les σ_{ATTN} et les σ_{ap} obtenus avec cette série ne seront pas discutés ici (courte discussion dans l'article 5, annexe 2). Un exemple des séries de mesures est proposé au chapitre III.

V.1.4. Epaisseurs optiques

Des mesures d'épaisseur optique ont été réalisées avec un photomètre solaire CIMEL manuel (prêt de Claude Devaux, LOA, Lille), à 4 longueurs d'onde ($\lambda = 440, 670, 870$ et $1020\ nm$). Une particularité évidente de l'utilisation du photomètre est qu'il ne produit des résultats tangibles que de jour et lorsque le ciel est clair. Ces mesures n'ont été mises en œuvre que lors de la saison d'été 1998, sur des pas de temps aléatoires selon la couverture nuageuse. Une série de 128 mesures a été obtenue entre le 11 Juillet et le 6 Août. Elles ont été réalisées à toutes heures de la journée par le personnel présent à la station, pour des élévations du soleil au-dessus de l'horizon supérieures à 15° . On notera que les données présentées correspondent à des données brutes non corrigées des effets d'extinction par les gaz atmosphériques, contrairement à celles obtenues avec le néphélomètre.

Dans le paragraphe suivant, nous allons tout d'abord présenter les valeurs moyennes obtenues sur les deux années du programme pour les coefficients cités ci-dessus. Nous comparerons ensuite nos résultats avec ceux d'études antérieures aux moyennes ou hautes latitudes. Dans la suite du chapitre, nous utiliserons toujours, sauf spécification contraire, des

moyennes sur 4 jours, sur les mêmes pas de temps que ceux des filtres utilisés pour le prélèvement de la matière carbonée.

V.2. Moyennes des mesures effectuées sur deux ans

V.2.1. Diffusion et absorption

Le tableau V- 1 regroupe les principales statistiques moyennées sur les deux années pour la diffusion et la diffusion arrière à 450, 550 et 700 nm ainsi que pour l'absorption.

Paramètres	$\sigma_{sp,450}$	$\sigma_{sp,550}$	$\sigma_{sp,700}$	$\sigma_{bsp,450}$	$\sigma_{bsp,550}$	$\sigma_{bsp,700}$	σ_{ap}
Moyenne	19.6	14.5	9.6	1.97	1.59	1.31	1.37
Cov %	60	59	57	52	53	53	88
25% quartile	10.6	7.8	5.6	1.10	0.91	0.78	0.46
Médiane	16.5	11.7	7.6	1.67	1.39	1.10	0.99
75% quartile	25.9	19.5	12.9	2.60	2.08	1.73	2.00
Min	3.9	3.2	2.7	0.54	0.43	0.37	0.04
Max	54.6	40.3	26.0	4.91	3.99	3.34	7.00
Max/Min	14.0	12.6	9.6	9.1	9.3	9.0	175
N	85	85	85	84	84	84	138

Tableau V- 1 : Moyennes sur les deux années des coefficients de diffusion et diffusion arrière (en Mm^{-1}) à 450, 550 et 700 nm ainsi que du coefficient d'absorption supposé constant sur tout le spectre. Cov est le coefficient de variation, déjà défini dans ce manuscrit. N est le nombre « d'échantillons » qui correspond au nombre de fois où l'on a pu calculer les moyennes sur les mêmes pas de temps que les filtres carbone (qui sont au nombre de 174).

On retiendra tout d'abord des caractéristiques classiques pour ce genre de données (absorption et diffusion arrière plus faibles que la diffusion, diffusion et diffusion arrière décroissantes avec l'augmentation de la longueur d'onde). On note ensuite que la gamme des valeurs de diffusion et diffusion arrière est moins étendue que celle des valeurs d'absorption. En effet, il existe deux ordres de grandeur entre les extrema pour σ_{ap} alors qu'il y a tout au plus un ordre de grandeur pour les mesures de diffusion et diffusion arrière sur l'ensemble du spectre visible. On peut donc s'attendre à des variations importantes de l'albédo de diffusion simple. Finalement, l'ensemble de ces paramètres, et particulièrement les valeurs d'absorption, est influencé par un certain nombre de valeurs élevées, avec des médianes

significativement plus faibles que les valeurs moyennes. Les répartitions ne sont donc pas gaussiennes. Cependant, les cov relativement peu élevés traduisent des distributions relativement homogènes, sont doute en raison de la durée des pas de temps utilisés (4 jours).

V.2.2. Comparaisons avec des études antérieures

Nous pouvons comparer nos mesures avec des résultats présentés dans la littérature afin de (1) replacer notre étude dans un cadre plus général au sein de l'Arctique et de l'hémisphère nord, comme nous l'avons déjà fait pour les concentrations moyennes et les cycles saisonniers, (2) comparer les valeurs mesurées avec des valeurs prises en entrées de modèle ou obtenues en sorties de modèle. Cette comparaison permettra d'évaluer les spécificités de la zone arctique (ou de l'Arctique européen) vis-à-vis du forçage radiatif par les aérosols. La comparaison avec des valeurs prises en entrées de modèles sera faite ultérieurement dans ce chapitre, essentiellement pour les coefficients de diffusion et d'absorption massique.

On retiendra tout d'abord que nos valeurs moyennes de diffusion et diffusion arrière sont dans la gamme de celles discutées précédemment pour le même site par *Virkkula et Hillamo* [1995] et *Virkkula et al.* [1997] sur une durée de 6 mois en 1995 (Janvier - Juillet).

La charge atmosphérique en aérosol étant, en règle générale, plus importante aux moyennes latitudes qu'aux hautes latitudes, on s'attend à ce que les mesures de diffusion et d'absorption suivent la même tendance. C'est en effet le cas, et l'on peut citer quelques-unes de ces études pour des milieux urbains. Ainsi, *Groblicki et al.* [1981] présentent des valeurs moyennes de diffusion de 92 Mm^{-1} à 550 nm pour la zone urbaine de Denver (USA), soit environ un facteur 6 au-dessus de notre valeur moyenne. On peut également noter que la valeur maximale sur deux années d'échantillonnages à Sevetijärvi n'est encore que la moitié de la moyenne obtenue à Denver en hiver. L'absorption moyenne mesurée lors de cette étude en zone urbaine (à 550 nm, *Groblicki et al.* [1981]) est de 66 Mm^{-1} soit environ, un à deux ordres de grandeur de différence avec celle obtenue à Sevetijärvi. Les mêmes conclusions peuvent être tirées si l'on compare les mesures obtenues à Sevetijärvi avec d'autres études : sites plus ruraux aux Etats-Unis [*Waggoner et al.*, 1981 ; *Huffman*, 1996a, b], sites fortement anthropisés en Chine [*Bergin et al.*, 2001], sites urbains côtiers en Inde [*Alfaro et al.*, 2001], côte atlantique des USA (campagne TARFOX) [*Hegg et al.*, 1997], sites en Europe continentale [*Mészáros et al.*, 1998].

Les différences sont par contre moins grandes si l'on considère des environnements marins. Ainsi, lors d'une croisière dans l'Océan Pacifique, *Quinn et al.* [1995] ont mis en

évidence des valeurs de diffusion et de diffusion arrière à 550 nm dans la même gamme de valeur qu'à Sevetijärvi. Par contre, les maxima relevés à Sevetijärvi sont largement supérieurs (d'un facteur 2 environ) à ceux relevés lors de cette croisière, mettant en avant l'influence des émissions anthropogéniques sur le site finlandais. *McGovern et al.* [1999] ont relevé des valeurs tout à fait similaires à celles mesurées à Sevetijärvi pour des masses d'air non perturbées par les émissions anthropogéniques, lors d'une croisière dans l'Atlantique subtropical. *Bodhaine et DeLuisi* [1985] présentent aussi des valeurs similaires aux nôtres pour un site marin, dans l'archipel des Samoa, au cœur de l'Océan Pacifique. *Hoppel et al.* [1990] ont obtenu des mesures de diffusion de l'ordre de 60 Mm^{-1} à 550 nm lors d'une croisière entre l'Europe et la côte Est des Etats-Unis, ce qui correspond *grosso modo* à la gamme haute des valeurs mises en avant à Sevetijärvi. On peut finalement citer l'étude réalisée par *Carrico et al.* [2000] à Sagres (site côtier au Portugal) lors de la campagne ACE-2, pour laquelle les valeurs moyennes de diffusion à 550 nm s'établissent à 19.4 et 75.1 Mm^{-1} et les valeurs d'absorption à 1.5 et 4.6 Mm^{-1} pour les épisodes respectivement hors et pendant l'influence des émissions continentales européennes. On conclut ainsi que nos conditions moyennes sont tout à fait comparables aux conditions de « bruit de fond » des zones marines, mais que les mesures à Sevetijärvi sont parfois nettement influencées par des émissions anthropogéniques.

Nous pouvons finalement comparer nos valeurs à celles publiées pour d'autres sites arctiques. Des mesures de propriétés optiques ont été effectuées en Alaska et à Ny Alesund. A Barrow (Alaska), *Bodhaine* [1989, 1995], *Bodhaine et Dutton* [1993], et *Polissar et al.* [1999] ont obtenu des valeurs moyennes de diffusion à 550 nm dans une gamme de moyennes géométriques mensuelles variant de 2 à 20 Mm^{-1} , avec une très forte variabilité saisonnière liée à celle de l'« Arctic Haze ». *Hegg et al.* [1996] présentent quelques valeurs de mesures optiques obtenues lors de campagnes aéroportées en été dans la région de Barrow. Les mesures de diffusion (à 550 nm) se situent dans une gamme de 0.1 à 4 Mm^{-1} . Toutes ces valeurs sont donc proches de la gamme observée à Sevetijärvi avec cependant, semble-t-il, des valeurs plus basses en été en Alaska. Ces mêmes études présentent des valeurs d'absorption (moyennes mensuelles au sol) se situant entre 0.07 et 2 Mm^{-1} avec également une très grande modulation due à l'« Arctic Haze ». On voit ici encore que la gamme de valeurs est relativement comparable entre les sites arctiques. Cependant, les valeurs maximales d'absorption (sur des périodes de deux jours) relevées pendant les périodes d'Arctic Haze à Barrow ne sont que de l'ordre de 3 Mm^{-1} , deux fois plus faibles que lors de nos épisodes maximaux.

Pour le site de Zeppelin (Svalbard) qui est le site arctique plus proche de Sevetijärvi géographiquement pour lequel des mesures sont disponibles, les valeurs de diffusion sont 3 fois plus faibles (5 Mm^{-1}) qu'en Laponie finlandaise [Heintzenberg et Leck, 1994 ; Beine et al., 1996]. Cette observation est en accord avec les différences de concentration des espèces chimiques déjà discutées dans le chapitre II. De même, les valeurs d'absorption sont un ordre de grandeur en dessous de celles mesurées à Sevetijärvi, mais l'étude ne propose que des suivis en fin de printemps et en été [Heintzenberg, 1982], avec des concentrations en espèces d'origine anthropogénique significativement plus faibles qu'en hiver (article 1, chapitre II).

Les mesures de diffusion à Sevetijärvi confortent donc les mesures des concentrations chimiques, avec des valeurs en première approche (compte tenu du faible nombre d'études disponibles) légèrement plus fortes en moyenne que sur d'autres zones du bassin Arctique.

V.2.3. Paramètres secondaires

Pour la suite de la présentation de nos résultats, nous n'allons plus considérer les différentes longueurs d'onde mais nous allons systématiquement nous placer à 550 nm (comme la plupart des études publiées).

Le tableau V- 2 présente les statistiques établies pour l'extinction, l'albédo de diffusion simple, la fraction de diffusion arrière, et l'exposant d'Angstrom entre 450 et 550 nm. Les valeurs d'épaisseurs optiques n'ayant pas été mesurées de manière continue, elles seront discutées dans la suite de ce chapitre.

Nous ne rediscuterons pas ici des valeurs d'extinction, ayant déjà détaillé les variations individuelles de la diffusion et de l'absorption. La valeur moyenne de l'albédo de diffusion simple obtenue est légèrement plus élevée que celle précédemment mesurée à Sevetijärvi par Virkkula et al. [1997] lors des 6 premiers mois de l'année 1995 ($\omega = 0.91$). Cependant, si nous ne prenons en compte que la période Janvier – Juillet 1998 pour nos mesures ($\omega = 0.925$), les résultats des deux études sont plus cohérents. Cette diminution de la moyenne dénote ainsi une influence plus importante des particules absorbantes due à la stagnation d'espèces d'origine anthropogénique durant la période hiver - printemps (cf ci-dessous).

Paramètres	ω	b	$\Gamma_{450,550}$	E
Unité	sans	sans	sans	Mm ⁻¹
Moyenne	0.936	0.125	1.48	17.0
Cov %	4.4	13.5	20	9.6
25% quartile	0.918	0.114	1.35	9.7
Médiane	0.946	0.125	1.52	16.6
75% quartile	0.969	0.136	1.65	21.9
Min	0.805	0.093	0.44	4.1
Max	0.992	0.163	2.01	44.2
Max/Min	1.23	1.75	4.6	11
N	71	84	85	72

Tableau V- 2 : Moyennes et principales statistiques sur les 2 années de l'albédo de diffusion simple (ω), de la fraction de diffusion arrière (b), de l'exposant d'Angstrom ($\Gamma_{450,550}$) et de l'extinction (E) à 550 nm. Cov est le coefficient de variation déjà défini dans ce manuscrit. N est le nombre « d'échantillons » i.e. le nombre de fois où l'on a pu calculer la moyenne sur les mêmes pas de temps que les filtres utilisés pour les prélèvements de matière carbonée.

Les valeurs de ω pour le site finlandais sont inférieures à la moyenne annuelle obtenue par *Bodhaine* [1995] à Barrow ($\omega = 0.958$). Les mesures aéroportées présentées par *Hegg et al.* [1996] dans la région de Barrow pour le mois de Juin 1995 montrent une gamme assez dispersée, avec des valeurs s'étalant de 0.88 à 0.96. Les valeurs obtenues à Zeppelin durant le printemps et à la fin de l'été sont par contre très proches des nôtres ($\omega = 0.936$ en moyenne) [*Heintzenberg*, 1982].

L'albédo de diffusion simple ne varie pas dans une gamme très étendue à Sevetijärvi, comme en attestent le coefficient de variation plutôt faible et les valeurs de quartiles assez proches. Cependant, dans la mesure où cette valeur moyenne est très légèrement inférieure à la valeur de ω_{crit} estimé au paragraphe V.1.1.1., cette relativement faible dispersion recouvre un nombre très significatif de périodes de mesures pour lesquelles l'aérosol produit potentiellement un forçage direct positif (effet de réchauffement).

La figure V- 1 présente les moyennes arithmétiques saisonnières de ω et leurs écarts types. On note, tout comme pour le site de Barrow [*Bodhaine*, 1995], des variations marquées selon les saisons, avec des valeurs significativement plus faibles à l'automne, au printemps, et surtout en hiver, en liaison avec le cycle saisonnier décrit pour le carbone suie (cf chapitre II). Compte tenu de la durée de l'enneigement observée sur le site (cf chapitre I), les valeurs

d'albédo de diffusion simple sont très souvent en dessous de la valeur critique estimée (de façon conservatrice) dans la section V.1.1.1., et peuvent donc conduire à un effet de réchauffement durant ces périodes. A l'inverse, avec des valeurs de ω plus élevées, et surtout un enneigement nul en été, l'aérosol produira essentiellement un effet de refroidissement à cette saison. Ces variations saisonnières de ω sont à l'opposé de celles proposées par *d'Almeida et al.* [1991] résultant de leur modèle d'aérosol Arctique.

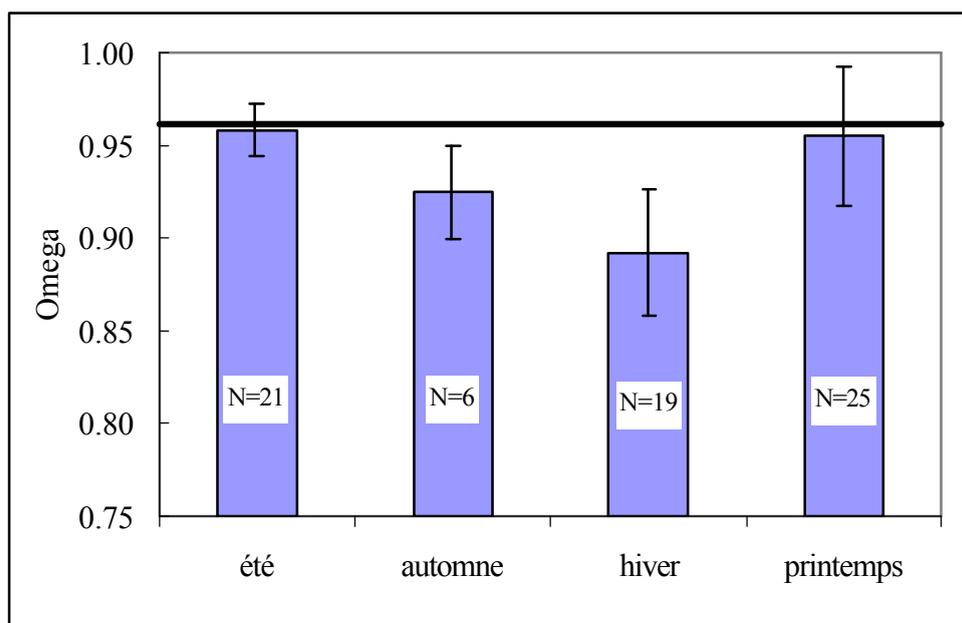


Figure V- 1 : Moyennes et écarts types arithmétiques des ω saisonniers. La valeur critique (périodes durant lesquelles le terrain est enneigé) à 0.96 a été portée. N est le nombre d'échantillons pris en compte dans le calcul pour chaque saison.

Comme pour l'albédo de diffusion simple, la fraction de diffusion arrière ne varie pas dans de grandes proportions, témoignant de distributions en taille en moyenne peu variables (cf tableau V- 2). On retiendra que ces valeurs peuvent changer dans des proportions beaucoup plus grandes sur des durées plus courtes, par exemple dans le cas d'épisodes en provenance de Kola, en accord avec les changements de distribution en taille intéressant les modes d'Aitken et de condensation (cf chapitre III). Nos valeurs moyennes sont tout à fait en accord avec celles publiées par *Virkkula et al.* [1997] pour le même site durant le début de l'année 1995. Elles se situent par exemple dans la gamme de celles mises en avant au Brésil pour des sites non soumis à l'impact des feux de biomasse [*Reid et al.*, 1998], ou encore dans la gamme des mesures obtenues par *Carrico et al.* [2000] durant ACE-2. Par contre, toujours dans l'étude de *Reid et al.* [1998], la fraction de diffusion arrière croît à 0.18 lorsque le site est sous l'influence des combustions de végétation.

Comme pour ω , nous remarquons que la valeur moyenne de l'exposant d'Angstrom est plus élevé (1.80) dans l'étude de *Virkkula et al.* [1997] que dans la nôtre, soulignant l'influence des particules fines sur les propriétés optiques durant l'hiver et le printemps. La valeur moyenne de l'exposant d'Angstrom est plus élevée à Sevetijärvi qu'à Barrow [*Bodhaine, 1995*] ($\Gamma_{450,550} = 0.58$ en Mars 89, par exemple), ce qui indique un impact plus important des particules fines pour le site finlandais. En site marin, *Hoppel et al.* [1990] ont trouvé un exposant d'Angstrom de l'ordre de 1, soulignant par contre une influence plus importante des grosses particules d'origine marine. Pour un site brésilien soumis aux émissions de feux de biomasse, $\Gamma_{450,550}$ est bien plus élevé (2.2) et démontre l'influence des petites particules de suie [*Reid et al., 1998*]. Cette influence est aussi visible sur l'albédo de diffusion simple qui privilégie fortement l'absorption durant ces occasions ($\omega = 0.79$).

V.2.4. Epaisseurs optiques

Le tableau V- 3 présente les principales statistiques concernant les données d'épaisseur optique obtenues durant la saison d'été 1998, pour deux longueurs d'onde : 440 et 670 nm.

	Moy	Cov %	25%	50%	75%	Min	Max	Max/Min	N
τ_{440}	0.12	58	0.07	0.10	0.15	0.01	0.35	27	128
τ_{670}	0.07	90	0.03	0.05	0.08	0.01	0.32	45	128

Tableau V- 3 : Moyennes (Moy), coefficients de variation (Cov) en %, principaux quartiles (25%, 50%, 75%), extrema et nombre de relevés des épaisseurs optiques durant l'été 1998.

Les valeurs moyennes se situent bien dans les gammes d'épaisseurs optiques présentées pour des sites relativement peu influencés par des émissions anthropogéniques ou des émissions de poussière désertique (cf par exemple les données de stations du programme AERONET à <http://aeronet.gsfc.nasa.gov:8080>). Ces valeurs moyennes sont par contre environ 20 fois inférieures à des valeurs présentées par *Reid et al.* [1998] pour un site brésilien soumis à des émissions de feux de biomasse. Peu de données d'épaisseur optique sont publiées pour l'Arctique et, en milieu maritime polaire, la valeur de 0.07 à 550 nm proposée par *Smirnov et al.* [1995] correspond à la gamme basse des épaisseurs optiques à Sevetijärvi. Nos valeurs sont à peu près similaires à celles relevées par *Nagel et al.* [1998] à Ny Alesund durant quatre années (moyennes mensuelles entre 0.04 et 0.20 à 410 nm). Pour ce même site, *Becker et al.* [1999] ont mesuré des épaisseurs optiques en Juillet 1997 de l'ordre

de 0.04 à 1000 nm. Quelques mesures sont disponibles pour le site de Barrow sur le site web du programme AERONET. Ces valeurs sont très comparables à celles de Sevetijärvi pour la même période (0.11 à 440 nm pour la moyenne mensuelle en Juillet 1999). Finalement quelques mesures à 500 nm (non suivies et non publiées à notre connaissance) sont présentées pour cette même station de Barrow sur le site web de l'AMAP [<http://www.amap.no/> choisir les liens « maps and graphics » puis « acidification and acid rain »], qui s'étalent sur une quinzaine d'années (entre 1977 et 1992). On note une décroissance marquée depuis le début des années 1980, avec des valeurs pour les années 1990 se situant dans une gamme très comparable à celle de nos mesures (0.03 à 0.13).

V.2.5. Estimation du forçage radiatif

Les valeurs déduites ou mesurées dans les paragraphes précédents peuvent nous permettre d'estimer une première approche du forçage radiatif à Sevetijärvi. *Haywood et Shine* [1995] proposent une formulation simple du calcul du forçage direct au sommet de l'atmosphère dans les courtes longueurs d'onde :

$$\Delta F = -DS_0 T_{at}^2 (1-A_c) \omega \beta \tau^* [(1-R_s)^2 - 2R_s/\beta^* (1/\omega - 1)] \quad (\text{en W m}^{-2}) \quad (\text{éq V- 1})$$

où D est la fraction journalière d'ensoleillement, S_0 est la constante solaire (1370 W m^{-2}) ; T_{at} est la transmission atmosphérique (0.76) et A_c est la couverture nuageuse. Les autres paramètres (ω , β , τ , R_s) ont été définis précédemment. Nous avons effectué une estimation du forçage induit par les aérosols pour l'été et le printemps, avec les valeurs de paramétrisation présentées dans le tableau V- 4 ci-dessous.

	Paramètre	Eté	Printemps
D	Longueur de la journée	0.75	0.5
ω	Albédo de diffusion simple à 550 nm	0.958	0.955
τ	Epaisseur optique à 440 nm	0.12	0.18*
R_s	Albédo de surface	0.2	0.6

*Estimée de *Nagel et al.* [1998] en considérant la même proportionnalité qu'en été entre Sevetijärvi et Ny Alesund

Tableau V- 4 : Valeurs des principaux paramètres utilisés dans l'estimation du forçage radiatif en été et au printemps.

D est estimée d'après les valeurs d'ensoleillement et de nos observations durant les différentes campagnes de terrain. Les valeurs moyennes d'albédo de diffusion simple sont

présentées avec la figure V- 1. La valeur de β est tenue constante (à 0.3) pour les deux saisons. R_s est estimé pour un sol couvert de neige (printemps) et nu (été). Nous ne considérerons que le cas de ciel clair (i.e., $A_c = 0$). Enfin, nous avons fait l'hypothèse qu'il existait toujours le même rapport entre les épaisseurs optiques mesurées à Ny Alesund et celles à Sevetijärvi, ce qui nous a permis d'évaluer la valeur de τ au printemps pour le site finlandais. Il est clair que le choix de ces valeurs des paramètres est sujet à discussion et qu'il nécessiterait d'être affiné pour notre site.

Les calculs mènent à un forçage direct des aérosols de $- 11.9 \text{ W m}^{-2}$ et $+ 0.6 \text{ W m}^{-2}$ respectivement pour l'été et le printemps. Nous ne présenterons pas de comparaisons détaillées avec des études de modélisation globales. *Bergstrom et Russell [1999]* (et références incluses) présentent une synthèse de résultats pour des conditions de ciel clair qui sont dans des fourchettes très comparables à ces valeurs.

On note bien sur que ces résultats sont extrêmement sensibles aux variations de D , ω , R_s , τ , A_c , et surtout β . Les contraintes que nous pouvons mettre sur ces derniers paramètres sont faibles, et la gamme de variations induites est en définitive très large. Une valeur de β à 0.2 est peut-être plus en phase avec les conditions particulières de l'Arctique (grande proportion de soleil rasant, granulométrie de l'aérosol, O Boucher, communication personnelle, 2001). On obtient ainsi, pour $A_c = 0.5$ et $\beta = 0.2$, $\Delta F = + 0.8 \text{ W m}^{-2}$ au printemps et $- 3.8 \text{ W m}^{-2}$ en été. Les degrés de liberté étant finalement trop grands, nous n'irons pas plus loin dans les commentaires, les tests de chaque paramètre impliqué dans ces calculs, ainsi que dans les commentaires sur leurs implications.

Cette partie introductive qui concernait les valeurs moyennes des principaux paramètres intéressant les propriétés optiques nous a permis de mieux situer les valeurs obtenues à Sevetijärvi en comparaison avec d'autres sites dans l'Arctique ou aux moyennes latitudes. Nous avons de plus pu faire une première évaluation du forçage induit par les aérosols avec les mesures (de ω et τ) réalisées sur site. La généralisation de ce dernier travail hors période de mesure nécessite l'utilisation de modélisations 3D calculant tout d'abord le transport des espèces chimiques puis leur impact radiatif. Si ce travail sort largement du cadre de cette thèse, nous pouvons, dans la partie suivante, considérer les relations existant entre les mesures physico-chimiques ayant trait aux aérosols et ces mesures optiques afin de dégager des paramétrisations utiles en vue de ces exercices de modélisation.

V.3. Relations entre les propriétés physico-chimiques des aérosols et les mesures optiques

Dans la suite de ce chapitre et sauf spécification, les points de mesure représenteront des moyennes sur 4 jours correspondant aux prélèvements des filtres utilisés pour l'analyse de la matière carbonée. De plus, la longueur d'onde la plus souvent considérée sera 550 nm.

V.3.1. Relations entre mesures optiques et nombres de particules

Les particules contribuant le plus à la diffusion à une longueur d'onde donnée sont celles dont les dimensions sont proches de cette longueur d'onde. On peut donc tout d'abord considérer les relations existant entre les mesures de diffusion et le nombre de particules obtenu avec le LPC. La figure V- 2 présente la corrélation entre les mesures de diffusion à 550 nm et le nombre moyen de particules de diamètre $> 0.3 \mu\text{m}$, sur les pas de temps de 4 jours définis ci-dessus. La corrélation obtenue est très significative avec peu de dispersion des points de mesure.

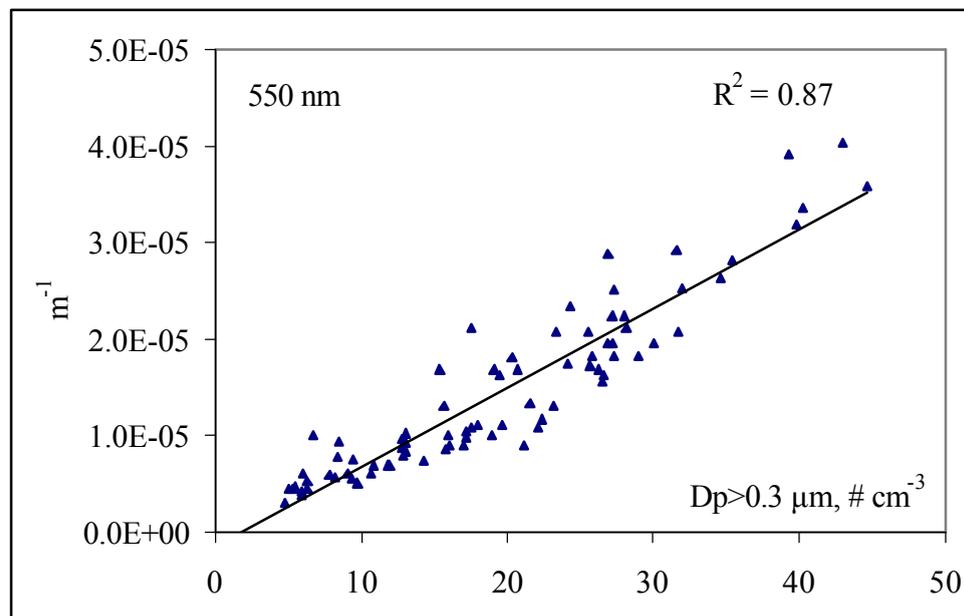


Figure V- 2 : Lien entre la diffusion et le nombre de particules dont le diamètre est supérieur à $0.3 \mu\text{m}$. Un total de 83 points est considéré.

Cette corrélation nous donne plusieurs indications en particulier concernant les propriétés physiques de l'aérosol. On peut supposer que le nombre de particules dont le diamètre est supérieur à $0.3 \mu\text{m}$ constitue un bon « proxy » de l'importance (en nombre) de la

fraction submicronique et que cette dépendance entre diffusion et nombre de particules est liée principalement à la contribution de cette fraction submicronique. Dans ces conditions, la corrélation indique que les variations de composition chimique de la gamme submicronique (selon les saisons et selon le type de masse d'air considérés, décrites dans les sections II.3. et III.1.1.) n'ont en définitive que peu d'influence sur l'évolution des propriétés de diffusion à 550 nm. Cette constatation amène à faire l'hypothèse que l'indice de réfraction des aérosols constituant la fraction submicronique est relativement stable au regard de la diversité des conditions environnementales rencontrées sur le site. Le manque de données sur la part de carbone organique présente dans cette gamme de taille ne nous permet pas de pousser plus loin l'interprétation de ce résultat en terme de mélange interne ou externe entre le sulfate (ou la somme ammonium + sulfate) et la matière carbonée (les deux constituants chimiques principaux de ce mode submicronique, cf chapitre III). De même, il n'existe pas, à notre connaissance, de données similaires publiées pour d'autres sites permettant de confronter cette observation avec celles qui pourraient être obtenues dans des conditions environnementales très différentes. On notera toutefois que de telles caractéristiques sont conservées (corrélations très fortes entre diffusion à 550 nm et particules de diamètres $> 0.3 \mu\text{m}$) si l'on considère non plus les moyennes sur 4 jours mais les moyennes horaires (avec par exemple $r^2 = 0.90$, $n = 439$ pour la saison d'été 1997), pour lesquelles la diversité des types d'aérosols est beaucoup plus marquée que sur les moyennes de 4 jours.

On retiendra cependant que cette corrélation est obtenue pour des conditions d'humidité relative réduite (aussi bien pour les mesures de diffusion que de nombre de particules) et donc que l'influence de la composition chimique sur la diffusion (*via* les variations des propriétés d'hydratation) n'est pas prise en compte, ce qui pourrait conduire en atmosphère libre à une plus grande variabilité dans la relation montrée avec la figure V- 2. De plus, les corrélations sont plus faibles dès lors que l'on considère des longueurs d'onde différentes (particulièrement pour 700 nm), traduisant probablement une plus grande influence des aérosols supermicroniques à la diffusion à cette longueur d'onde ($r^2 = 0.80$; $n = 79$ pour $\lambda = 700 \text{ nm}$). De même, ces corrélations diminuent pour les autres classes de taille mesurées par le LPC (particules de diamètres $> 0.5 \mu\text{m}$, ou particules de diamètres compris entre 0.3 et 0.5 μm), traduisant cette fois une moins bonne représentation de l'aérosol submicronique pour ces mesures (par exemple, $r^2 = 0.74$; $n = 79$ pour $\lambda = 550 \text{ nm}$ et $D_p > 0.5 \mu\text{m}$).

Nous pouvons, dans un second temps, considérer la relation existant entre ces tailles de particules et les valeurs d'absorption. La corrélation, quoique significative, est beaucoup

moins forte que pour la diffusion (par exemple, $r^2 = 0.47$, $n = 128$, avec $D_p > 0.3 \mu\text{m}$). Cette observation résulte sans doute en grande partie du manque de représentativité de cette classe de taille pour l'évaluation des concentrations atmosphériques du carbone suie, majoritairement localisé sur des particules de plus petite taille, ainsi que de la variabilité des distributions en taille du BC (cf paragraphe III.3.4.). On notera que la corrélation n'est pas significative entre les mesures d'absorption et les concentrations en particules de diamètre $> 14 \text{ nm}$ ($r^2 = 0.15$, $n = 153$), indiquant entre autre le faible rôle du carbone suie à la constitution des modes de nucléation et d'Aitken. En dépit de cette faible dépendance à l'absorption, la corrélation entre extinction et nombre de particules reste très significative ($r^2 = 0.85$, $n = 67$, pour $D_p > 0.3 \mu\text{m}$ et $\lambda = 550 \text{ nm}$).

Il est maintenant intéressant de considérer la relation entre l'épaisseur optique et ces nombres de particules. La figure V- 3 présente les mesures d'épaisseur optique (à 440 nm) en fonction des concentrations en particules de diamètre supérieur à $0.3 \mu\text{m}$ (moyennes horaires encadrant les mesures d'épaisseur optique) obtenues durant la campagne d'été 1998.

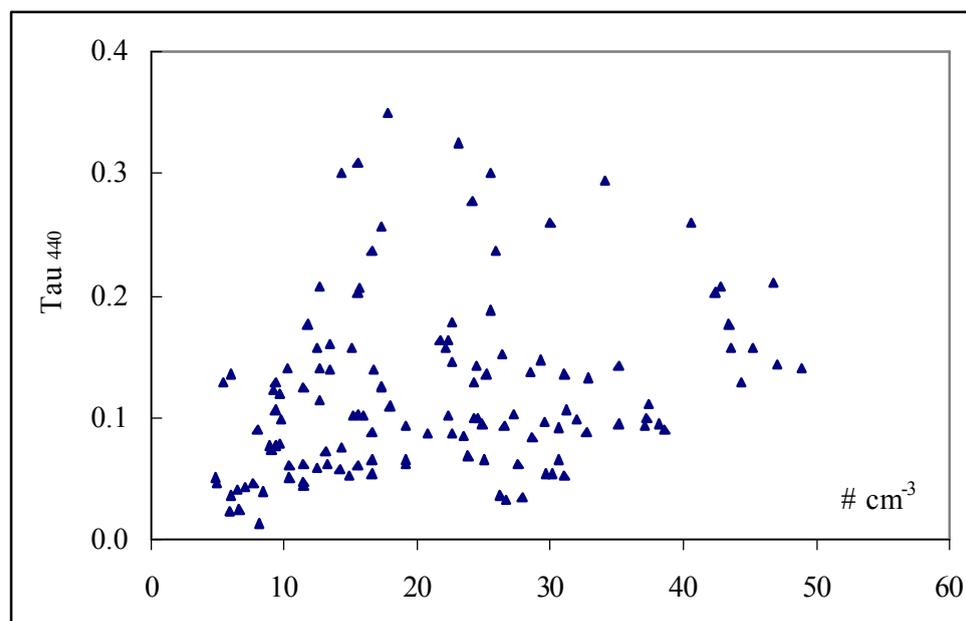


Figure V- 3 : Epaisseurs optiques à 440 nm en fonction des moyennes horaires simultanées du nombre de particules dont le diamètre est supérieur à $0.3 \mu\text{m}$.

Cette figure ne montre pas de corrélation significative entre ces deux mesures. Il en est de même si l'on considère les autres longueurs d'onde et les autres classes de taille. Compte tenu de la très forte corrélation existant entre extinction et nombre de particules ($D_p > 0.3 \mu\text{m}$ et $\lambda = 450 \text{ nm}$; $r^2 = 0.89$, $n = 79$, non montré ci-dessus), on peut proposer plusieurs

hypothèses expliquant ce lien ténu entre mesures au sol et épaisseurs optiques : (1) les mesures d'épaisseur optique sont biaisées par des fortes contributions à l'extinction des espèces gazeuses ou par la présence de nuages (entre autre, les observations ne permettent pas toujours de repérer la présence de nuages d'altitude diffus), (2) les variations d'humidité relative atmosphérique (entrant en ligne de compte dans les mesures d'épaisseur optique) jouent un rôle important en modifiant (en atmosphère réelle) la relation mise en évidence avec la figure V- 2, (3) il existe des répartitions hétérogènes des aérosols avec l'altitude (soit que les mesures au sol ne soient pas représentatives de l'ensemble de la colonne, soit que les concentrations dans cette basse couche ne contribuent pas toujours de façon dominante à l'extinction).

Un traitement plus poussé de ces données devra donc tout d'abord prendre en compte les deux premières hypothèses (corrections en fonction des valeurs d'humidité relative et des concentrations d'ozone mesurées sur site ; évaluation de la présence de nuages avec les valeurs du canal à 1020 nm ; prise en compte des variations d'humidité relative). Il est cependant très possible que l'hypothèse 3 soit vérifiée, i.e. qu'il existe une certaine hétérogénéité des distributions verticales. Bien que certaines des quelques mesures existantes [Nagel *et al.*, 1998] montrent que la couche limite contribue à la majeure partie de l'épaisseur optique en été dans l'Arctique (étude à Ny Alesund), il est démontré par exemple, qu'à cette période, des couches liées à des émissions de feux de biomasse boréaux peuvent se trouver à une altitude très supérieure, sans qu'on ne les détecte au sol [Hsu *et al.*, 1999 ; Lavoué *et al.*, 2000]. De même, les mesures aéroportées présentées par Hegg *et al.* [1996] dans la région de Barrow en été indiquent la superposition de couches aux caractéristiques physiques et optiques assez différenciées. L'étude de ces répartitions nécessiterait des moyens conséquents (mesures LIDAR, mesures aéroportées).

Nous avons vu dans ce paragraphe que des mesures assez grossières de taille des aérosols permettaient de rendre compte, sous certaines conditions, d'une fraction importante de la diffusion mesurée localement. Elles se révèlent cependant plus limitées pour des conditions plus générales de longueur d'onde. Nous allons maintenant considérer dans quelle mesure la composition chimique des aérosols est impliquée dans la modulation de la diffusion. Dans le paragraphe suivant, nous allons partir de la diffusion totale et nous nous appuyerons sur une régression linéaire multiple pour calculer les coefficients de diffusion massique des principaux constituants de l'aérosol. Nous comparerons ensuite ces résultats avec ceux disponibles dans la littérature.

V.3.2. Estimation des coefficients de diffusion massique

Les espèces chimiques présentes au sein de l'aérosol n'ayant pas le même indice de réfraction ni la même distribution en taille, leur capacité à diffuser la lumière n'est pas identique. Les coefficients de diffusion massique, définis dans le paragraphe V.1.1.1., tentent de prendre en compte une partie de ces spécificités.

Le chapitre II a permis d'établir que le sulfate non marin associé à l'ammonium, les espèces marines (définies comme $[Cl^-] + 1.448 * [Na^+]$) et la matière organique particulaire étaient largement majoritaires dans le bilan de masse pour notre site ; le nitrate, les espèces crustales et le carbone suie n'en représentant qu'une faible fraction. Ainsi, compte tenu de ces concentrations, des distributions en taille présentées dans le chapitre III et des indices de réfraction des différentes espèces considérées [Seinfeld et Pandis, 1998], les composés pouvant contribuer de façon significative à la diffusion aux longueurs d'onde considérées dans notre étude comprennent la matière organique, le nss- sulfate (associé à l'ammonium), les espèces marines, et éventuellement le carbone suie. Ces espèces constituent donc un corpus assez classique, excepté pour le nitrate, qui peut être une composante principale de la diffusion notamment pour les sites urbains [Groblicki et al., 1981], ainsi que pour la composante minérale qui peut apporter une contribution diffusante (et absorbante) importante sous certaines conditions [Chiapello et al., 1999].

Cependant, pour effectuer le calcul de régression linéaire multiple (détaillé ci-dessous), les variables doivent être indépendantes deux à deux. Or le carbone suie et le nss-sulfate ayant une source anthropogénique commune importante, leur corrélation étroite ($r^2 = 0.57$, $n = 147$) n'autorise pas ce genre de calcul. Ainsi, le BC ne peut pas être pris en compte dans une estimation des α basée sur une régression linéaire multiple. On peut tenter d'estimer l'erreur ainsi commise. Avec un rapport massique moyen des concentrations BC / nss- sulfate de 0.13 dans nos données, et un α du BC approximativement 0.66 fois celui du nss- sulfate ($\alpha_{550} = 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour $(NH_4)_2SO_4$ d'un diamètre de $0.4 \mu\text{m}$; $\alpha_{550} = 3.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour BC d'un diamètre de $0.2 \mu\text{m}$, pour des valeurs couramment admises, Seinfeld et Pandis, [1998]), la part du BC à la diffusion représente en moyenne 10 % de la part du sulfate.

Afin de rester homogène avec les résultats présentés dans la littérature, nous n'allons pas considérer α_{MOP} mais α_{OC} pour cette estimation par régression linéaire multiple, bien que la première approche tienne mieux compte des conditions réelles. Tout en minimisant les incertitudes commises sur le coefficient correctif δ permettant le passage des mesures des concentrations de OC à celles de la Matière Organique Particulaire (dues à la méconnaissance

des constituants organiques présents et de leur état d'oxydation), le mode de calcul avec OC introduit une erreur (très probablement minime) sur la détermination des α des autres composantes, avec une modification des contraintes sur le calcul des moindres carrés. De même, on retiendra que α_{MOP} est très probablement peu différent de $\alpha_{\text{OC}} / \delta$.

Finalement, on notera que ces α ont été calculés à partir des mesures de diffusion en humidité réduite (RH moyen de 18 %). Ils représentent ainsi des coefficients pour des composantes chimiques non hydratées.

Nous avons considéré, dans un premier temps, le sulfate non marin seul, afin de rester homogène avec la littérature. Cependant, son association étroite avec l'ammonium, suggérant un mélange interne (chapitre III), nous a amenés à calculer un α pour la somme des concentrations de ces deux espèces, leur masse commune contribuant à la diffusion. Nous n'avons pas pu, comme pour le carbone suie, traiter le cas de l'ammonium comme espèce diffusante à part entière en raison de son lien trop étroit avec le nss- sulfate. La régression linéaire multiple se présente sous la forme :

$$\sigma_{\text{tot}} = \alpha_1 * [\text{nss- SO}_4^{2-} \text{ ou nss- SO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+] + \alpha_2 * [\text{OC}] + \alpha_3 * [\text{marin}] \quad (\text{éq V- 2})$$

où les nombres entre crochets sont les concentrations atmosphériques et les α_i sont les coefficients de diffusion massique respectifs. Les résultats obtenus à 550 nm pour les deux ans du programme avec les 85 mesures présentées dans le tableau V- 1 sont proposés dans les tableaux V- 5 et V- 6.

$\alpha \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	Nss SO_4^{2-}	OC	Marin	Résiduel (Mm^{-1})
Coefficient	7.68	5.33	1.10	2.23
Erreur standard	0.48	1.12	0.46	

Tableau V- 5 : α (coefficients de diffusion massique) calculés à partir des données de néphélogométrie et des concentrations atmosphériques. Dans ce tableau, **on ne tient pas compte de l'ammonium.**

$\alpha \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$\text{NH}_4^+ + \text{Nss SO}_4^{2-}$	OC	Marin	Résiduel (Mm^{-1})
Coefficient	7.07	4.69	1.21	1.94
Erreur standard	0.43	1.10	0.45	

Tableau V- 6 : α (coefficients de diffusion massique) calculés à partir des données de néphélogométrie et des concentrations atmosphériques. Dans ce tableau, **on tient compte de l'ammonium.**

Les valeurs obtenues seront discutées au regard des données de la littérature dans le paragraphe suivant. La comparaison de ces deux tableaux nous suggère que l'ajout de masse dans le système (avec la prise en compte de l'ammonium) fait significativement baisser les α des deux composantes principales (nss- sulfate et OC), mais augmente légèrement le coefficient de diffusion massique de la composante marine.

Les intervalles de confiance sont assez réduits pour le nss- sulfate (dans les deux configurations) et permettent de conclure que le coefficient de diffusion massique du mélange de sulfate et d'ammonium est probablement compris entre 6.5 et 7.5 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. On peut cependant remarquer que cette valeur doit être surestimée (de l'ordre de 10 % maximum) en raison de l'absence de prise en compte du BC dans cette régression. L'intervalle de confiance sur la détermination du coefficient de diffusion massique de OC est plus grand que pour le mélange de sulfate et d'ammonium. Une cause possible est peut être mathématique, avec des concentrations en OC faibles pendant une partie de l'année imposant moins de contraintes au système de régression. Une seconde hypothèse concerne les variations possibles du coefficient δ , avec une diffusion liée à la MOP effectivement variable. Une troisième cause peut provenir d'une répartition en taille de l'OC plus variable que celle du nss- sulfate, modifiant significativement le α_{OC} d'un échantillon à l'autre.

Le coefficient de diffusion massique du sel de mer varie peu et se situe entre 0.7 et 1.6 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. La part résiduelle de diffusion, c'est-à-dire celle imputable aux espèces additionnelles (BC, MSA, espèces crustales, potassium anthropogénique, nitrate,...) est finalement relativement faible (environ 10 % de la diffusion totale).

Nous pouvons vérifier dans quelle mesure ces coefficients permettent de recalculer les valeurs de diffusion mesurées. La figure V- 4 présente la comparaison entre les valeurs de diffusion mesurées et celles recalculées à partir de l'équation V- 2 (en prenant en compte la fraction résiduelle). Ces calculs ne font office que de vérification.

Cette figure montre que la régression linéaire multiple avec les espèces prises en compte donne des résultats très satisfaisants, avec une pente proche de l'unité. La dispersion des points est faible, et le coefficient de corrélation très bon. On note cependant qu'il reste une certaine variabilité entre valeurs mesurées et recalculées, très probablement attribuable d'une part aux espèces non prises en compte (nous avons vu que le BC pouvait par exemple présenter une diffusion non négligeable par rapport à ces écarts), d'autre part aux variations des α selon les différentes conditions environnementales.

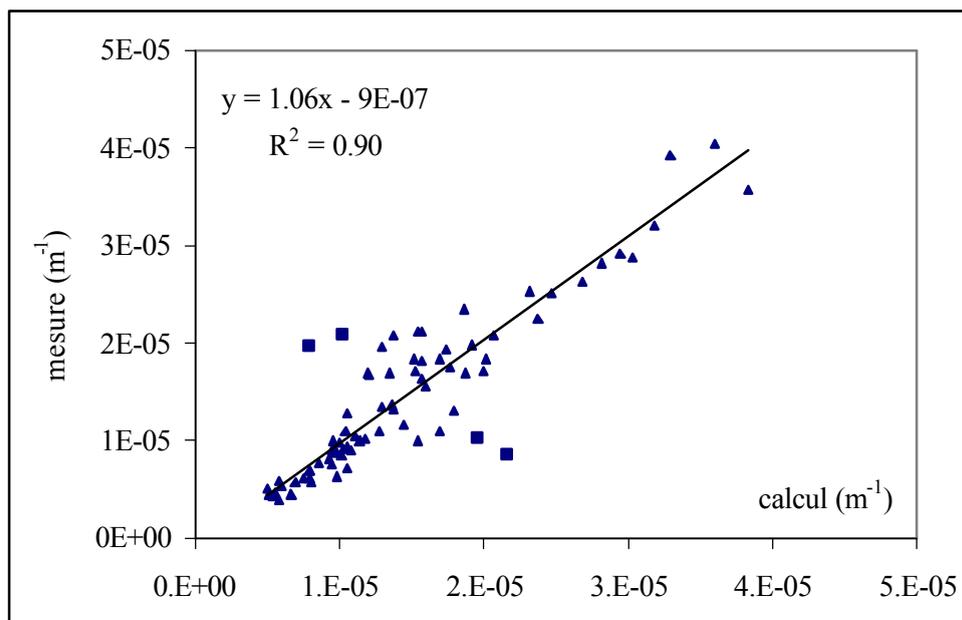


Figure V- 4 : Comparaison entre mesures de diffusion totale et valeurs recalculées à l'aide des coefficients de diffusion massique obtenus par régression linéaire multiple (cas du mélange nss- sulfate + ammonium). Les quatre échantillons représentés par des carrés n'ont pas été considérés dans le calcul de la pente et du coefficient de corrélation. $\lambda = 550 \text{ nm}$.

Les quatre points écartés pour le calcul de la régression (représentés par des carrés sur la figure V- 4) ne présentent pas de caractéristiques notables permettant d'expliquer leur dispersion. Ils correspondent à un échantillon d'été et trois d'hiver, ne sont pas spécifiquement marins ou anthropogéniques, et ne montrent pas d'influence de Kola spécifique. Cependant, la masse totale des espèces détectées se situe autour de $4 \mu\text{g m}^{-3}$, légèrement supérieure à la moyenne annuelle (article 1, chapitre II). Nous n'avons donc pas d'hypothèse simple expliquant ce décalage.

Dans le paragraphe suivant, nous allons comparer les valeurs des coefficients de diffusion massique obtenues (tableau V- 6) avec celles couramment admises et utilisées dans la littérature.

V.3.3. Comparaisons des α estimés avec ceux de la littérature

Les études des coefficients de diffusion massique des différentes composantes de la matière particulaire ne sont en définitive pas légion dans la littérature. En effet, elles souffrent souvent d'un manque de spéciation des espèces chimiques présentes au sein de l'aérosol, et des α pour l'aérosol total sont souvent présentés. On retiendra ensuite que, le coefficient de diffusion massique n'étant pas une propriété intrinsèque d'une espèce, ceux présentés dans la

littérature sont fonction des conditions de mesure (espèces prises en compte, humidité relative des mesures, classes de taille considérées, longueur d'onde de travail,...). Les comparaisons entre les différentes études doivent donc être réalisées avec précaution.

Ainsi, *McGovern et al.* [1999] trouvent-ils des valeurs d'efficacité de diffusion massique de $6.3 \pm 0.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour la fraction submicronique de l'aérosol dans l'Atlantique subtropical, en ne considérant que le sulfate comme espèce diffusante dans cette classe de taille. Pour la couche limite marine, cette approximation paraît imprécise, puisque l'addition des autres composantes submicroniques (particulièrement l'ammonium et le MSA, mais aussi l'OC et le BC) durant l'été n'est peut-être pas négligeable. Cependant, on peut considérer, au premier ordre, que cette valeur est similaire à celle obtenue à Sevetijärvi. Par contre, la valeur du coefficient de diffusion massique qu'ils mettent en avant pour le sodium ($2.9 \pm 0.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) est considérablement plus grande que celle calculée pour les espèces marines sur le site finlandais. Cependant, *McGovern et al.* [1999] ne prennent en compte que le sodium dans leur calcul d' α . Or, les sels marins sont mélangés de manière interne. Si l'on effectue le même calcul que celui du chapitre II pour connaître la concentration des espèces marines à partir de celle du sodium (en considérant que le chlore marin n'est pas dégazé significativement), la concentration de sodium doit être multipliée par environ 3.2. Ainsi, l' α des espèces marines serait de $0.8 \pm 0.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ce qui est plus conforme à la valeur calculée pour Sevetijärvi.

Hegg et al. [1997] obtiennent, pour la campagne TARFOX sur la côte Est des USA, des coefficients de diffusion massique de $2.7 \pm 1.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et $4.0 \pm 1.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ respectivement pour le sulfate et les espèces carbonées (aérosol sec, $\lambda = 550 \text{ nm}$). Ces valeurs sont bien en dessous de celles que nous avons calculées à Sevetijärvi pour le sulfate. La valeur pour le carbone est par contre similaire à celle que nous avons obtenue pour le carbone organique. Ces valeurs résultent de mesures chimiques très incomplètes impliquant de nombreuses hypothèses sur les composantes de l'aérosol. Par contre, les valeurs calculées à Sevetijärvi sont bien en dessous de celles citées par *Waggoner et al.* [1981], de l'ordre de $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour la fraction submicronique de l'aérosol pour des sites très urbains aux Etats-Unis. Les auteurs indiquent que le sulfate ne représente qu'une fraction des espèces présentes dans cette classe de taille pour leur étude.

Sans prétendre à une étude exhaustive de la littérature, les quelques études citées ne permettent pas des comparaisons rigoureuses avec nos données. Nous n'irons pas plus loin dans cette revue des études de terrain. Il est par contre intéressant de comparer ces données avec celles utilisées dans les modélisations à grande échelle pour le calcul du forçage radiatif

par les aérosols (« entrée de modèle »), qui peuvent résulter de paramétrisations simples, ou encore de calculs de Mie (« sortie de modèle »). Dans ce cas également, une étude poussée se devrait de reporter pour chaque étude la longueur d'onde, l'humidité relative, et le type de mélange chimique considéré. Une première série de comparaisons peut être faite pour la composante soufrée, sans prétendre à l'exhaustivité. Les valeurs A, B, C, D du tableau V- 7 concernent des paramétrisations « d'entrée de modèle » résultant de calculs de Mie. Pour les « sorties de modèle », les calculs ont été effectués à partir de distributions en taille obtenues sur le terrain (cas E et G) ou prises dans la littérature (cas F). De nombreuses comparaisons et/ou études de sensibilité supplémentaires peuvent être trouvées dans les références choisies.

<i>Entrées de modèles</i>				
Etude	A	B	C	D
$\alpha \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	5.0	2.0 – 4.4	3.2	5.0–12.0
<i>Sorties de modèles</i>				
Etude	E	F	G	
$\alpha \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	5.0	3.7	5.2 – 13	

A : Charlson *et al.*, 1991

B : Boucher *et Anderson*, 1995

C : Pilinis *et al.*, 1995

D : Tegen *et al.*, 2000

E : Quinn *et al.*, 1995

F : Schult *et al.*, 1997

G : Howell *et Huebert*, 1998

Tableau V- 7 : Coefficients de diffusion massique (α) pour le « sulfate ». Pour mémoire, notre étude : $7.1 (\pm 0.4) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

Les valeurs couramment admises varient dans une gamme importante, de l'ordre de 4 à $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour le sulfate. Seinfeld *et Pandis* [1998] suggèrent la valeur de $5.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Les coefficients que nous avons obtenus sur le terrain sont donc dans les gammes présentées, quoique dans les valeurs plutôt élevées. On retiendra que les études calculant le coefficient de diffusion massique du sulfate à partir de la théorie de Mie utilisent généralement des distributions en taille avec des diamètres moyens passablement plus faibles que ceux mesurés lors de notre étude (cf article 3 dans le chapitre III), ce qui conduit à des valeurs significativement plus faibles.

Nous pouvons de même comparer nos résultats (tableau V- 6) avec ceux de la littérature pour les autres α déterminés. Pour le carbone organique, *Tegen et al.* [2000] utilisent $8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, *Cooke et al.* [1999] prennent $3.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, tandis que *Seinfeld et Pandis* [1998] suggèrent un coefficient de diffusion massique de $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ces deux dernières valeurs sont dans la gamme de celles obtenues à Sevetijärvi ($4.7 \pm 1.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Par contre, celle utilisée par *Tegen et al.* [2000] semble un peu élevée. Rappelons encore une fois que la capacité des espèces organiques à diffuser est tributaire de son état d'oxydation, en partie lié au temps de transit depuis les sources d'émission.

Enfin, *Seinfeld et Pandis* [1998] et *Tegen et al.* [1997] suggèrent respectivement 0.4 et $0.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ comme coefficient de diffusion massique pour le sel marin. Cette valeur est très inférieure à celle que nous trouvons pour Sevetijärvi ($1.2 \pm 0.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). La distribution en taille du sel de mer couramment utilisée comme référence est une distribution lognormale centrée à $5 \mu\text{m}$, avec une déviation standard géométrique de 2. Or, dans l'article 2 (chapitre III), la distribution en taille que nous mettons en avant est décalée vers les plus petites particules (environ $3.5 \mu\text{m}$) pour une déviation standard géométrique identique. Ces considérations peuvent conduire à des différences importantes dans les propriétés optiques, dans le sens des changements d' α observés.

Les α des espèces marines présentent donc des disparités selon que l'on considère nos données de terrain ou les valeurs en entrées et sorties de modèle, qui peuvent provenir des grandes différences de distribution en taille observées. Pour le carbone organique et le sulfate, les valeurs de terrain (plus fluctuantes pour OC que pour le sulfate) semblent mieux s'accorder à celles utilisées dans les modèles.

V.3.4. Coefficient d'absorption massique du carbone suie

Cette partie sera assez succincte puisque le carbone suie peut être considéré comme la seule espèce particulaire absorbante pour notre site. Le calcul du coefficient d'absorption massique se réduit donc au simple rapport entre mesures d'absorption et concentrations atmosphériques du BC. Nous obtenons une valeur de η de $9.4 \pm 4.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (valeur médiane de $8.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). L'écart type relativement grand résulte très certainement de l'erreur commise sur la détermination des valeurs d'absorption à partir des valeurs de σ_{ATTN} (introduisant le facteur correctif empirique 1.9), ainsi que du fait de possibles variations réelles de η (liées à la variabilité des distributions en taille et du type de mélange). Nos valeurs se placent cependant dans les gammes utilisées dans la littérature : $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [*Tegen et al.*, 2000], $9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [*Seinfeld*

et Pandis, 1998], $11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [Cooke et al., 1999], $11.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [Groblicki et al., 1981]. Seuls Reid et al. [1998] proposent une gamme de valeurs significativement différente (0.6 à $0.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), sans qu'elle ne soit discutée dans leur étude.

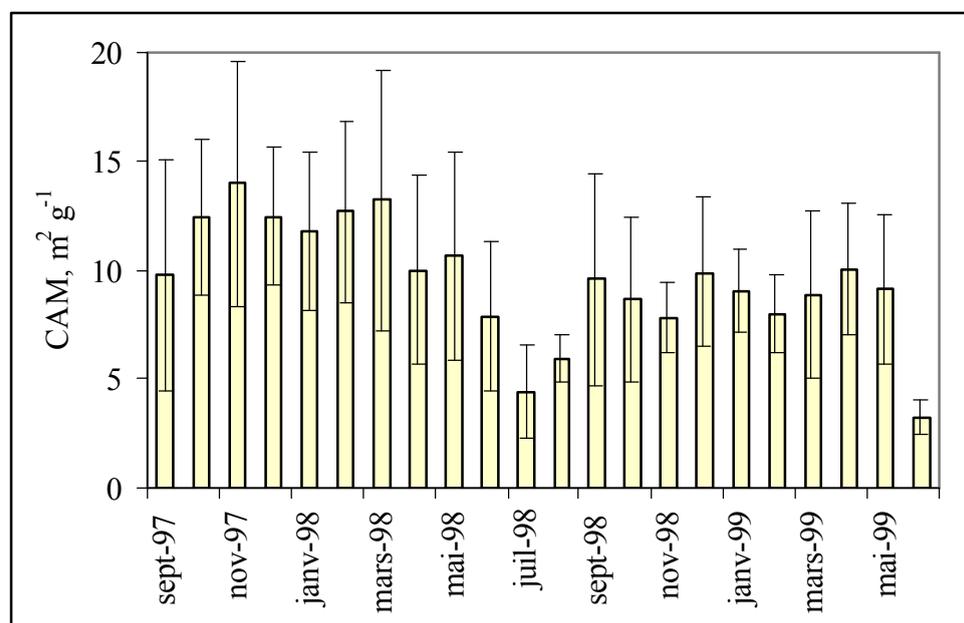


Figure V- 5 : Moyennes et écarts types arithmétiques mensuels du coefficient d'absorption massique (CAM) du BC (appelé η dans ce manuscrit).

Nos mesures des η du carbone suie étant plus continues que les mesures de diffusion, nous pouvons considérer les variations mensuelles de ce paramètre, qui sont présentées avec la figure V- 5. Les valeurs d'été (Juin à Août) sont significativement plus basses que les valeurs du reste de l'année. On peut émettre l'hypothèse d'une variation sensible de la capacité absorbante du carbone suie liée à la proximité des sources d'émission. Ainsi, on suppose généralement que le BC semble tendre vers un mélange interne et des tailles plus importantes avec la durée du transport, augmentant ainsi les capacités absorbantes du mélange [Liousse et al., 1996 ; Seinfeld et Pandis, 1998 ; Jacobson, 2001]. La baisse du coefficient d'absorption massique du carbone suie en été (associée à des concentrations beaucoup plus basses) pourrait donc indiquer des sources beaucoup plus locales durant cette saison. On retiendra cependant que la variabilité des valeurs mensuelles reste forte toute l'année.

De façon similaire à l'étude des concentrations chimiques des aérosols, nous allons considérer dans le paragraphe suivant l'évolution des mesures optiques et des coefficients de diffusion et d'absorption massique selon les saisons et le type de masses d'air.

V.4. Profils optiques en fonction des saisons et de l'origine des masses d'air

V.4.1. Saisonnalité de la contribution de chaque composante à la diffusion totale

Les longues interruptions des périodes de mesures de la diffusion ne nous permettent pas de considérer en détail l'étude de ses variations mensuelles. Cependant, le paragraphe précédent a permis de calculer les α des principales espèces diffusantes au sein de l'aérosol, qui autorisent une reconstruction satisfaisante de la diffusion en fonction des constituants chimiques principaux (figure V- 4). Nous pouvons donc, sur cette base, recalculer la diffusion avec la base de données de concentrations présentée dans le chapitre II, puis évaluer l'évolution saisonnière des contributions de chaque composante à la diffusion totale. Ces derniers résultats sont présentés avec la figure V- 6.

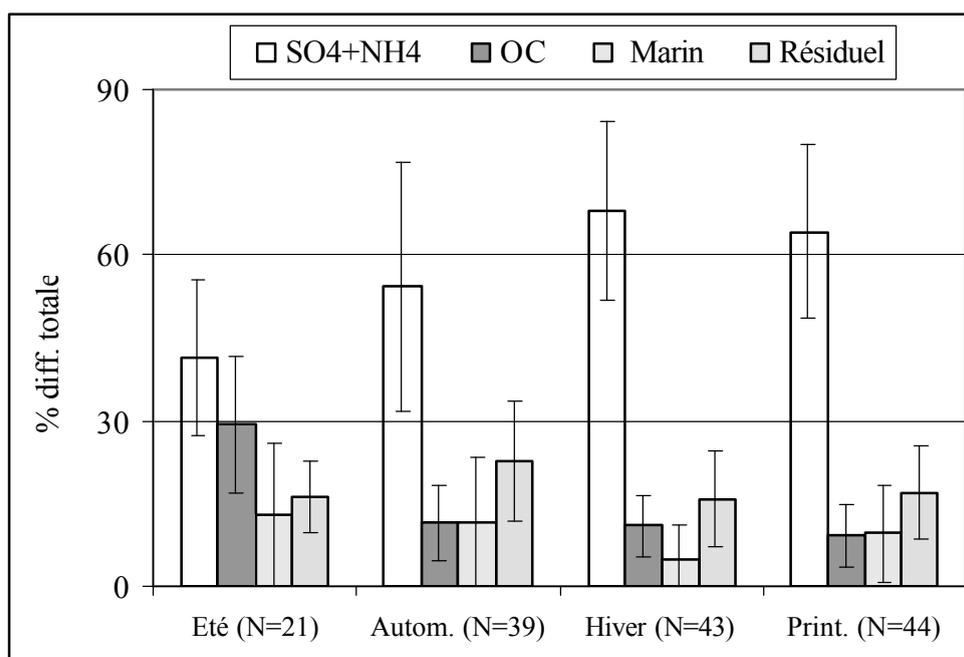


Figure V- 6 : Moyennes arithmétiques saisonnières (et écarts types) des contributions des composantes massiques principales de l'aérosol à la diffusion totale ($\lambda = 550$ nm). N est le nombre d'échantillons ayant servi au calcul des moyennes et écart types.

Cette figure montre que le mélange de sulfate et d'ammonium représente toujours la plus forte contribution à la diffusion totale et que, excepté en été, elle en représente au moins la moitié en moyenne. Les contributions des trois autres composantes sont relativement comparables sur toutes les saisons. La contribution de OC ne domine significativement celles

du sel de mer et de la fraction résiduelle qu'en été. Au moins en moyenne, les contributions du sel de mer et des espèces non prises en compte spécifiquement ne sont pas à négliger. Ceci est particulièrement le cas en été, quand la surestimation potentielle du coefficient de diffusion massique du sulfate (liée à la présence de MSA et de BC dans la fraction submicronique) peut rendre les contributions de toutes ces composantes relativement semblables en moyenne.

Nous n'irons pas plus loin dans ces considérations puisqu'elles sont tributaires d'incertitudes de paramétrisation. En particulier, les α des différentes composantes pour des épisodes particuliers peuvent être significativement différents des α moyens déterminés. Nous allons tenter d'estimer cette variabilité dans le paragraphe suivant, en différenciant les types de masses d'air, d'une façon identique à celle présentée dans le chapitre II pour les concentrations chimiques.

V.4.2. Variabilité des caractéristiques optiques en fonction du type de masse d'air

Le tableau V- 8 présente tout d'abord les moyennes arithmétiques des principaux paramètres optiques (à 550 nm) classées selon le type de masses d'air.

Malgré des écarts types importants, nous pouvons conclure que les mesures de diffusion, de diffusion arrière et d'absorption augmentent largement lors du passage d'une masse d'air marine à une masse d'air continentale, les échantillons mixtes se situant entre ces deux extrêmes. Ces observations étaient attendues tant la diffusion et la diffusion arrière sont tributaires des concentrations en nss- sulfate submicronique et tant l'absorption est tributaire des concentrations en carbone suie. Or, ces deux espèces présentent des concentrations bien plus élevées dans les masses d'air continentales que dans les masses d'air marines (cf article 1, chapitre II). Malgré cette augmentation de la diffusion et de l'absorption lors du passage à une masse d'air continentale, on demeure à des niveaux bien inférieurs à ceux couramment obtenus pour des sites urbains [*Groblicki et al.*, 1981 ; *Waggoner et al.*, 1981] ou ruraux (une différence d'un facteur deux environ) [*Waggoner et al.*, 1981]. Par contre, dans les cas marins, les valeurs observées à Sevetijärvi sont en dessous des valeurs couramment relevées lors de croisières [*Hoppel et al.*, 1990 ; *Quinn et al.*, 1995 ; *McGovern et al.*, 1999].

Paramètre	MA Marine	MA Mixte	MA continentale
N	5	48	24
$\sigma_{sp} \text{ Mm}^{-1}$	8.7 (5.7)	12.7 (6.9)	19.8 (9.5)
$\sigma_{bsp} \text{ Mm}^{-1}$	1.1 (0.7)	1.4 (0.7)	2.1 (0.9)
$\sigma_{ap} \text{ Mm}^{-1}$	0.37 (0.19)	0.96 (1.01)	2.1 (1.1)
b %	13.3 (0.6)	12.9 (1.5)	11.7 (1.7)
$\Gamma_{450,550}$	1.01 (0.27)	1.46 (0.28)	1.59 (0.23)
ω	0.958 (0.017)	0.950 (0.036)	0.912 (0.042)
$\eta_{BC} \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	10.9 (5.7)	10.3 (4.8)	7.9 (3.0)
$\alpha_{1*} \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	Nd	6.0 (0.6)	6.7 (0.6)
$\alpha_{OC} \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	Nd	6.8 (1.1)	Nd
$\alpha_{marin} \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	Nd	2.2 (0.5)	Nd
Résiduel Mm^{-1}	Nd	0.8	6.1

*1 : nss- sulfate + ammonium

Tableau V- 8 : Profils optiques moyens et écarts types (entre parenthèses) pour les paramètres importants l'aérosol selon l'origine des masses d'air (MA). Nd : non déterminé.

La fraction de diffusion arrière semble diminuer lorsque l'on passe d'une masse d'air continentale à une masse d'air marine, mais les variations ne sont pas assez importantes (compte tenu des écarts types) pour tirer des conclusions fermes. L'exposant d'Angstrom suit, comme attendu, les caractéristiques granulométriques générales de l'aérosol (article 2, chapitre III). En effet, il augmente en allant des masses d'air marines aux masses d'air continentales, dénotant une influence grandissante de la fraction submicronique dans le bilan de masse pour ce dernier type de situation.

L'albédo de diffusion simple évolue aussi dans des proportions importantes selon le type de masse d'air, avec des valeurs nettement décroissantes pour les cas continentaux. Ceci dénote indéniablement l'influence des particules de suie absorbantes dans les masses d'air continentales.

Les coefficients d'absorption massique évoluent aussi en fonction du type de masse d'air, avec des valeurs significativement plus faibles pour des masses d'air continentales. Cette évolution pourrait indiquer des tailles plus faibles et/ou des mélanges de types différents. Un travail plus complet devrait tenter d'estimer la proximité des sources contribuant aux concentrations de BC pour essayer de mettre en évidence l'influence des

processus de vieillissement. Finalement, une tentative pour évaluer les changements de coefficients de diffusion massique des différentes composantes de l'aérosol en fonction du type de masses d'air ne se révèle pas très informative. En effet, le faible nombre d'échantillons pour lesquels les mesures de diffusion sont disponibles pour les masses d'air purement marines ne nous permet pas de réaliser une régression linéaire multiple pour déterminer les α pour ce type d'échantillons. De même, les concentrations des espèces marines très souvent sous la limite de détection analytique lors des épisodes continentaux nous empêchent dans ce cas aussi de réaliser ce calcul. Finalement, les contraintes ne semblent pas assez fortes sur l'OC dans les cas continentaux pour déterminer une valeur de α_{OC} , avec une diffusion liée au sulfate très dominante et une fraction résiduelle très significative. Le seul cas où le calcul est réalisé dans des conditions satisfaisantes est celui des masses d'air mixtes, et conduit à des résultats proches de ceux du cas général (cf tableau V- 6) compte tenu des écarts types élevés.

Conclusion

Ce chapitre représentait un travail préliminaire à la modélisation du forçage radiatif à l'échelle régionale. Dans un premier temps, nous avons décrit la variabilité des mesures de propriétés optiques sur les deux années du programme. Les diffusions et diffusions arrière à trois longueurs d'onde sont largement inférieures à celles rencontrées sur des sites de moyenne latitude mais elles se placent dans la gamme haute de celles rencontrées pour d'autres sites arctiques. Les valeurs d'albédo de diffusion simple sont proches de celles obtenues pour d'autres sites dans l'Arctique et dans l'Arctique européen en particulier. La saisonnalité de ce paramètre montre qu'il est minimal en hiver, influencé par la proportion des espèces anthropogéniques et notamment du carbone suie absorbant. Excepté durant l'été, les valeurs de ω peuvent être significativement inférieures à la limite critique entre effets réchauffants ou refroidissants de l'aérosol.

Les mesures d'épaisseurs optiques ont été effectuées uniquement durant la campagne intensive de terrain de l'été 1998. La valeur moyenne obtenue (autour de 0.12 à 440 nm) est en accord avec celles disponibles pour Ny Alesund ou Barrow sur la même période d'étude. Il est fort probable que ces valeurs sont supérieures en hiver à cause de la stagnation de polluants dans les régions polaires. Ces mesures conjointes de ω et τ (associées à un certain nombre d'hypothèses plus ou moins contraintes) permettent de faire une estimation du

forçage radiatif moyen dû aux aérosols à Sevetijärvi. On montre que ce forçage est largement négatif en été, mais qu'il peut être positif au printemps et à l'automne.

Nous avons ensuite poussé notre investigation à de premières études des relations entre propriétés physico-chimiques et optiques. La forte corrélation existant entre le nombre de particules de diamètre supérieur à $0.3 \mu\text{m}$ et la diffusion à 550 nm semble indiquer que les variations de composition chimique de l'aérosol ne modifient pas ses propriétés optiques de façon fondamentale. Ceci nous pousse à faire l'hypothèse, entre autre, que l'indice de réfraction des aérosols constituant la fraction submicronique est relativement stable au regard de la diversité des conditions environnementales rencontrées sur le site. Par contre, la corrélation est inexistante entre le nombre de particules de diamètres supérieurs à $0.3 \mu\text{m}$ et les épaisseurs optiques pour n'importe quelle longueur d'onde. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées mais la plus probable reste l'hétérogénéité des couches de l'atmosphère qui contribuent à l'extinction. On peut en définitive se poser la question de la représentativité des mesures au sol vis-à-vis des concentrations totales de colonne.

Nous avons considéré que le nss- sulfate associé à l'ammonium, les espèces marines et le carbone organique contribuaient de façon prépondérante à la diffusion totale de l'aérosol. Une régression multiple nous a permis de mettre en avant que le coefficient de diffusion massique (α) du mélange de sulfate et d'ammonium se situait à environ $7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Cette valeur se place dans la gamme haute des paramètres généralement utilisés en entrée de modèles globaux de forçage. Le coefficient de diffusion massique du carbone organique semble, lui, plus variable (valeur moyenne autour de $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et en accord avec les valeurs disponibles dans la littérature. Enfin, les espèces marines sont moins efficaces à diffuser le rayonnement à la longueur d'onde considérée (550 nm), avec un α d'environ $1.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Cette valeur est pourtant au-dessus de celles couramment disponibles dans la littérature. En effet, les distributions des espèces marines qui sont prises comme références sont centrées à $5 \mu\text{m}$ avec une déviation standard géométrique de 2. Or, dans le cadre de notre étude, nous avons situé le mode « marin » autour de $3.5 \mu\text{m}$ (chapitre III). Finalement, le coefficient d'absorption massique du carbone suie est tout à fait semblable à ceux déjà mis en avant lors d'études antérieures (aux alentours de $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Cependant, à Sevetijärvi, il est très fluctuant et présente des valeurs minimales de Juin à Août suggérant des sources plus locales à cette période de l'année.

A l'aide des α calculés, nous avons retrouvé la part de chacune de ces trois composantes de l'aérosol dans la diffusion totale pour chacune des saisons. Comme attendu,

le mélange nss- sulfate et ammonium est toujours majoritaire dans la diffusion totale et présente des valeurs maximales en hiver et au printemps. Le carbone organique compte pour une faible fraction qui augmente à environ 30 % en été lorsque ses concentrations sont maximales. Enfin, les espèces marines représentent, en moyenne, moins de 10 % de la diffusion mais les concentrations étant extrêmement variables, lors de certains épisodes, elles peuvent y contribuer majoritairement. Les espèces marines contribuent à peu près à parts égales avec le carbone organique à la diffusion totale durant l'automne, l'hiver et le printemps.

Enfin, nous avons tracé des profils optiques types selon le type de masse d'air rencontré, comme effectué précédemment dans ce manuscrit pour les propriétés chimiques (chapitre II) ou physico-chimiques (chapitre III). Comme attendu, la diffusion et la diffusion arrière totales doublent lorsque l'on passe d'une masse d'air marine à une masse d'air continentale, l'absorption étant, elle, multipliée par environ 6 entre ces deux types de masses d'air. Enfin, l'albédo de diffusion simple diminue lorsque la masse d'air devient continentale. Le coefficient de diffusion massique du carbone suie semble, en première approche, diminuer lorsque l'on passe d'une masse d'air marine à une masse d'air continentale mais les variabilités sont relativement importantes et ne permettent pas de tirer de conclusion ferme à ce sujet. Enfin, les coefficients de diffusion massique, calculés à l'aide de régression multiple, ne donnent pas de résultats tangibles du fait d'un trop grand nombre de degrés de liberté pour le système étudié.

Nous devons encore, à l'issue de ce chapitre, souligner le caractère préliminaire de cette étude des propriétés optiques. Nous pouvons considérer qu'elle s'est purement bornée à une description des mesures réalisées et qu'un certain nombre de travaux restent à effectuer avant le passage à une modélisation relativement fiable du forçage radiatif à l'échelle régionale. Nous n'avons en effet pas tenu compte dans ce chapitre des renseignements tirés sur la variabilité des distributions en taille des différentes espèces chimiques, qui module leurs propriétés optiques. De même, nous n'avons pas introduit la notion de changement de taille en fonction de l'humidité relative. Ainsi, la poursuite de ce travail passe tout d'abord par une fermeture entre les mesures chimiques réalisées lors des périodes intensives et les mesures physiques obtenues par le tandem SMSP-APS, entre autre afin de tenter de mieux contraindre les distributions en taille du BC et de l'OC. On pourra ensuite tenter une fermeture entre mesures de diffusion et d'absorption et des résultats de modélisation des propriétés optiques obtenus par calcul de Mie, avec par exemple un code de type ELSIE (Elastique Light

Scattering Intercative Efficiencies) [Sloane, 1984 ; Sloane et Wolff, 1985 ; Sloane, 1986] prenant en compte les distributions en taille et les types de mélange des composantes majoritaires. Ces étapes permettront de définir les paramétrisations les plus cohérentes pour estimer le forçage radiatif dû aux aérosols dans l'Arctique européen.

Conclusions générales
et perspectives

Le programme EAAS (European Arctic Aerosol Study) a pris place dans l'Arctique européen continental, en Laponie finlandaise, à Sevetijärvi, entre les mois de Juillet 1997 et Juin 1999. Ce programme établissait des collaborations internationales entre 6 groupes de recherche. L'un de ses objectifs était d'étudier le bilan de masse de l'aérosol en prenant en compte la phase carbonée afin de construire des profils chimiques et physico-chimiques (distributions en taille, propriétés hygroscopiques, propriétés optiques) suivant les différents types de masse d'air rencontré et suivant les saisons. Ceci devait nous permettre de bâtir des paramétrisations intégrables dans les modèles de chimie - transport et de forçage radiatif à l'échelle régionale. Une seconde série d'objectifs visait également à mieux cerner les processus de formation et de vieillissement des composantes de l'aérosol dans les conditions arctiques. Le travail présenté dans ce manuscrit reprend les objectifs spécifiques au LGGE et jette les bases des actions devant prendre place en collaboration (chapitre I).

Dans la première partie de ce travail (chapitre II) nous nous sommes donc intéressés au bilan de masse de l'aérosol suivi sur les deux années du programme. Ce suivi incluant les espèces carbonées constitue, à notre connaissance, la plus longue série homogène au nord du cercle arctique. La masse totale de l'aérosol (définie comme la somme des différentes composantes mesurées) est en moyenne de $3 \mu\text{g m}^{-3}$ et ne varie significativement ni selon la période de l'année ni le type de masse d'air. La fraction non marine du sulfate est majoritaire au bilan de masse en moyenne annuelle et représente, en compagnie de la matière organique particulaire (MOP) et des espèces d'origine marine, environ 80 % de la masse de l'aérosol. Ce suivi continu nous a également permis d'appréhender un certain nombre de cycles saisonniers. Le nss- sulfate, l'ammonium, le carbone suie et la fraction non marine du potassium présentent des concentrations maximales à la fin de l'hiver, en liaison avec le maximum d'Arctic Haze. La MOP ainsi que les acides organiques détectés par chromatographie ionique sont maximum à la fin du printemps et au début de l'été. Ces variations peuvent être reliées à une augmentation des sources (probablement biogéniques) et à une photochimie accrue après le lever de soleil de printemps. La part de la MOP au bilan de masse peut atteindre 35 % en été, ce qui en fait la composante majoritaire (en masse) de l'aérosol en cette saison. La péninsule de Kola, zone industrielle importante située à proximité de notre site d'étude, influence les concentrations de nss- sulfate et de carbone suie alors que les autres espèces mesurées ne semblent pas être émises de manière importante par cette zone.

En règle générale, les concentrations en nss- sulfate à Sevetijärvi sont du même ordre de grandeur que celles relevées sur d'autres sites arctiques européens continentaux, en Norvège ou en Russie. Elles sont supérieures à celles mesurées sur des sites arctiques

canadiens, groenlandais et même européens marins. On peut aussi noter qu'au contraire des zones de moyenne latitude, la part du nitrate au bilan de masse est toujours faible, quel que soit le site de haute latitude considéré.

Un volet d'études spécifiques durant les étés 1997 et 1998 et l'hiver 1997-1998 venait s'ajouter aux mesures en continu. Les mesures entreprises avaient pour but de mieux cerner les propriétés chimiques et physico-chimiques en fonction de la granulométrie des aérosols (chapitre III). Il ressort des études par impacteur 12 étages que l'aérosol présente 5 modes durant l'été. Les trois modes submicroniques, relativement stables, sont le mode d'Aitken (de diamètre aérodynamique autour de 100 nm, ces caractéristiques ne sont pas discutées car il représente une masse trop faible pour des analyses chimiques fiables), le mode de condensation (autour de 0.35 μm) et le mode «droplet» (à environ 0.65 μm). Deux modes supermicroniques, de positionnement plus variable en fonction des processus de transport et des différences d'humidité relative, sont constitués par les espèces marines (entre 2.5 et 3.5 μm) et les espèces crustales (entre 4.5 et 5.5 μm). Un tri par secteur (marin, mixte, continental), suivant la provenance des masses d'air, permet de mettre en évidence que la fraction submicronique représente 85 % de la masse totale dans les masses d'air continentales alors qu'elle n'en représente plus que 25 % dans les masses d'air marines, changeant ainsi les propriétés optiques globales de l'aérosol. Les distributions des composantes de l'aérosol suggèrent un mélange interne entre le nss- sulfate, l'ammonium, le MSA et certains acides organiques dans les modes condensation et «droplet». Les caractéristiques des modes respectivement marins et crustaux suggèrent des mélanges externes entre ces deux modes, associés à des modifications par des processus de vieillissement (réactions en surface, incorporation après activation dans des brouillards et/ou nuages) impliquant des associations avec des espèces secondaires assez différentes pour chacun de ces deux modes. Finalement, la part du mode «droplet» du nss- sulfate augmente au profit du mode de condensation lorsque la masse d'air devient continentale, mettant ainsi en avant des cycles condensation / évaporation plus efficaces ou plus nombreux lorsque la masse d'air a voyagé sur le continent. Les caractéristiques modales hivernales des composantes de l'aérosol ne sont pas très différentes des caractéristiques estivales et ont aussi fait l'objet d'une paramétrisation.

L'ensemble de ces caractéristiques est en bon accord avec celles dégagées sur la seconde année du programme avec un suivi en deux classes de taille. On doit cependant noter que même les prélèvements de 12 heures utilisées lors des campagnes intensives ne sont pas adéquats pour capturer la rapidité de certains changements de distributions en taille, mais qu'ils permettent cependant de résoudre les différentes masses d'air arrivant à Sevetijärvi.

Durant l'été 1998, une ligne d'impacteurs supplémentaire a été installée, fonctionnant à humidité relative contrôlée, inférieure au point de déliquescence des sels constitutifs des aérosols. La comparaison avec les prélèvements en conditions ambiantes nous a permis d'accéder à certaines caractéristiques hygroscopiques des composantes chimiques de l'aérosol. Nous avons montré que la fraction submicronique (modes de condensation et « droplet »), la plus importante pour les propriétés optiques des aérosols, était relativement hydrophobe et ne semblait pas très sensible aux changements d'humidité relative, au contraire des modes supermicroniques.

Les gaz sont bien souvent des précurseurs aux espèces particulières. Ainsi, dans le [chapitre IV](#), nous avons traité des résultats concernant les espèces gazeuses prélevées par chambre à brouillard durant les trois périodes intensives (gaz acides, NH_3) ou mesurées par DOAS (SO_2). Malgré une variabilité inter annuelle importante, les niveaux de concentration semblent relativement comparables à ceux présentés dans les quelques études publiées pour d'autres sites dans l'Arctique et/ou l'Arctique européen. Les acides formique, acétique, propionique et nitreux se trouvent presque exclusivement sous leur forme gazeuse, n'influent donc que modérément sur la phase particulaire (en terme de changement de masse). Les espèces organiques plurifonctionnelles se retrouvent exclusivement sous forme particulaire. Les autres gaz mesurés (HCl , HNO_3 , SO_2 et NH_3) sont répartis de façon plus fluctuante entre les phases gaz et aérosol, mais les comparaisons ne permettent pas d'établir de liens de proportionnalité directs entre les concentrations de chacune des deux phases. En particulier, on ne note pas de cycle journalier qui serait lié à des processus d'échanges en fonction des changements d'hydratation des aérosols. Un exercice de modélisation thermodynamique nous a permis de mettre en avant certaines conditions d'équilibre de ces échanges entre phases.

Même si, à l'origine, l'étude de la phase gazeuse n'a été entreprise que pour permettre de quantifier son influence sur la phase particulaire, la qualité de la base de donnée générée nous a permis de considérer plus en détail certains des facteurs de variation des concentrations gazeuses. Nous avons tout d'abord conclu que les émissions industrielles depuis la péninsule de Kola n'influencent pas d'autres espèces gazeuses que l'acide nitreux et le dioxyde de soufre. Nous avons ensuite pu noter que les concentrations en chlore théoriquement dégazé depuis l'aérosol marin sous l'action de l'acidification des aérosols sont très souvent supérieures à l' HCl effectivement mesuré. Associée à d'autres observations (fraction de HCl perdue supérieure à la somme des acides forts en excès, influence très probable de processus photochimiques sur les variations des concentrations de HCl), cette remarque nous a amenés à formuler l'hypothèse de processus d'une perte en chlore sous une forme autre que HCl . La

connexion avec une production de chlore atomique Cl^* très réactif mériterait d'être étudiée plus en détail.

Enfin, les mesures en continu des espèces gazeuses nous ont permis de visualiser des cycles diurnes marqués en été (inexistants en hiver) pour les acides carboxyliques mais aussi pour l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique et l'ammoniac. Les caractéristiques de ces cycles pour les acides monocarboxyliques, ainsi que les fortes corrélations observées entre leurs concentrations et un lien étroit avec les variations de température, suggèrent une production biogénique pour les trois espèces en été. Il est très probable que cette production est le résultat d'oxydations d'espèces primaires. Leur(s) source(s) semble(nt) très différente(s) durant la période hivernale. Une étude a été menée pour tenter d'éclaircir l'origine des cycles diurnes estivaux pour les acides nitrique et chlorhydrique et pour l'ammoniac, en considérant les autres mesures disponibles. Il ne semble pas que la dynamique atmosphérique soit le facteur principal régissant ces variations de concentrations. Un lien parfois étroit entre l'ensoleillement et les concentrations en HNO_3 et HCl permet de suggérer une production photolytique pour ces deux espèces. Des émissions biogéniques directes semblent plus plausibles pour l'ammoniac.

La dernière partie de ce manuscrit (chapitre V) peut être considérée comme une introduction au travail de modélisation du forçage radiatif par les aérosols, qui sera réalisé en collaboration. Nous avons tout d'abord sommairement discuté des mesures des paramètres optiques. Les valeurs de diffusion à 550 nm ainsi que le coefficient d'absorption sont légèrement supérieurs à ceux publiés pour d'autres sites dans l'Arctique, en accord avec les observations sur les concentrations chimiques. Par contre, les épaisseurs optiques (mesurées uniquement en été) sont dans la gamme des valeurs communément mesurées pour d'autres sites de l'Arctique à la même époque. Les albédos de diffusion simple suivent une saisonnalité marquée avec des valeurs minimales en hiver (sous l'influence des particules de suie absorbantes). Les valeurs peuvent être significativement inférieures à la valeur critique en hiver, au printemps et à l'automne. Nous avons ainsi pu faire une estimation simplifiée du forçage radiatif au sommet de l'atmosphère en été ou au printemps. Cependant, les faibles contraintes sur un certain nombre de paramètres non mesurés n'autorisent pas de conclusions fermes sur ce sujet.

Des profils optiques types ont ensuite été proposés, mettant en avant que la diffusion totale doublait entre des masses d'air marines et continentales alors que dans le même temps, le coefficient d'absorption était multiplié par 5. Les calculs des coefficients de diffusion et d'absorption massique pour les composantes principales (en masse) constitutives de l'aérosol

ont montré que les valeurs déduites de nos données étaient en accord global, bien que dans une fourchette haute pour le sulfate, avec ceux proposés dans la littérature et qu'ils permettaient d'établir une fermeture satisfaisante en première approche avec les mesures de diffusion.

L'ensemble de ce travail permet d'aboutir à une vision assez précise des caractéristiques chimiques, physiques et optiques des aérosols dans l'Arctique européen et de leurs variations en fonction des saisons et de l'origine des masses d'air. Nous avons été à même de proposer des paramétrisations de certaines de ces caractéristiques et d'identifier quelques processus conduisant à leur variabilité. Il est clair que ce travail ne représente qu'une étape tendant vers les objectifs généraux du programme EAAS. Plusieurs perspectives peuvent être dégagées.

Quoique sortant de la ligne droite des objectifs initiaux de EAAS, il semblerait très intéressant de mener une étude de modélisation 1D pour mieux comprendre les facteurs en jeu dans les cycles diurnes des espèces gazeuses. Des tests de sensibilité pourraient peut-être permettre de quantifier les rôles respectifs des différents paramètres (variation d'humidité relative, dynamique de la couche limite, photochimie, émissions, dépôts,...) pour compléter les hypothèses que nous avons formulées dans le chapitre IV. L'utilisation d'un module chimique multiphasique couplant phase gaz et phase particulaire (du type CAPRAM (« Chemical Aqueous Phase Radical Mechanism », [Herrmann *et al.*, 1999], en extension au LACE, Lyon) pourrait être envisagée pour mieux comprendre les relations entre phases.

La continuation du travail sur la détermination des propriétés des aérosols en vue de l'estimation de leur forçage radiatif passera tout d'abord par un exercice de fermeture entre les mesures physiques de distribution en taille (obtenues par SMPS-APS) et les mesures chimiques obtenues par impacteurs (espèces ioniques, espèces crustales), filtres totaux (OC), et aethalomètre (BC). De très longues séries de mesures détaillées sont disponibles sur chacune des trois campagnes de terrain intensives, qui recouvrent des typologies d'aérosols très diversifiées. Elles demandent encore à être mises en forme. Cet exercice permettra d'obtenir des contraintes plus fortes entre autres sur les distributions en tailles de OC et BC. Associé à une certaine connaissance des masses d'air et aux quelques mesures réalisées lors de la saison d'été 1998 sur la fraction soluble de OC, sa distribution en taille et sur la spéciation de la MOP, il sera peut-être possible de mieux définir certaines caractéristiques liées aux processus de vieillissement de la fraction organique de l'aérosol. On peut penser que

des comparaisons avec un modèle d'aérosol évolutif (comme celui développé au LA, Toulouse [*Fassi-Fihri et al.*, 1997]) pourraient être menées à ce stade.

Il conviendra ensuite de réaliser des exercices de fermeture entre mesures de diffusion et d'absorption (sur ces périodes intensives et sur le suivi continu) et des calculs des propriétés optiques selon la théorie de Mie. Cette étape devra prendre en compte les mesures de distribution en taille observées, et nous pourrons tester la sensibilité de la diffusion et de l'absorption à différents types de mélanges. L'influence de l'humidité relative sur les variations de la diffusion et de l'absorption en atmosphère réelle devra être prise en compte. Comme indiqué en conclusion du chapitre V, ce travail pourra être réalisé à l'aide du code ELSIE, ou de tout autre code plus récent.

Le passage à des études à plus grande échelle pourra se faire par la suite. Ainsi, les variations de concentrations d'espèces chimiques mesurées devront être confrontées aux résultats de modèles de chimie transport globaux, afin de replacer nos résultats dans une perspective plus large. Un travail très préliminaire a été initié dans ce sens pour les composantes principales de l'aérosol (espèces soufrées, espèces carbonées).

Ainsi, dans un premier temps le modèle LDMz a été utilisé pour les espèces soufrées (O. Boucher, communication personnelle, 2001 ; version standard de LMDz soufre de Juin 2001). Ce modèle est décrit plus en détail dans *Boucher et al.* [2001] et *Pham et Boucher* [2001]. Les cartes d'émissions (GEIA) d'années antérieures au programme (l'année 1998 sera bientôt disponible) ont été utilisées. Nous avons comparé les concentrations (moyennes arithmétiques mensuelles des valeurs journalières) obtenues en MSA, SO₂ et nss- SO₄²⁻ pour le point de grille contenant Sevetijärvi avec les mesures de terrain (moyennes arithmétiques mensuelles des valeurs bijournalières). Pour ces données de terrain, nous avons tenu compte des concentrations obtenues sur les deux années du programme tandis qu'une année type a été considérée pour les calculs effectués à l'aide de LMDz. Les figures Co- 1 et Co- 2, présentent ces comparaisons pour le nss- sulfate et le MSA. En effet, les valeurs mesurées pour le dioxyde de soufre sont relativement perturbées par les émissions de Kola, qui ne sont pas prises en compte dans le modèle LMDz. Ce point devra être considéré plus en détail lors de l'étude réelle.

La figure Co- 1 montre que le recouvrement est relativement bon pour le nss- sulfate entre les mesures et le modèle, avec un ordre de grandeur et des variations saisonnières proches. Il existe une variabilité élevée pour les deux séries. Nous pouvons aussi voir que l'Arctic Haze (hiver et début du printemps) semble correctement reproduit par le modèle. La surestimation des concentrations en été est donc la principale différence que l'on peut noter

entre ces deux séries. On peut cependant conclure en première approche que le modèle LMDz semble bien reproduire les processus mis en jeu dans la production de nss- sulfate ainsi que son transport.

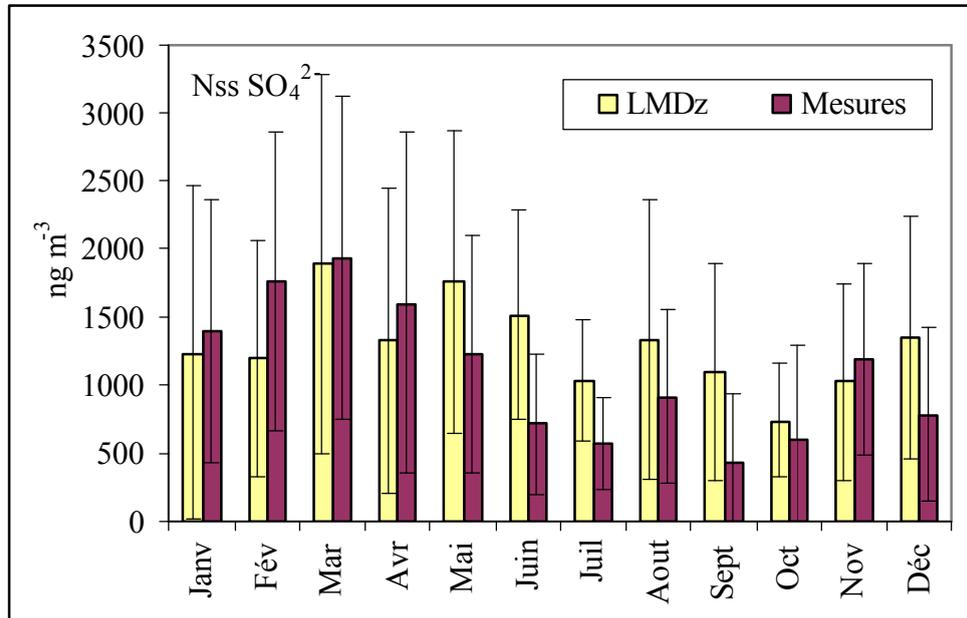


Figure Co- 1 : Comparaison des données de terrain et des concentrations obtenues en sortie du modèle LMDz pour une année type à Sevettijärvi pour le nss- sulfate (moyennes mensuelles et écarts types arithmétiques).

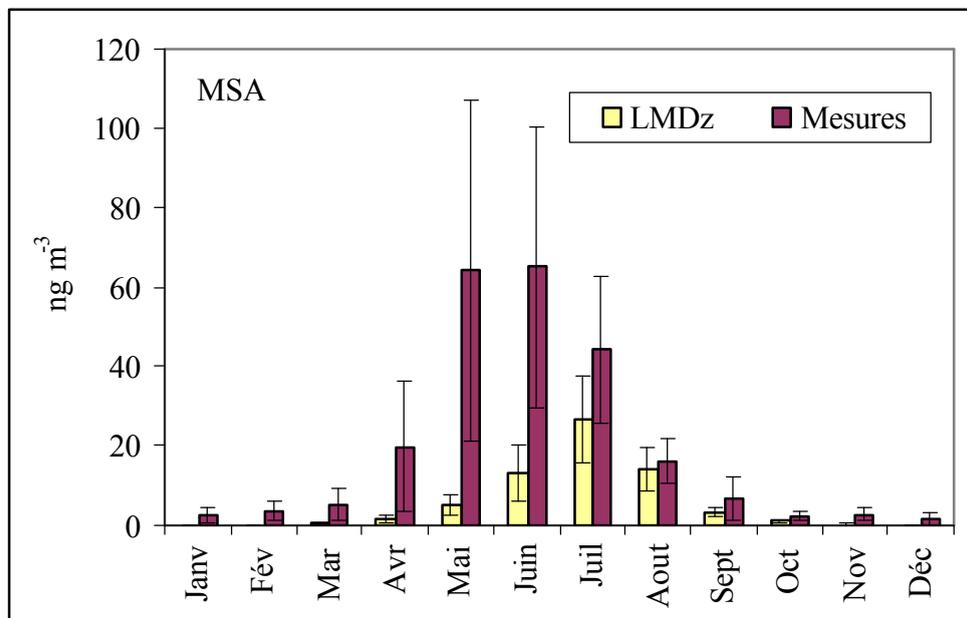


Figure Co- 2 : Comparaison des données de terrain et des concentrations obtenues en sortie du modèle LMDz pour une année type à Sevettijärvi pour le MSA (moyennes mensuelles et écarts types arithmétiques).

Cette apparente capacité à prendre en compte les processus de transport, de dispersion et d'oxydation pour les hautes latitudes nord n'est pas forcément évidente, comme en témoignent les résultats de l'exercice d'intercomparaison COSAM (Comparaison Of large Scale atmospheric sulphate Aerosol Model) [Lohmann *et al.*, 2001 ; Barrie *et al.*, 2001].

Nous voyons par contre avec la figure Co- 2 que le modèle calcule des concentrations de MSA très inférieures à celles mesurées. Les émissions et/ou la chimie complexe du soufre biogénique marin semblent très mal prises en compte. Cet aspect demande donc à être sérieusement considéré dans un travail ultérieur, dans la mesure où le MSA contribue à la masse de la fraction submicronique, mais aussi puisque ces divergences témoignent de difficultés pour les espèces biogéniques soufrées en général.

Nous avons effectué le même type de comparaison pour le carbone organique et le carbone suie à l'aide du modèle TM3 (C Liousse, communication personnelle, 2001). Les résultats sont présentés dans la figure Co- 3 pour OC.

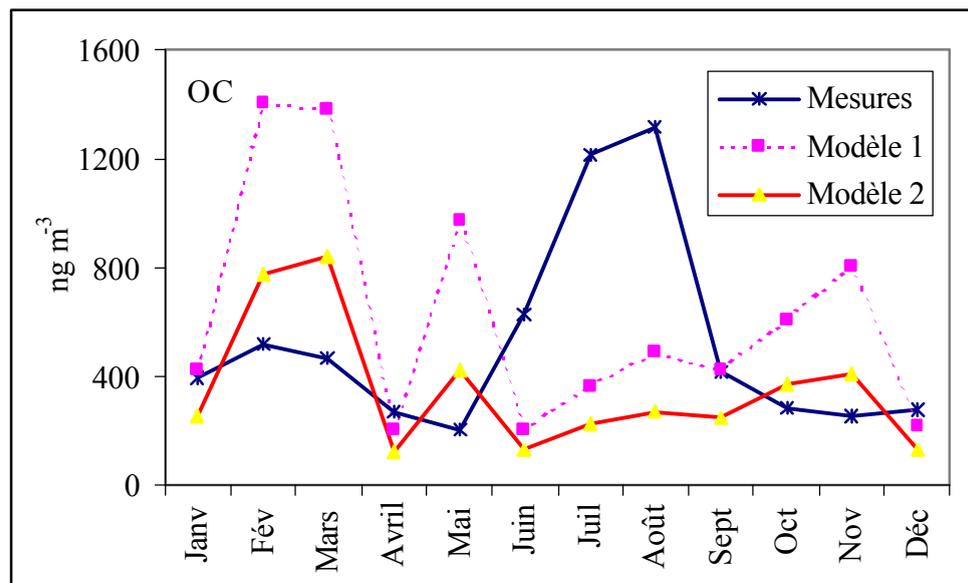


Figure Co- 3 : Comparaison des données de terrain et des concentrations obtenues en sortie du modèle TM3 à Sevettijärvi pour OC. Le modèle 1 correspond à un run pour lequel le dépôt sec a été fixé à $10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; le modèle 2 correspond à un run pour lequel le dépôt sec a été fixé à 0.1 cm s^{-1} .

Le modèle a été calé entre les mois de Juillet 1998 et Juin 1999 en utilisant les données ECMWF. Le schéma de source comprend un inventaire global actualisé des combustions de fuels fossiles et de feux de biomasse [Liousse *et al.*, 1996], ces derniers étant

actualisés pour les hautes latitudes Nord [Lavoué *et al.*, 2000]. Deux vitesses de dépôt ont été testées.

Les gammes de concentrations sont relativement comparables, la série utilisant une vitesse de dépôt de 0.1 cm s^{-1} (valeur plus réaliste que 0.001 cm s^{-1}) semblant plus proche des valeurs mesurées. On notera cependant une très grande divergence pour la saison d'été, avec des valeurs mesurées 6 à 7 fois plus importantes que les valeurs données par le modèle. De toute évidence, la production biogénique secondaire (de l'ordre de 10 % de OC par l'oxydation des terpènes dans le modèle) est très sous-évaluée.

La comparaison a également été effectuée dans les mêmes conditions pour le carbone suie (figure Co- 4). Les concentrations annuelles mises en avant dans le modèle 2 sont cette fois inférieures de moitié à celles mesurées, le cas 1 (vitesse de dépôt très faible) semblant mieux adapté. Cependant, dans ces deux exemples, le cycle saisonnier, incluant l'Arctic Haze, est bien représenté par TM3 même si son intensité n'est pas tout à fait identique aux mesures.

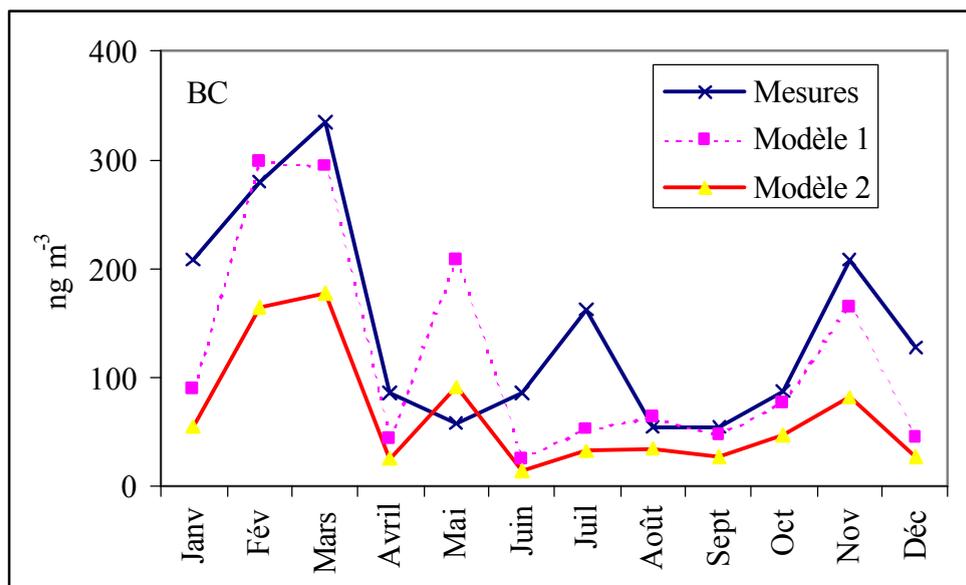


Figure Co- 4 : Comparaison des données de terrain et des concentrations obtenues en sortie du modèle TM3 pour une année type à Severtijärvi pour BC. Le modèle 1 correspond à un run pour lequel le dépôt sec a été fixé à $10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ et le modèle 2 correspond à un run pour lequel le dépôt sec a été fixé à 0.1 cm s^{-1} .

Nous devons rappeler que l'objet de cette comparaison n'est pas d'identifier les raisons des différences entre modèles et mesures mais de faire un premier état des lieux permettant de mesurer le chemin restant à parcourir. Il est de plus très clair qu'un tel travail d'évaluation devra se faire en comparaison avec des bases de données sur l'ensemble du

bassin Arctique (prenant en compte entre autre pour le sulfate les mesures répertoriées dans le chapitre II). Une telle base de données est actuellement très limitée pour la matière organique.

Finalement, l'estimation du forçage radiatif à l'échelle régionale de l'Arctique européen devra nécessairement prendre en compte la fraction liée au sel de mer, sa contribution étant loin d'être négligeable. De plus, l'extension de ce travail à l'ensemble des hautes latitudes nord devra aussi intégrer la contribution des espèces crustales, pour lesquelles les arrivées de printemps en provenance d'Asie sont actuellement très pauvrement reproduites par les modèles de transport grande échelle [*Tegen et Rind, 2000*].

Dans ce contexte, et particulièrement au regard des résultats obtenus avec les mesures d'épaisseur optique indiquant des divergences potentielles importantes en fonction de l'altitude, les mesures actuellement en cours d'acquisition à Summit dans le cadre du programme SCIRA (Source, Caractéristiques et Impact Radiatif des Aérosols aux hautes latitudes Nord, soutenu par l'IFRTP et le PNCA) sur une période de deux ans seront particulièrement intéressantes.

Bibliographie

- Aalto, P., M. Kulmala, and E.D. Nilsson, Nucleation events on the Varrio environmental measurement station, *Journal of Aerosol Science*, 26, S411-S412, 1995.
- Alfaro, S.C., L. Gomes, A. Gaudichet, J.L. Rajot, J.F. Leon, H. Cachier, P. Chazette, F. Dulac, P.R. Sarode, S.R. Inamdar, and J.S. Kadadevarmath, Aerosol model derived from measurements performed at an Indian coastal site during the intensive INDOEX field phase: Size distributions and composition, *Notes de activités instrumentales IPSL no 5, Indoex aérosols*, 77-98, 2001.
- Ammann, M., M. Kalberer, D.T. Jost, L. Tobler, E. Rossler, D. Piguet, H.W. Gaggeler, and U. Baltensperger, Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses, *Nature*, 395, 157-160, 1998.
- Anderson, T.L., D.S. Covert, S.F. Marshall, M.L. Laucks, R.J. Charlson, A.P. Waggoner, J.A. Ogren, R. Caldow, R.L. Holm, F.R. Quant, G.J. Sem, A. Wiendensohler, N.A. Ahlquist, and T.S. Bates, Performance characteristics of high-sensitivity, three-wavelength, total scatter-backscatter nephelometer, *Journal of Atmospheric Oceanic Technology*, 13, 967-986, 1996.
- Andreae, M.O., and H. Raemdonck, Dimethyl sulfide in the surface ocean and the marine atmosphere: A global view, *Science*, 221, 744-747, 1983.
- Andreae, M.O., R.J. Ferek, F. Bermond, K.P. Byrd, R.T. Engstrom, S. Hardin, P.D. Houmère, F. LeMarrec, H. Raemdonck, and R.B. Chatfield, Dimethyl sulfide in the marine atmosphere, *Journal of Geophysical Research*, 90, 12,891-12,901, 1985.
- Andreae, M.O., R.W. Talbot, T.W. Andreae, and R.C. Harris, Formic and acetic acid over the central Amazon region, Brazil. 1. Dry season, *Journal of Geophysical Research*, 93, 1616-1624, 1988.
- Andrés-Hernandez, M.D., J. Notholt, J. Hjorth, and O. Schrems, A DOAS study on the origin of nitrous acid at urban and non-urban sites, *Atmospheric Environment*, 30, 175-180, 1996.
- Ansari, A.S., and S.N. Pandis, Prediction of multicomponent inorganic aerosol behavior, *Atmospheric Environment*, 33, 745-758, 1999.
- Aumont, B., S. Madronich, I. Bey, and G.S. Tyndall, Contribution of secondary VOC to the composition of aqueous atmospheric particles: A modeling approach, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 35, 59-75, 2000.
- Baboukas, E.D., M. Kanakidou, and N. Mihalopoulos, Carboxylic acids in gas and particulate phase above the Atlantic Ocean, *Journal of Geophysical Research*, 105, 14,459-14,471, 2000.
- Barcan, V., E. Kohnatsky, and A. Shylina, Benz(a)pyrene in soils and berries in an area affected by jets over the Kola Peninsula, *Atmospheric Environment*, 34, 1225-1231, 2000.
- Barrie, L.A., and R.M. Hoff, Five years of air chemistry observations in the Canadian Arctic, *Atmospheric Environment*, 19, 1995-2010, 1985.
- Barrie, L.A., Arctic air pollution: An overview of current knowledge, *Atmospheric Environment*, 20, 643-663, 1986.
- Barrie, L.A., M.P. Olson, and K.K. Oikawa, The flux of anthropogenic sulphur into the Arctic from mid latitudes in 1979/80, *Atmospheric Environment*, 23, 2505-2512, 1989.

- Barrie, L.A., S.-M. Li, D.L. Toom, S. Landsberger, and W. Sturges, Lower tropospheric measurements of halogens, nitrates, and sulphur oxides during Polar Sunrise Experiment 1992, *Journal of Geophysical Research*, *99*, 25,453-25,467, 1994.
- Barrie, L., and U. Platt, Arctic tropospheric chemistry: An overview, *Tellus*, *49B*, 450-454, 1997.
- Barrie, L.A., et al., A comparison of large scale atmospheric sulphate aerosol models (COSAM): Overview and highlights, *Tellus*, submitted, 2001.
- Bassett, M.E., and J.H. Seinfeld, Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosol, *Atmospheric Environment*, *17*, 2237-2252, 1983.
- Bassett, M.E., and J.H. Seinfeld, Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosol, II, *Atmospheric Environment*, *18*, 1163-1170, 1984.
- Becker, E., J. Notholt, and A. Herbert, Tropospheric aerosol measurements in the Arctic by FTIR-emission and star photometer extinction spectroscopy, *Geophysical Research Letters*, *26*, 1711-1714, 1999.
- Beine, H.J., M. Engardt, D.A. Jaffe, O. Hov, K. Holmen, and F. Stordal, Measurements of NO_x and aerosol particles at the Ny-Alesund Zeppelin mountain station on Svalbard: Influence of regional and local pollution sources, *Atmospheric Environment*, *30*, 1067-1079, 1996.
- Benkovitz, C.M., M.T. Scholtz, J. Pacyna, L. Tarrason, J. Dignon, E.C. Voldner, P.A. Sipro, J.A. Logan, and T.E. Graedel, Global gridded inventories of anthropogenic emissions of sulfur and nitrogen, *Journal of Geophysical Research*, *101*, 29,239-29,253, 1996.
- Berg, O.H., E. Swietlicki, and R. Krejci, Hygroscopic growth of aerosol particles in the marine boundary layer over the Pacific and Southern Oceans during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE1), *Journal of Geophysical Research*, *103*, 16,535-16,545, 1998.
- Bergin, M.H., J. Xu, J. Fang, L. Zeng, Y. Tong, G.R. Cass, L.G. Salmon, and W.L. Chameides, Measurement of aerosol chemical and radiative properties in Beijing during June 1999, *Journal of Geophysical Research*, *in press*, 2001.
- Bergstrom, R.W., and P.B. Russel, Estimation of aerosol direct radiative effects over the mid-latitude North Atlantic from satellite and *in situ* measurements, *Geophysical Research Letters*, *26*, 1731-1734, 1999.
- Berresheim, H., F.L. Eisele, D.J. Tanner, L.M. McInnes, D.C. Ramsey-Bell, and D.S. Covert, Atmospheric sulfur chemistry and cloud condensation nuclei (ccn) concentrations over the northeastern pacific coast, *Journal of Geophysical Research*, *98*, 12,701-12,711, 1993.
- Binkowski, F.S., and U. Shankar, The regional particulate matter model, 1. Model description and preliminary results, *Journal of Geophysical Research*, *100*, 26,191-26,209, 1995.
- Bode, K., G. Hela, and J. Kesselmeier, Biogenic contribution to atmospheric organic acids, in: *Biogenic volatile organic carbon compounds in the atmosphere*, G. Helas, J. Slanina, and R. Steinbrecher (eds), SPB Academic Pub. (pub), Amsterdam (184pp.), 157-180, 1997.
- Bodhaine, B.A., and J.J. DeLuisi, An aerosol climatology of Samoa, *Journal of Atmospheric Chemistry*, *3*, 107-122, 1985.
- Bodhaine, B.A., Barrow surface aerosol: 1976-1986, *Atmospheric Environment*, *23*, 2357-2369, 1989.

- Bodhaine, B.A., N.C. Alquist, and R.C. Schnell, Three-wavelength nephelometer suitable for aircraft measurement of background aerosol scattering coefficient, *Atmospheric Environment*, 25A, 2357-2369, 1991.
- Bodhaine, B.A., and E.G. Dutton, A long-term decrease in Arctic haze at Barrow, Alaska, *Geophysical Research Letters*, 20, 947-950, 1993.
- Bodhaine, B.A., Aerosol absorption measurements at Barrow, Mauna Loa and the South Pole, *Journal of Geophysical Research*, 100, 8967-8975, 1995.
- Boucher, O., and T.L. Anderson, General circulation model assessment of the sensitivity of direct climate forcing by anthropogenic sulfate aerosols to aerosol size and chemistry, *Journal of Geophysical Research*, 100, 26,117-26,134, 1995.
- Boucher, O., et 29 coauteurs, Intercomparison of models representing direct shortwave radiative forcing by sulfate aerosols, *Journal of Geophysical Research*, 103, 16,979-16,998, 1998.
- Boucher, O., M. Pham, and C. Venkataraman, Simulation of the atmospheric sulfur cycle in the Laboratoire de Météorologie Dynamique General Circulation Model. 1. Model description, *Atmospheric Environment*, Submitted, 2001.
- Bouwman, A.F., D.S. Lee, W.A.H. Asman, F.J. Dentener, K.W. Van Der Hoek, and J.G.J. Olivier, A global high-resolution emission inventory for ammonia, *Global Biogeochemical Cycles*, 11, 561-587, 1997.
- Cadle, R.D., A comparison of volcanic with other fluxes of atmospheric trace gas constituents, *Review of Geophysics*, 18, 746-752, 1980.
- Cairns, J., and R.M. Harrison, *Pollution of the Arctic atmosphere*, edited by W.T. Sturges, Elsevier applied science, 1991.
- Carrico, C.M., M.J. Rood, J.A. Ogren, C. Neusub, A. Wiedensohler, and J. Heintzenberg, Aerosol optical properties at Sagres, Portugal, during ACE-2, *Tellus*, 52B, 694-715, 2000.
- Chan, W.H., and M.A. Lusia, Smelting operations and trace metals in air and precipitation in the Sudbury basin, in *Toxic metals in the atmosphere*, edited by Nriagu and Davidson, Wiley Series, 113-145, 1986.
- Chappellaz, J.A., I.Y. Fung, and A.M. Thompson, The atmospheric CH₄ increase since the Last Glacial Maximum, *Tellus*, 45B, 228-241, 1993.
- Charlson, R.J., J. Langner, H. Rodhe, C.B. Leovy, and G. Warren, Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols, *Tellus*, 43AB, 152-163, 1991.
- Chebbi, A., and P. Carlier, Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review, *Atmospheric Environment*, 30, 4233-4249, 1996.
- Cheng, M.-D., P.K. Hopke, L. Barrie, A. Rippe, M. Olson, and S. Landsberger, Qualitative determination of source regions of aerosol in Canadian high Arctic, *Environmental Science and Technology*, 27, 2063-2071, 1993.
- Chiappello, I., G. Bergametti, B. Chatenet, F. Dulac, I. Jankowiak, C. Liousse, and E.S. Soares, Contribution of the different aerosol species to the aerosol mass load and optical depth over the northeastern tropical Atlantic, *Journal of Geophysical Research*, 104, 4025-4035, 1999.

- Chuang, C.C., J.E. Penner, K.E. Taylor, A.S. Grossman, and J.J. Walton, An assessment of the radiative effects of anthropogenic sulfate, *Journal of Geophysical Research*, *102*, 3761-3778, 1997.
- Clegg, N.A., and R. Tourmi, Non-sea-salt sulfate formation in sea-salt aerosol, *Journal of Geophysical Research*, *103*, 31,095-31,102, 1998.
- Clegg, S.L., P. Brimblecombe, and A.S. Wexler, Thermodynamic model of the system $\text{H}^{\text{+}}\text{-NH}_4^{\text{+}}\text{-Na}^{\text{+}}\text{-SO}_4^{2\text{-}}$, $\text{NO}_3\text{-Cl-H}_2\text{O}$ at 298.15 K, *Journal of Physical Chemistry*, *102*, 2155,-2171, 1998.
- Cofer, W.R., III, V.G. Collins, and R.W. Talbot, Improved aqueous scrubber for collection of soluble atmospheric trace gases, *Environmental Science and Technology*, *19*, 557-560, 1985.
- Cooke, W.F., C. Liousse, H. Cachier, and J. Feichter, Construction of a $1^{\circ}\times 1^{\circ}$ fossil fuel emission data set for carbonaceous aerosol and implementation and radiative impact in the ECHAM4 model, *Journal of Geophysical Research*, *104*, 22,137-22,162, 1999.
- Covert, D.S., and J. Heintzenberg, Size distributions and chemical properties of aerosol at Ny Alesund, Svalbard, *Atmospheric Environment*, *27A*, 2989-2997, 1993.
- Covert, D., A. Wiendensohler, P. Aalto, J. Heintzenber, P.H. McMurry, and C. Leck, Aerosol number size distribution in the arctic marine boundary layer during summer and autumn, *Tellus*, *48B*, 197-212, 1996.
- Curry, J.A., W.B. Rossow, D. Randall, and J.L. Schramm, Overview of Arctic cloud and radiation characteristics, *Journal of Climate*, *9*, 1731-1764, 1996.
- Dabney, S.M., and D.R. Bouldin, Apparent deposition velocity and compensation point of ammonia inferred from gradient measurements above and through alfalfa, *Atmospheric Environment*, *24A*, 2655-2666, 1990.
- D'Almeida, G.A., P. Koepke, and E.P. Shettle, *Atmospheric aerosols: Global climatology and radiative characteristics*, AD Publishing, 559 pp., 1991.
- Davidson, C.I., and R.C. Schnell, Introduction: The special issue of atmospheric environment on Arctic air snow and ice chemistry, *Atmospheric Environment*, *27A*, 2695-2702, 1993.
- Davidson, C.I., J.-L. Jaffrezo, B.W. Mosher, J.E. Dibb, R.D. Borys, B.A. Bodhaine, R.A. Rasmussen, C.F. Boutron, U. Grolach, H. Cachier, J. Ducret, J.-L. Colin, N.Z. Heidam, K. Kemp, and R. Hillamo, Chemical constituents in the air and snow at Dye 3, Greenland - I. Seasonal variations, *Atmospheric Environment*, *27A*, 2709-2722, 1993.
- Dawson, G.A., and J.C. Farmer, Soluble atmospheric trace gases in the southwestern United States 2. Organic species HCHO, HCOOH, CH₃COOH, *Journal of Geophysical Research*, *93*, 5200-5206, 1988.
- De Caritat, P., M. Ayras, H. Niskavaara, V. Chekushin, I. Bogatyrev, and C. Reimann, Snow composition in eight catchments in the central Barents Euro-Arctic region, *Atmospheric Environment*, *32*, 2609-2626, 1998.
- DeMore, W.B., et al., Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, evaluation number 10, *JPL Publication*, 20-92, 1992.

- Dentener, F.J., and P.J. Crutzen, A Three-Dimensional model of the global ammonia cycle, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 19, 331-369, 1994.
- De Santis, F., and I. Allegrini, Heterogeneous reactions of SO₂ and NO₂ on carbonaceous surfaces, *Atmospheric Environment*, 25A, 3061-3064, 1992.
- Dibb, J.E., R.W. Talbot, and M.H. Bergin, Soluble acidic species in air and snow at Summit, Greenland, *Geophysical Research Letters*, 21, 1627-1630, 1994.
- Dignon, J., NO_x and SO_x emissions from fossil fuels: A global distribution, *Atmospheric Environment*, 26A, 1157-1163, 1992.
- Djupstrom, M., J.M. Pacyna, W. Maenhaut, J.W. Winchester, S.-M. Li, and G.E. Shaw, Contamination of Arctic air at three sites during a haze event in late winter 1986, *Atmospheric Environment*, 27A, 2999-3010, 1993.
- Erickson, D.J., C. Seuzaret, W.C. Keene, and S.L. Gong, A general circulation model based calculation of HCl and ClNO₂ production from sea salt dechlorination: Reactive Chlorine Emissions Inventory, *Journal of Geophysical Research*, 104, 8347-8372, 1999.
- Fassi-Fihri, A., K. Suhre, and R. Rosset, Internal and external mixing in atmospheric aerosols by coagulation: Impact on the optical and hygroscopic properties of the sulphate-soot system, *Atmospheric Environment*, 31, 1393-1402, 1997.
- Fehsenfeld, F., J. Calvert, R. Fall, P. Goldan, A.B. Guenther, C.N. Hewitt, B. Lamb, S. Liu, M. Trainer, H. Westberg, and P. Zimmerman, Emissions of Volatile Organic Compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry, *Global Biogeochemical Cycles*, 6, 389-430, 1992.
- Ferek, R.J., P.V. Hobbs, L.F. Radke, and J.A. Herring, Dimethyl sulfide in the Arctic atmosphere, *Journal of Geophysical Research*, 100, 26,093-26,104, 1995.
- Gabriel, R., L. Schäfer, C. Gerlach, T. Rausch, and J. Kesselmeier, Factors controlling the emissions of volatile organic acids from leaves of *Quercus Ilex* (Holm Oak), *Atmospheric Environment*, 33, 1347-1355, 1999.
- Garcia, M.M., and H.R. Leon, Numerical and experimental study on the SO₂ pollution produced by Lerdo thermal power plant, Mexico, *Atmospheric Environment*, 33, 3273-3728, 1999.
- Glasius, M., S. Wessel, C.S. Christensen, J.K. Jacobsen, H.E. Jorgensen, K.C. Klitgaard, L. Petersen, J.K. Rasmussen, T. Stroyer Hansen, C. Lohse, E. Boaretto, and J. Heinemeier, Sources to formic acid studied by carbon isotopic analysis and air mass characterization, *Atmospheric Environment*, 34, 2471-2479, 2000.
- Graedel, T.E., and W.C. Keene, Tropospheric budget of reactive chlorine, *Global Biogeochemical Cycles*, 9, 47-77, 1995.
- Granby, K., A.H. Egelov, T. Nielsen, and C. Lohse, Carboxylic acids: Seasonal variations and relation to chemical and meteorological parameters, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 28, 195-207, 1997.
- Gras, J.-L., Ammonia and ammonium concentrations in the Antarctic atmosphere, *Atmospheric Environment*, 17, 815-818, 1983.

- Gregurek, D., F. Melcher, H. Niskavaara, V.A. Pavlov, C. Reimann, and E.F. Stumpfl, Platinum-group elements (Rh, Pt, Pd) and Au distribution in snow samples from the Kola Peninsula, NW Russia, *Atmospheric Environment*, 33, 3281-3290, 1999.
- Groblicki, P.J., G.T. Wolff, and R.J. Countess, Visibility reducing species in the Denver "brown cloud" – I. Relationships between extinction and chemical composition, *Atmospheric Environment*, 15, 2473-2484, 1981.
- Grosjean, D., Liquid chromatography analysis of chloride and nitrate with "negative" ultraviolet detection: Ambient levels and relative abundance of gas-phase inorganic and organic acids in southern California, *Environmental Science and Technology*, 24, 77-81, 1990.
- Grosjean, D., Ambient levels of formaldehyde, acetaldehyde, and formic acid in southern California: Results of a one-year base-line study, *Environmental Science and Technology*, 25, 710-715, 1991.
- Guenther, A.B., P.R. Zimmerman, P.C. Harley, R.K. Monson, and R. Fall, Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses, *Journal of Geophysical Research*, 98, 12,609-12,617, 1993.
- Guenther, A., C.N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W.A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor, and P. Zimmerman, A global model of natural volatile organic compound emissions, *Journal of Geophysical Research*, 100, 8873-8892, 1995.
- Hansen, J., M. Sato, and R. Ruedy, Radiative forcing and climate response, *Journal of Geophysical Research*, 102, 6831-6864, 1997.
- Harrison, R.M., S. Rapsomanikis, and A. Turnbull, Land-surface exchange in a chemically-reactive system; surface fluxes of HNO₃ and NH₃, *Atmospheric Environment*, 23, 1795-1800, 1989.
- Harrison, R.M., and A.G. Allen, Measurements of atmospheric HNO₃, HCl and associated species on a small network in eastern England, *Atmospheric Environment*, 24A, 369-376, 1990.
- Harrison, R.M., and I.M. Msibi, Validation of techniques for fast response measurement of HNO₃ and NH₃ and determination of the [NH₃][HNO₃] concentration product, *Atmospheric Environment*, 28, 247-255, 1994.
- Haywood, J.M., and K.P. Shine, The effect of anthropogenic sulfate and soot aerosol on the clear sky planetary radiation budget, *Geophysical Research Letters*, 22, 603-606, 1995.
- Hegg, D.A., J. Livingston, P.V. Hobbs, T. Novakov, and P. Russell, Chemical apportionment of aerosol optical depth off the mid-Atlantic coast of the United States, *Journal of Geophysical Research*, 102, 25,293-25,303, 1997.
- Heidam, N.Z., The components of the Arctic aerosol, *Atmospheric Environment*, 18, 329-343, 1984.
- Heintzenberg, J., Size-segregated measurements of particulate elemental carbon and aerosol light absorption at remote Arctic location, *Atmospheric Environment*, 16, 2461-2469, 1982.
- Heintzenberg, J., and C. Leck, Seasonal variation of the atmospheric aerosol near the top of the marine boundary layer over Spitsbergen related to the Arctic sulphur cycle, *Tellus*, 46B, 52-67, 1994.

- Herrmann, H., A. Reese, B. Ervens, F. Wicktor, and R. Zellner, Laboratory and modeling studies of tropospheric multiphase conversions involving some C₁ and C₂ peroxy radicals, *Physical Chemistry of the Earth*, 24, 287-290, 1999.
- Hillamo, R., V.-M. Kerminen, M. Aurela, T. Makela, W. Maenhaut, and C. Leck, Modal structure of chemical mass size distribution in the high Arctic aerosols, *Journal of Geophysical Research*, *accepted*, 2001.
- Hilmer, M., and P. Lemke, On the decrease of Arctic sea ice volume, *Geophysical Research Letters*, 27, 3751-3754, 2000.
- Hitchcock, D.R., L.L. Spiller, and W.E. Wilson, Sulfuric acid aerosols and HCl release in coastal atmospheres: Evidence of rapid formation of sulfuric acid particulates, *Atmospheric Environment*, 14, 165-182, 1980.
- Hoff, R.M., W.R. Leaitch, P. Fellin, and L. Barrie, Mass size distribution of chemical constituents of the winter Arctic aerosol, *Journal of Geophysical Research*, 88, 10,947-10,956, 1983.
- Hoffmann, T., R. Bandur, U. Marggraf, and M. Linscheid, Molecular composition of organic aerosols formed in the α -pinene/O₃ reaction: Implications for new particle formation processes, *Journal of Geophysical Research*, 103, 25,569-25,578, 1998.
- Holland, H.D., *Chemistry of the atmosphere and oceans*, Chap. 5, 153-249, Wiley-Interscience, New-York, 1978.
- Hoppel, W.A., J.W. Fitzgerald, G.M. Frick, R.E. Larson, and E.J. Mack, Aerosol size distributions and optical properties found in marine boundary layer over the Atlantic Ocean, *Journal of Geophysical Research*, 95, 3659-3686, 1990.
- Howell, S.G., and B.J. Huebert, Determining marine aerosol scattering characteristics at ambient humidity from size-resolved chemical composition, *Journal of Geophysical Research*, 103, 1391-1404, 1998.
- Hsu, N.C., J.R. Herman, J.F. Gleason, O. Torres, and C.J. Seftor, Satellite detection of smoke aerosols over a snow/ice surface by TOMS, *Geophysical Research Letters*, 26, 1165-1168, 1999.
- Huffman, H.D., Comparison of the light absorption coefficient and carbon measures for remote aerosols: An independent analysis of data from the improve network, *Atmospheric Environment*, 30, 73-83, 1996a.
- Huffman, H.D., The reconstruction of aerosol light absorption by particle measurements at remote sites: An independent analysis of data from the improve network – II, *Atmospheric Environment*, 30, 85-99, 1996b.
- Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 1995*, edited by J.T. Houghton et al., Cambridge Univ. Press, New York, 1996.
- Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 1999*, edited by J.T. Houghton et al., Cambridge Univ. Press, New York, 2000.
- Isidorov, V., J. Jaroszynska, T. Sacharewicz, and P. Piroznikow, Natural VOC emissions from forests in Poland, *Atmospheric Environment*, 33, 4739-4744, 1999.
- Iversen, T., Numerical modelling of the long range atmospheric transport of sulphur dioxide and particulate sulphate to the Arctic, *Atmospheric Environment*, 23, 2451-2462, 1989.

- Jacob, D.J., and S.C. Wofsy, Photochemistry of biogenic emissions over the Amazon forest, *Journal of Geophysical Research*, *93*, 1477-1486, 1988.
- Jacob, D.J., Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atmospheric Environment*, *34*, 2131-2159, 2000.
- Jacobson, M.Z., A. Tabazadeh, and R.P. Turco, Simulating equilibrium within aerosols and nonequilibrium between gases and aerosols, *Journal of Geophysical Research*, *101*, 9079-9091, 1996.
- Jacobson, M. Z., Numerical techniques to solve condensational and dissolutional growth equations when growth is coupled to reversible reactions, *Aerosol Science and Technology*, *27*, 491-498, 1997a.
- Jacobson, M. Z., Development and application of a new air pollution modeling system, II, Aerosol module structure and design, *Atmospheric Environment*, *31*, 131-144, 1997b.
- Jacobson, M.Z., *Fundamentals of Atmospheric Modeling*, Cambridge University Press, New-York, 656pp., 1999a.
- Jacobson, M.Z., Studying the effects of Calcium and Magnesium on size-distributed nitrate and ammonium with EQUISOLV II, *Atmospheric Environment*, *33*, 3635-3649, 1999b.
- Jacobson, M.Z., Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols, *Nature*, *409*, 695-697, 2001.
- Jaffrezo, J.-L., and C.I. Davidson, The Dye 3 Gas and Aerosol Sampling Program (DGASP): An overview, *Atmospheric Environment*, *27A*, 2781-2785, 1993.
- Jaffrezo, J.-L., C.I. Davidson, H.D. Kuhns, M.H. Bergin, R. Hillamo, W. Maenhaut, J.W. Kahl, and J.M. Harris, Biomass burning signatures in the atmosphere of central Greenland, *Journal of Geophysical Research*, *103*, 31,067-31,078, 1998.
- Jaffrezo, J.-L., C.I. Davidson, H.D. Kuhns, and R. Strader, Seasonal variations in aerosol chemical species on the Greenland Ice Sheet, *Atmospheric Environment*, *submitted*, 2001.
- Joannin, C., Chimie atmosphérique dans les vallées alpines, Rapport de DEA, 50pp., Université Joseph Fourier, Grenoble, 2001.
- Kawamura, K., H. Kasukabe, and L.A. Barrie, Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in Arctic aerosols: One year of observations, *Atmospheric Environment*, *30*, 1709-1722, 1996.
- Keene, W.C., A.A.P. Pszenny, D.J. Jacob, R.A. Duce, J.N. Galloway, J.J. Schultz-Tokos Jr., H. Sievering, and J.F. Boatman, The geochemical cycling of reactive chlorine through the marine troposphere, *Global Biogeochemical Cycles*, *4*, 407-430, 1990.
- Kelley, J.A., D.A. Jaffe, A. Baklanov, and A. Mahura, Heavy metals on the Kola Peninsula: Aerosol size distribution, *The Science of Total Environment*, *160/161*, 135-138, 1995.
- Kelly, W.P., and P.H. McMurry, Measurement of particle density by inertial classification of differential mobility analyzer-generated monodisperse aerosols, *Aerosol Science and Technology*, *17*, 199-212, 1992.

- Kerminen, V.-M., and A. Wexler, Particle formation due to SO₂ oxidation and high relative humidity in the remote marine boundary layer, *Journal of Geophysical Research*, 99, 25,607-25,614, 1994.
- Kerminen, V.-M., and A. Wexler, Growth laws of atmospheric aerosol particles: An examination of the bimodality of the accumulation mode, *Atmospheric Environment*, 22, 3263-3275, 1995.
- Kerminen, V.-M., and A. Wexler, Growth behavior of the marine submicron boundary layer aerosol, *Journal of Geophysical Research*, 102, 18,813-18,825, 1997.
- Kerminen, V.-M., R.E. Hillamo, T. Makela, J.-L. Jaffrezo, and W. Maenhaut, The physico-chemical structure of the Greenland summer aerosol and its relation to atmospheric processes, *Journal of Geophysical Research*, 103, 5661-5670, 1998.
- Khare, P., G.S. Satsangi, N. Kumar, K.M. Kumari, and S.S. Srivastava, HCHO, HCOOH and CH₃COOH in air and rain water at a rural tropical site in north central India, *Atmospheric Environment*, 31, 3867-3875, 1997.
- Khare, P., N. Kumar, and K.M. Kumari, Atmospheric formic and acetic acids: An overview, *Reviews of Geophysics*, 37, 227-248, 1999.
- Khwaja, H.A., Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a semiurban site, *Atmospheric Environment*, 29, 127-139, 1995.
- Kiehl, J.T., T.L. Schneider, P.J. Rasch, M.C. Barth, and J. Wong, Radiative forcing due to sulfate aerosols from simulations with the National Center for Atmospheric Research with the Community Climate Model, Version 3, *Journal of Geophysical Research*, 105, 1441-1457, 2000.
- Kirkevåg, A., T. Iversen, and A. Dahlback, On radiative effects of black carbon and sulphate aerosols, *Atmospheric Environment*, 33, 2621-2635, 1999.
- Kim, Y.P., J.H. Seinfeld, and P. Saxena, Atmospheric gas-aerosol equilibrium, I. Thermodynamic model, *Aerosol Science and Technology*, 19, 157-181, 1993a.
- Kim, Y.P., J.H. Seinfeld, and P. Saxena, Atmospheric gas-aerosol equilibrium, II. Analysis of common approximations and activity coefficient calculation methods, *Aerosol Science and Technology*, 19, 182-198, 1993b.
- Kim, Y.P., and J.H. Seinfeld, Atmospheric gas-aerosol equilibrium: III. Thermodynamics of crustal elements Ca²⁺, K⁺, and Mg²⁺, *Aerosol Science and Technology*, 22, 93-110, 1995.
- Kirchstetter, T.W., R.A. Harley, and D. Littlejohn, Measurement of nitrous acid in motor vehicle exhaust, *Environmental Science and Technology*, 30, 2843-2849, 1996.
- Kleffmann, J., K.H. Becker, and P. Wiesen, Heterogeneous NO₂ conversion processes on acid surfaces: Possible atmospheric implications, *Atmospheric Environment*, 32, 2721-2729, 1998.
- Knipping, E.M., M.J. Lakin, K.L. Foster, P. Jungwirth, D.J. Tobias, R.B. Gerber, D. Dabdub, and B.J. Finlayson-Pitts, Experiments and simulations on ion-enhanced interfacial chemistry on aqueous NaCl aerosols, *Science*, 288, 301-306, 2000.
- Kulmala, M., A. Toivonen, J.M. Makela, and A. Laaksonen, Analysis of the growth of nucleation mode particles observed in Boreal forest, *Tellus*, 50B, 449-462, 1998.

- Langford, A.O., F.C. Fehsenfeld, J. Zachariassen, and D.S. Schimel, Gaseous ammonia fluxes and background concentrations in terrestrial ecosystems of the United States, *Global Biogeochemical Cycles*, 6, 459-483, 1992.
- Langner, J., and H. Rodhe, A global three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 13, 225-263, 1991.
- Lavoué, D., C. Lioussé, H. Cachier, B.J. Stocks, and J.G. Goldammer, Modeling of carbonaceous particles emitted by boreal and temperate wildfires at northern latitudes, *Journal of Geophysical Research*, 105, 26,871-26,890, 2000.
- Leaith, W.R., J.W. Bottenheim, T.A. Biesenthal, S.-M. Li, P.S.K. Liu, K. Asalian, H. Dryfhout-Clark, and F. Hopper, A case study of gas-to-particle conversion in an eastern Canadian forest, *Journal of Geophysical Research*, 104, 8095-8111, 1999.
- Leck, C., E.D. Nilsson, E. Keith Bigg, and L. Backlin, The atmospheric program on the Arctic Ocean Expedition 1996 (AOE-96) – An overview of scientific goals, experimental approach and instruments, *Journal of Geophysical Research*, in press, 2001.
- Lee, D.S., I. Kohler, E. Grobler, F. Rohrer, R. Sausen, L. Gallardo-Klenner, J.G.J. Olivier, F.J. Dentener, and F. Bouwman, Estimations of global NO_x emissions and their uncertainties, *Atmospheric Environment*, 31, 1735-1749, 1997.
- Lefer, B.L., R.W. Talbot, R.C. Harriss, J.D. Bradshaw, S.T. Sandholm, J.O. Olson, G.W. Sachse, J. Collins, M.A. Shipham, D.R. Blake, K.I. Klemm, O. Klemm, K. Gorzelska, and J. Barrick, Enhancement of acidic gases in biomass burning impacted air masses over Canada, *Journal of Geophysical Research*, 99, 1721-1737, 1994.
- Lefer, B.L., R.W. Talbot, and J.W. Munger, Nitric acid and ammonia at a rural northeastern U.S. site, *Journal of Geophysical Research*, 104, 1645-1661, 1999.
- Legrand, M., and M. de Angelis, Light carboxylic acids in Greenland ice: A record of past forest fires and vegetation emissions from the boreal zone, *Journal of Geophysical Research*, 101, 4129-4145, 1996.
- Legrand, M., and P. Mayewski, Glaciochemistry of polar ice cores: A review, *Review of Geophysics*, 35, 219-243, 1997.
- Lehrer, E., D. Wagenbach, and U. Platt, Aerosol chemical composition during the tropospheric ozone depletion at Ny-Alesund/Svalbard, *Tellus*, 49B, 486-495, 1997.
- Lemke, P., M. Harder, and M. Hilmer, The response of Arctic sea ice to global change, *Climatic Change*, 46, 277-287, 2000.
- Li, S.-M., and J.W. Winchester, Particle size distribution and chemistry of late winter Arctic aerosol, *Journal of Geophysical Research*, 95, 13,897-13,907, 1990.
- Li, S.-M., Equilibrium of particle nitrite with gas phase HONO: Tropospheric measurements in the high Arctic during polar sunrise, *Journal of Geophysical Research*, 99, 25,469-25,478, 1994.
- Lindgren, P.F., Diffusion scrubber-ion chromatography for the measurement of trace levels of atmospheric HCl, *Atmospheric Environment*, 26A, 43-49, 1992.
- Lioussé, C., C. Devaux, F. Dulac, and H. Cachier, Aging of Savanna biomass burning aerosols: Consequences on their optical properties, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 22, 1-17, 1995.

- Lohmann, U., and E.F. Feichter, Impact of sulfate aerosols on albedo and lifetime of clouds: A sensitivity study with the ECHAM4 GCM, *Journal of Geophysical Research*, 102, 13,685-13,700, 1997.
- Lohmann, U., W.R. Leaitch, K. Law, L. Larrie, Y. Yi, D. Bergmann, C. Bridgeman, M. Chin, J. Christensen, R. Easter, J. Feichter, A. Jeuken, E. Kjellström, D. Koch, C. Land, P. Rasch, and G.-J. Roelofs, Vertical distributions of sulfur species simulated by large scale atmospheric models in COSAM: Comparison with observations, *Tellus*, submitted, 2001.
- Luecken, D.J., G.S. Tonnesen, and J.E. Sickles II, Differences in NO_y speciation predicted by three photochemical mechanisms, *Atmospheric Environment*, 33, 1073-1084, 1999.
- Maben, J.R., W.C. Keene, J.N. Galloway, and A.A.P. Pszenny, Tropospheric HCl: Performance of a mist chamber sampling technique based on a low-ppbv calibration gas source, *Eos Trans. AGU*, 74, Fall Meeting suppl., 111, 1993.
- Maenhaut, W., P. Cornille, J.M. Pacyna, and V. Vitols, Trace element composition of the atmospheric aerosol in the Norwegian Arctic, *Atmospheric Environment*, 23, 2551-2569, 1989.
- Makela, J.M., P. Aalto, V. Jokinen, T. Pohja, A. Nissinen, S. Palmroth, T. Markkanen, K. Seitsonen, H. Lihavainen, and M. Kulmala, Observations of ultrafine aerosol particle formation and growth in boreal forest, *Geophysical Research Letters*, 24, 1219-1222, 1997.
- Malm, W.C., and S.M. Kreidenweis, The effects of models of aerosol hygroscopicity on the apportionment of extinction, *Atmospheric Environment*, 31, 1965-1976, 1997.
- Marchand, N., P. Masclet, J.-L. Jaffrezo, V. Ricard, J.-L. Besombes, and R. Hillamo, HAP and MOP in the Finnish Arctic, *in preparation*, 2001.
- Martin, R.S., H. Westberg, E. Allwine, L. Ashman, J.C. Farmer, and B. Lamb, Measurement of Isoprene and its atmospheric oxidation products in a central Pennsylvania deciduous forest, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 13, 1-32, 1991.
- McCulloch, A., M.L. Aucott, C.M. Benkovitz, T.E. Graedel, G. Kleiman, P.M. Midgley, and Y.-F. Li, Global emissions of hydrogen chloride and chloromethane from coal combustion, incineration and industrial activities: Reactive Chlorine Emissions Inventory, *Journal of Geophysical Research*, 104, 8391-8403, 1999.
- McGovern, F.M., F. Raes, R. Van Dingenen, and H. Maring, Anthropogenic influences on the chemical and physical properties of aerosols in the Atlantic subtropical region during July 1994 and July 1995, *Journal of Geophysical Research*, 104, 14,309-14,319, 1999.
- McInnes, L.M., D.S. Covert, P.K. Quinn, and M.S. Germani, Measurements of chloride depletion and sulfur enrichment in individual sea-salt particles collected from the remote marine boundary layer, *Journal of Geophysical Research*, 99, 8257-8268, 1994.
- McMurry, P.H., and M.R. Stolzenburg, On the sensitivity of particle size to relative humidity for Los Angeles aerosols, *Atmospheric Environment*, 23, 497-507, 1989.
- Mehlmann, A., and P. Warneck, Atmospheric gaseous HNO₃, particulate nitrate, and aerosol size distributions of major ionic species at a rural site in western Germany, *Atmospheric Environment*, 29, 2359-2373, 1995.

- Meng, Z., J.H. Seinfeld, and P. Saxena, Gas/aerosol distribution of formic and acetic acids, *Aerosol Science and Technology*, 23, 561-578, 1995a.
- Meng, Z., J.H. Seinfeld, P. Saxena, and Y.P. Kim, Atmospheric gas-aerosol equilibrium: IV. Thermodynamics of carbonates, *Aerosol Science and Technology*, 23, 131-154, 1995b.
- Mészáros, E., A. Molnár, and J. Ögren, Scattering and absorption coefficients vs. chemical composition of fine atmospheric aerosol particles under regional conditions in Hungary, *Journal of Aerosol Science*, 29, 1171-1178, 1998.
- Milford, C., M.A. Sutton, A.G. Allen, A. Karlsson, B.M. Davison, J.D. James, K. Rosman, R.M. Harrison, and J.N. Cape, Marine and land-based influences on atmospheric ammonia and ammonium over Tenerife, *Tellus*, 52B, 273-289, 2000.
- Mlot, C., A clearer view of why plants make haze, *Science*, 268, 641-642, 1996.
- Myhre, G., A. Myhre, and F. Stordal, Historical evolution of radiative forcing of climate, *Atmospheric Environment*, 35, 2361-2373, 2001.
- Nagel, D., A. Herber, L.W. Thomason, and U. Leiterer, Vertical distribution of the spectral aerosol optical depth in the Arctic from 1993 to 1996, *Journal of Geophysical Research*, 103, 1857-1870, 1998.
- Nenes, A., S.N. Pandis, and C. Pilinis, Continued development and testing of a new thermodynamic aerosol model module for urban and regional air quality models, *Atmospheric Environment*, 33, 1553-1560, 1999.
- NERI Technical Report No. 221, *Pollution of the Arctic troposphere: Northeast Greenland 1990-1996*, Published by the Ministry of Environment and energy national environmental research institute, 1998.
- Nolte, C.G., P.A. Solomon, T. Fall, L.G. Salmon, and G.R. Cass, Seasonal and spatial characteristics of formic and acetic acids concentrations in the southern California atmosphere, *Environmental Science and Technology*, 31, 2547-2553, 1997.
- Nriagu, J.O., R.D. Coker, and L.A. Barrie, Origin of sulphur in Canadian haze from isotope measurements, *Nature*, 349, 142-145, 1991.
- Odum, J.R., T. Hoffmann, F. Bowman, D. Collins, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld, Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields, *Environmental Science and Technology*, 30, 2580-2585, 1996.
- Offenberg, J.H., and J.E. Baker, Aerosol size distributions of elemental and organic carbon in urban and over-water atmospheres, *Atmospheric Environment*, 34, 1509-1517, 2000.
- Paatero, J., J. Hatakka, R. Mattsson, and Y. Viisanen, Analysis of daily ²¹⁰Pb air concentrations in Finland, 1967-1996, *Radiation Protection Dosimetry*, 77, 191-198, 1998.
- Pandis, S.N., L.M. Russell, and J.H. Seinfeld, The relationship between DMS flux and CCN concentration in remote marine regions, *Journal of Geophysical Research*, 99, 16,945-16,957, 1994.
- Pakkanen, T.A., V.-M. Kerminen, R.E. Hillamo, M. Mäkinen, T. Mäkelä, and A. Virkkula, Distribution of nitrate over sea-salt and soil derived particles - Implications from a field study, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 24, 189-205, 1996.

- Pankow, J.F., An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 28, 185-188, 1994a.
- Pankow, J.F., An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol, *Atmospheric Environment*, 28, 189-193, 1994b.
- Pham, M., and O. Boucher, Simulation of the atmospheric sulfur cycle in the Laboratoire de Météorologie Dynamique General Circulation Model. 2. Model evaluation, *Atmospheric Environment*, submitted, 2001.
- Pilegaard, K., P. Hummelshoj, and N.O. Jensen, Nitric oxide emission from a Norway spruce forest floor, *Journal of Geophysical Research*, 104, 3433-3445, 1999.
- Pilinis, C., and J.H. Seinfeld, Continued development of a general equilibrium model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols, *Atmospheric Environment*, 21, 2453-2466, 1987.
- Pilinis, C., J.H. Seinfeld, and D. Grosjean, Water content of atmospheric aerosols, *Atmospheric Environment*, 23, 1601-1606, 1989.
- Pilinis, C., S.N. Pandis, and J.H. Seinfeld, Sensitivity of direct climate forcing by atmospheric aerosols to aerosol size and composition, *Journal of Geophysical Research*, 100, 18,739-18,754, 1995.
- Pio, C.A., and R.M. Harrison, The equilibrium of ammonium chloride aerosol with gaseous hydrochloric acid and ammonia under tropospheric conditions, *Atmospheric Environment*, 21, 1243-1246, 1987.
- Pio, C.A., and D.A. Lopes, Chlorine loss from marine aerosol in a coastal atmosphere, *Journal of Geophysical Research*, 103, 26,263-26,272, 1998.
- Pirrone, N., I.M. Hedgecock, and L. Forlano, Role of the ambient aerosol in the atmospheric processing of semivolatile contaminants: A parameterized numerical model (Gas-particle Partitioning (GASPAR)), *Journal of Geophysical Research*, 105, 9773-9790, 2000.
- Polissar, A.V., P.K. Hopke, P. Paatero, Y.J. Haufmann, D.K. Hall, B.A. Bodhaine, E.G. Dutton, and J.M. Harris, The aerosol at Barrow, Alaska: Long-term trends and source location, *Atmospheric Environment*, 27A, 1339-1346, 1999.
- Preunkert, S., M. Legrand, and D. Wagenbach, Causes of enhanced fluoride levels in Alpine ice cores over the last 75 years: Implications for the atmospheric fluoride budget, *Journal of Geophysical Research*, in press, 2001.
- Pszenny, A.A.P., W.C. Keene, D.J. Jacob, S. Fan, J.R. Maben, M.P. Zetwo, M. Springer-Young, and J.N. Galloway, Evidence of inorganic chlorine gases other than hydrogen chloride in marine surface air, *Geophysical Research Letters*, 20, 699-702, 1993.
- Puxbaum, H., C. Rosenberg, M. Gregori, C. Lanzerstorfer, E. Ober, and W. Winiwarter, Atmospheric concentrations of formic acid and acetic acid and related compounds in eastern and northern Austria, *Atmospheric Environment*, 22, 2841-2850, 1988.
- Querol, X., A. Alastuey, A. Chaves, B. Spiro, F. Plana, and A. Lopez-Soler, Sources of natural and anthropogenic sulphur around the Teruel power station, NE Spain. Interferences from sulphur isotope chemistry, *Atmospheric Environment*, 34, 333-345, 2000.

- Quesada, J., D. Grossmann, E. Fernandez, J. Romero, E. Sanchueza, G. Moortgat, and P.J. Crutzen, Ground based gas phase measurements in Surinam during the LBA-Claire 98 experiment, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 389, 15-36, 2001.
- Quinn, P.K., R.J. Charlson, and T.S. Bates, Simultaneous observations of ammonia in the atmosphere and ocean, *Nature*, 335, 336-338, 1988.
- Quinn, P.K., S.F. Marshall, T.S. Bates, D.S. Covert, and V.N. Kasputin, Comparison of measured and calculated aerosol properties relevant to the direct radiative forcing of tropospheric sulfate aerosol on climate, *Journal of Geophysical Research*, 100, 8977-8991, 1995.
- Raatz, W.E., An anticyclonic point of view on low-level tropospheric long-range transport, *Atmospheric Environment*, 23, 2501-2504, 1989.
- Raatz, W.E. The climatology and meteorology of Arctic air pollution, in *Pollution of the Arctic atmosphere*, edited by W.T. Sturges, 43-96, Elsevier applied science, 1991.
- Raynaud, D., J. Jouzel, J.-M. Barnola, J. Chappellaz, R.J. Delmas, and C. Lorius, The ice record of greenhouse gases, *Science*, 259, 926-934, 1993.
- Reid, J.S., P.V. Hobbs, R.J. Ferek, D.R. Blake, J.V. Martins, M.R. Dunlaps, and C. Liousse, Physical, chemical, and optical properties of regional hazes dominated by smoke in Brazil, *Journal of Geophysical Research*, 103, 32,059-32,080, 1998.
- Reimann, C., P. De Caritat, J.H. Hallraker, T. Volden, M. Ayras, H. Nikavaara, V.A. Chekushin, and V.A. Pavlov, Rainwater composition in eight Arctic catchments in northern Europe (Finland, Norway and Russia), *Atmospheric Environment*, 31, 159-170, 1997.
- Reisinger, A.R., Observations of HNO₂ in the polluted winter atmosphere: Possible heterogeneous production on aerosols, *Atmospheric Environment*, 34, 3865-3874, 2000.
- Riba, M.L., and L. Torres, Terpenes: Biosynthesis and transport in plants; emission and presence in the troposphere, in: *Biogenic volatile organic carbon compounds in the atmosphere*, G. Helas, J. Slanina, and R. Steinbrecher (eds), SPB Academic Pub. (pub), Amsterdam (184pp.), 115-143, 1997.
- Rothrock, D.A., Y. Yu, and G.A. Maykut, Thinning of Arctic sea-ice cover, *Geophysical Research Letters*, 26, 3469-3472, 1999.
- Rotstajn, L.D., Indirect forcing by anthropogenic aerosols: A global climate model calculation of the effective radius and cloud-lifetime effects, *Journal of Geophysical Research*, 104, 9369-9380, 1999.
- Rudolph, J., B. Ramacher, C. Plass-Dülmer, K.P. Müller, and R. Koppmann, The indirect determination of chlorine atom concentration in the troposphere from changes in the patterns of non-methane hydrocarbons, *Tellus*, 49B, 592-601, 1997.
- Ruellan, S., Etude comparative des aérosols carbonés en milieu tropical, urbain et arctique: spécificité des sources et évolution dans l'atmosphère, Thèse de 3^{ème} cycle, 195pp., Université Paris VII, Paris, 2000.
- Saltbones, J., A. Foss, and J. Beartnicki, Threat to Norway from potential accidents at the Kola nuclear power plant. Climatological trajectory analysis and episode studies, *Atmospheric Environment*, 34, 407-418, 2000.

- Saxena, P., A.B. Hudischewskyj, C. Seigneur, and J.H. Seinfeld, A comparative study of equilibrium approaches to the chemical characterization of secondary aerosols, *Atmospheric Environment*, 20, 1471-1483, 1986.
- Saxena, P., and C. Seigneur, On the oxidation of SO₂ to sulfate in atmospheric aerosols, *Atmospheric Environment*, 21, 807-812, 1987.
- Schult, I., J. Feichter, and W.C. Cooke, Effect of black carbon and sulfate aerosols on the global radiation budget, *Journal of Geophysical Research*, 102, 30,107-30,117, 1997.
- Schultz Tokos, J.J., S. Tanaka, T. Morikami, H. Shigetani, and Y. Hashimoto, Gaseous formic and acetic acids in the atmosphere of Yokohama, Japan, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14, 85-94, 1992.
- Seinfeld, J.H., and S.N. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*, Wiley: New York, 1326pp., 1998.
- Servant, J., G. Kouadio, B. Cros, and R. Delmas, Carboxylic monoacids in the air of Mayombe forest (Congo): Role of the forest as a source or sink, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 12, 367-380, 1991.
- Sharkey, T.D., and E.L. Singaas, Why plants emit isoprene, *Nature*, 374, 769, 1995.
- Shaw, G.E., Aerosol measurements in central Alaska, 1982-1984, *Atmospheric Environment*, 19, 2025-2031, 1985.
- Sievering, H., J. Boatman, J. Galloway, W. Keene, Y. Kim, M. Luria, and J. Ray, Heterogeneous sulfur conversion in sea-salt aerosols particles: The role of aerosol water content and size distribution, *Atmospheric Environment*, 25A, 1479-1485, 1991.
- Simon, P.K., and P.K. Dasgupta, Continuous measurement of gaseous nitrous and nitric acid and particulate nitrite and nitrate, *Environmental Science and Technology*, 29, 1534-1541, 1995.
- Simon, V., L. Luchetta, and L. Torres, Estimating the emission of volatile organic compounds (VOC) from the French forest ecosystem, *Atmospheric Environment*, 35S, 115-126, 2001.
- Sirois, A., and L.A. Barrie, Arctic lower tropospheric trends and composition at Alert, Canada: 1980-1995, *Journal of Geophysical Research*, 104, 11,599-11,618, 1999.
- Sloane, C.S., Optical properties of aerosols of mixed composition, *Atmospheric Environment*, 18, 871-878, 1984.
- Sloane, C.S., and G.T. Wolff, Prediction of ambient light scattering using a physical model responsive to relative humidity: Validation with measurements from Detroit, *Atmospheric Environment*, 19, 669-680, 1985.
- Sloane, C.S., Effect of composition on aerosol light scattering efficiencies, *Atmospheric Environment*, 20, 1025-1037, 1986.
- Smirnov, A., Y. Villevalde, N.T. O'Neill, A. Royer, and A. Tarussov, Aerosol optical depth over the oceans: Analysis in terms of synoptic air mass types, *Journal of Geophysical Research*, 100, 16,639-16,650, 1995.

- Steinbrecher, R., Isoprene: Production by plants and ecosystem-level estimates, in: *Biogenic volatile organic carbon compounds in the atmosphere*, G. Helas, J. Slanina, and R. Steinbrecher (eds), SPB Academic Pub. (pub), Amsterdam (184pp.), 101-114, 1997.
- Swietlicki, E., J. Zhou, O.H. Berg, B.G. Martinsson, G. Frank, S.-I. Cederfelt, U. Dusek, A. Berner, W. Birmili, A. Wiedensohler, B. Yuskiewicz, and K.N. Bower, A closure study of sub-micrometer aerosol particle hygroscopic behaviour, *Atmospheric Research*, *50*, 205-240, 1999.
- Talbot, R.W., K.M. Beecher, R.C. Harris, and W.R. Cofer III, Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site, *Journal of Geophysical Research*, *93*, 1638-1652, 1988.
- Talbot, R.W., M.O. Andreae, H. Berresheim, D.J. Jacob, and K.M. Beecher, Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over central Amazonia 2. Wet season, *Journal of Geophysical Research*, *95*, 16,799-16,811, 1990.
- Talbot, R.W., A.S. Vijgen, and R.C. Harriss, Soluble species in the Arctic summer troposphere: Acidic gases, aerosols, and precipitation, *Journal of Geophysical Research*, *97*, 16,531-16,543, 1992.
- Talbot, R.W., B.W. Mosher, B.G. Heikes, D.J. Jacob, J.W. Munger, B.C. Daube, W.C. Keene, J.R. Maben, and R.S. Artz, Carboxylic acids in the rural continental atmosphere over the eastern United States during the SCAPE, *Journal of Geophysical Research*, *95*, 16799-16811, 1995.
- Talbot, R.W., E.M. Scheuer, B.L. Lefer, and W.T. Luke, Measurements of sulfur dioxide during GASIE with the mist chamber technique, *Journal of Geophysical Research*, *102*, 16,273-16,278, 1997.
- Tegen, I., P. Hollrig, M. Chin, I. Fung, D. Jacob, and J. Penner, Contribution of different aerosol extinction to optical thickness: Estimates from model results, *Journal of Geophysical Research*, *102*, 23,895-23,915, 1997.
- Tegen, I., and D. Rind, Influence of the latitudinal temperature on soil dust concentration and deposition in Greenland, *Journal of Geophysical Research*, *105*, 7199-7212, 2000.
- Tegen, I., D. Koch, A.A. Lacis, and M. Sato, Trends of tropospheric aerosol loads and corresponding impact on direct radiative forcing between 1950 and 1990: A model study, *Journal of Geophysical Research*, *105*, 26,971-26,989, 2000.
- Ten Harkel, The effects of particle-size distribution and chloride depletion of sea-salt aerosols on estimating atmospheric deposition at a coastal site, *Atmospheric Environment*, *31*, 417-427, 1997.
- Tuovinen, J.-P., T. Laurila, H. Lattila, A. Ryaboshapko, P. Brukhanov, and S. Korolev, Impact of the sulphur dioxide sources in the Kola peninsula on air quality in northernmost Europe, *Atmospheric Environment*, *27A*, 1379-1395, 1993.
- Valkama, I., and J. Rossi, Description of the model TRADOS, in *evaluation of long-range atmospheric transport models using environmental radioactivity data from the Chernobyl accident: The ATMES report*, W. Klug, G. Graziani, G. Grippa, D. Pierce, and C. Tassone, 171-182, Elsevier, New York, 1992.
- Van Dorland, R., F.J. Dentener, and J. Lesiueveld, Radiative forcing due to tropospheric ozone and sulfate aerosols, *Journal of Geophysical Research*, *102*, 28,079-28,100, 1997.

- Van Hove, L.W.A., A.J. Koops, E.H. Adema, W.J. Vredenberg, and G.A. Pieters, Analysis of the uptake of the atmospheric ammonia by leaves of *phaseolus vulgaris* L., *Atmospheric Environment*, 21, 1759-1763, 1987.
- Van Hove, L.W.A., E.H. Adema, W.J. Vredenberg, and G.A. Pieters, A study of the adsorption of NH₃ and SO₂ on leaf surfaces, *Atmospheric Environment*, 23, 1479-1486, 1989.
- Virkkula, A., and R.E. Hillamo, Three-wavelength nephelometer measurements in the Finnish Arctic, *Journal of Aerosol Science*, 26, S451-S452, 1995.
- Virkkula, A., M. Mäkinen, R. Hillamo, and A. Stohl, Atmospheric aerosol in the Finnish Arctic: particle number concentrations, chemical characteristics, and source analysis, *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 1997-2002, 1995.
- Virkkula, A., Performance of a differential optical absorption spectrometer for surface O₃ measurements in the Finnish Arctic, *Atmospheric Environment*, 31, 545-555, 1997.
- Virkkula, A., R.E. Hillamo, V.-M. Kerminen, and A. Stohl, The influence of Kola peninsula, continental European and marine sources on the number concentrations and scattering coefficients of the atmospheric aerosol in Finnish Lapland, *Boreal Environment Research*, 2, 317-336, 1997.
- Virkkula, A., M. Aurela, R.E. Hillamo, T. Mäkelä, T. Pakkanen, V.-M. Kerminen, W. Maenhaut, F. François, and J. Cafmeyer, Chemical composition of atmospheric aerosol in the European sub-Arctic: Contribution of the Kola peninsula smelters areas, central Europe, and the Arctic sea, *Journal of Geophysical Research*, 104, 23,681-23,696, 1999.
- Voisin, D., M. Legrand, and N. Chaumerliac, Scavenging of acidic gases (HCOOH, CH₃COOH, HNO₃, HCl, and SO₂) and ammonia in mixed liquid-solid water clouds at the Puy de Dôme mountain (France), *Journal of Geophysical Research*, 105, 6817-6835, 2000.
- Volpe, C., M. Wahlen, A.A.P. Pszenny, and A.J. Spivack, Chlorine isotopic composition of marine aerosols: Implications for the release of reactive chlorine and HCl cycling rates, *Geophysical Research Letters*, 25, 3831-3834, 1998.
- Waggoner, A.P., R.E. Weiss, N.C. Ahlquist, D.S. Covert, S. Will, and R.J. Charlson, Optical characteristics of atmospheric aerosols, *Atmospheric Environment*, 15, 1891-1909, 1981.
- Wang, S.C., and R.C. Flagan, Scanning Electrical Mobility Spectrometer, *Aerosol Science and Technology*, 13, 230-240, 1990.
- Weber, R.J., P. H. McMurry, F.L. Eisele, and D.J. Tanner, Measurement of expected nucleation precursor species and 3-500 nm diameter particles at Mauna Loa observatory, Hawaii, *Journal of Atmospheric Sciences*, 52, 2242-2257, 1995.
- Weber, R.J., J.J. Marti, P.H. McMurry, F.L. Eisele, D.J. Tanner, and A. Jefferson, Measurements of new particle formation and ultrafine particle growth rates at a clean continental site, *Journal of Geophysical Research*, 102, 4375-4385, 1997.
- Wexler, A.S., and J.H. Seinfeld, Second-generation inorganic aerosol model, *Atmospheric Environment*, 25A, 2731-2748, 1991.
- Whitehead, D.C., and D.R. Lockyer, Decomposing grass herbage as a source of ammonia in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 23, 1867-1869, 1989.

- Wiedensohler, A., D.S. Covert, E. Swietlicki, P. Aalto, J. Heintzenberg, and C. Leck, Occurrence of an ultrafine particle mode less than 20 nm in diameter in the marine boundary layer during Arctic summer and autumn, *Tellus*, 48B, 213-222, 1996.
- Williams, K.D., A. Jones, D.L. Roberts, C.A. Senior, and M.J. Woodage, The response of the climate system to the indirect effects of anthropogenic sulfate aerosols, *Climate Dynamics*, 17, 845-856, 2001.
- Zellweger, C., M. Ammann, P. Hofer, and U. Baltenperger, NO_y speciation with a combined wet effluent diffusion denuder-aerosol collector coupled to ion chromatography, *Atmospheric Environment*, 33, 1131-1140, 1999.
- Zervas, E., X. Montagne, and J. Lahaye, C₁-C₅ organic acids emissions from an SI engine: Influence of fuel and air/fuel equivalence ratio, *Environmental Science and Technology*, 35, 2746-2751, 2001.
- Zhang, X.Q., P.H. McMurry, S.V. Hering, and G.S. Casuccio, Mixing characteristics and water content of submicron aerosols measured in Los Angeles and at the Grand Canyon, *Atmospheric Environment*, 27A, 1593-1607, 1993.
- Zhuang, H., C.K. Chan, M. Fang, and A. Wexler, Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles, *Atmospheric Environment*, 33, 4223-4233, 1999.

Annexe 1

Carbonaceous aerosols in the Finnish arctic atmosphere

Stéphane Ruellan¹, Hélène Cachier¹, Vincent Ricard², Jean-Luc Jaffrezo² and Risto Hillamo³

Submitted to Tellus 26/02/2000

¹: Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Bât. 12, Campus CNRS, avenue de la Terrasse, 91198 Gif sur Yvette, France.

E-mail: cachier@lsce.cnrs-gif.fr

²: Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, Rue Molière, 38402 St Martin d'Hères, Cedex, France

E-mail: jlj@glaciog.ujf-grenoble.fr

³: Finnish Meteorological Institute, Air Quality Department, Sahaajankatu 20E, FIN-00810 Helsinki, Finland

E-mail: risto.hillamo@fmi.fi

Abstract

A 2-year monitoring campaign took place in Sevettijärvi station (69°35'N, 28°50'E, 130 m a.s.l), located in the Finnish Arctic. We present here results mainly for black carbon (BC) and organic carbon (OC) aerosols, total particle number density in the aitken (CN), and accumulation ($N_{0.3-0.5}$) modes. Measurements of the water soluble organic content of aerosols (WSOC) performed during the Summer 1998 intensive campaign are also presented. A sector analysis based on 4-day backtrajectory observation points out different characteristic situations which are reflected in the whole data set by an important variation of all parameters. Marine air displays low BC concentrations ($23 \pm 13 \text{ ng m}^{-3}$; $n=25$) typical of remote background values of the Northern hemisphere. Continental air from Russia, Continental Europe and the Kola Peninsula displays high BC concentrations (average: $260 \pm 180 \text{ ng m}^{-3}$; $n=52$), whereas air masses from Scandinavia are characterized by lower BC concentrations ($55 \pm 46 \text{ ng m}^{-3}$; $n=12$). Continental inputs are more important in winter (50 % of air masses from backtrajectory analysis) than in summer (16 % of air masses) which creates a seasonality for combustion aerosol concentrations at the site (BC = $181 \pm 146 \text{ ng m}^{-3}$; $n=62$ and $123 \pm 116 \text{ ng m}^{-3}$; $n=67$ in winter and summer respectively). Conversely OC concentrations display an inverse pattern. During summer OC concentrations are higher ($740 \pm 775 \text{ ng m}^{-3}$; $n=67$) than during winter ($288 \pm 155 \text{ ng m}^{-3}$; $n=61$) probably due to an efficient production of secondary OC particles by photolytic conversion of anthropogenic and biogenic VOC's. Parallel thermal and optical measurements of BC allow to propose distinct calibration factor for the aethalometer during the June-August period (8.5) and the rest of the year (14) using cellulose filters. In the case of quartz fiber filters calibration factors have to be multiplied by 1.5. Concordant indicators (bigger particles, lower specific attenuation coefficient, higher WSOC/OC) suggest the occurrence of a substantial particle aging when long-range transported.

1. Introduction

On a global scale, aerosols affect climate through many mechanisms and feedbacks, and their final effect is difficult to assess (IPCC, 1995; Shine and Forster, 1999). Much concern has emerged for the Arctic region which is predicted to be sensitive to global climate changes. Moreover, the role of anthropogenic aerosols in the polar atmosphere is particularly

complex due to their interaction with atmospheric water (Blanchet, 1995) and several subsequent feedbacks.

The Arctic region closely surrounded by continents is characterized by a low aerosol background seasonally enhanced by marine or continental inputs. For example the sharp increase of pollutants regularly occurring in winter and known as the Arctic Haze, is a meteorological phenomenon related to the position of the polar Arctic front creating an important enhancement of transport from lower latitudes associated with low removal rates (Barrie, 1986). In addition, the polar sunrise has been shown to favor conditions of active photochemistry on a pool of atmospheric gases accumulated during the Arctic night (Barrie et al., 1988), which can significantly increase the concentration of secondary aerosols. Modeling of aerosol transport and radiative impact in this region is tentative (Kahl et al., 1993) as models still poorly reproduce the Arctic haze phenomenon (Barrie et al., 2000) and since large uncertainties remain on aerosol source strengths and atmospheric properties. Improvement is partly dependent on long-term observations and it thus appears mandatory to increase the still limited number of selected sites devoted to the characterization of Arctic aerosol properties and cycles.

The European Arctic Aerosol Study (EAAS) was designed to measure the chemical and optical properties of aerosol constituents in the Arctic troposphere and investigate their seasonal variability. Field measurements were conducted at Sevettijärvi station (69°35'N, 28°50'E, 130 m a.s.l), located in the Finnish Arctic, at one of the Northernmost location of the European Continent. A continuous monitoring of aerosol number concentration, chemical composition and optical properties was performed from July 1997 through July 1999. Previous studies were conducted at that site to monitor aerosol and gas concentrations and to evaluate the contribution of different sources to the chemistry of the remote Finnish Arctic atmosphere (Virkkula et al., 1997; Virkkula et al., 1999). This site is alternatively influenced by marine, vegetation (Boreal Forest biogenic emissions and biomass burning), and anthropogenic sources, all sources being expected to generate aerosols. Furthermore, due to its location above the polar circle, the station is in complete darkness during winter time from October to February. The marked seasonality of insolation gives also an opportunity to study the effect of photochemistry on the formation of secondary particles.

Aerosols may contribute to the radiative forcing by absorbing or scattering light. The importance of black carbon, the main contributor to light absorption, has been previously pointed out in the Arctic atmosphere (Rosen et al., 1981; Hopper et al., 1994) and its significant radiative effect has been estimated (Rosen and Hansen, 1984; Wendling et al.,

1985). Among scattering species sulfate received most attention as climate-interacting component of remote aerosols (Wigley, 1991; Kiehl and Brieglieb, 1993; Charlson et al., 1991; Mitchell et al., 1995). Contrarily, probably because of the paucity of data, the effect of particulate organics on arctic climate is still poorly known.

In this work we focus on the study of carbonaceous aerosols. We present chemical measurements performed during the two year monitoring period together with additional observations obtained during an intensive campaign conducted in July 1998 and we attempt to characterize the aerosol diversity in relation with source apportionment.

2. Experimental work

The location of Severtijärvi station (69°35'N, 28°50'E, 130 m a.s.l) is reported in Figure 1 (figures are inserted after the text). This site is surrounded by the Lapland forest, in a nearly inhabited area, a few kilometers from the nearest farms and roads, and local contamination may be almost excluded. This site was founded by the Finnish meteorological Institute (FMI) and the Finnish Forest Research Institute in summer 1991 and first devoted to the study of hazardous effects of anthropogenic emissions from the Kola Peninsula on Lapland forest (Tikkanen and Niemelä, 1995). Measurements presented here were conducted over a 2 year monitoring period, extending from July 1997 to June 1999 and during an intensive campaigns which took place in summer 1998. For all measurements, sampling line inlets were located above the roof of the station seven meters above ground. Measurements consisted in parallel semi continuous analyses and filter samplings. Meteorological data such as temperature (T), total solar radiation and wind direction (WD) presented in this work were continuously monitored five meters above ground level.

2.1. Filter measurements

Sampling for bulk particulate carbon analysis was performed at ambient temperature with 47 mm diameter solvent extracted quartz fiber filters (Whatman, QMA). Filters were loaded in open face filter holders under a laminar flow hood and stored in individual air tight glass jars. After sampling, exposed samples were kept at 4°C in the dark until analysis. The low concentrations encountered required a 4 day sampling duration at 3 m³ h⁻¹ flowrate. A set of 174 samples was collected over the program. The analytical protocol routinely applied in our laboratory (Cachier et al., 1989) comprises a removal of carbonate before carbon analysis. Black carbon (BC) and organic carbon (OC) are separated during a thermal pre-treatment (at

340°C during 2 hours under pure oxygen). BC and TC (TC = OC + BC) are then determined on aliquots of the same filter by coulometric titration using a Ströhlein Coulomat 702C analyzer with a precision of the order of 10% for samples analyzed here.

These quartz filters were also used for the determination of the specific attenuation coefficient (σ_{ATTN}) of black carbon on quartz filters. For that purpose, prior to the analysis of BC and OC, an aliquot of 18 mm diameter was punched and its optical attenuation (ATTN) measured using an AE-8 Aethalometer devoted to this type of analysis (Liousse et al., 1993). After determination of the BC mass concentration, the σ_{ATTN} value was calculated from the following equation:

$$\sigma_{\text{ATTN}} = \frac{(\text{ATTN} \times \text{S})}{\text{BC}} \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

S: filter surface (S=0.95 cm²)

BC: black carbon mass accumulated on the filter aliquot (thermal analysis)

Although σ_{ATTN} is obtained from the attenuation over the full spectrum of visible light, we assume that this value is very similar to σ_{ATTN} (550 nm).

Aerosol was also sampled for analysis of ionic chemical species using a virtual impactor (VI). This setting allows to sample aerosols at a 1 m³ h⁻¹ flowrate in two size ranges with aerodynamic diameters Da < 2.5 μm and 2.5-15μm respectively (Virrkula et al., 1999), with a sampling duration of 2 days (half that used for carbonaceous aerosol). Teflon filters (Zefluor, Gelman Science, porosity 1μm, diameter 47 mm) were used for this collection. Loading and storage of filters followed the same clean procedure as that described for quartz filters. Cations (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) were analyzed with a Dionex 100 chromatograph, using a CS12 column, following the conditions prescribed by the Dionex Company. Anions were analyzed in parallel with a Dionex 500 chromatograph fitted with an AS11 column following a protocol described in (Jaffrezo et al., 1998b). The 13 min analytical run allows the determination of major inorganic ions (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻), several mono- and dicarboxylic acids (formate (HCOO⁻), acetate (CH₃COO⁻), oxalate ((COO⁻)₂), succinate (C₄H₄O₄²⁻) glutarate (C₅H₆O₄²⁻), and methanesulfonate (CH₃SO₃⁻). The data set obtained for ionic species will be discussed in another paper (Ricard et al., 2000). Here we are only presenting results obtained for sulfate and sodium during the first year, which includes 155 pairs of filters.

During the summer 1998 intensive campaign we also performed additional filter samplings dedicated to the determination of the water soluble organic fraction (WSOC) of the

carbonaceous aerosol. For that purpose we collected particles on 0.4 μm and 8 μm Nuclepore polycarbonate membranes mounted on a stack filter unit system (SFU) which separates fine and coarse particles with a cut-off diameter of approximately 2 μm . Sampling duration was 96 hours at a 2 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ flowrate. 7 pairs of samples were collected. After sampling, filters were stored at 4°C in the dark until analysis. WSOC was determined by analysis of the Nuclepore membranes following a protocol recently set up in our laboratory. This protocol consists first in an aerosol dissolution in ultra pure water, followed by filtration and the determination of the dissolved organic carbon after extraction. This protocol is described in details in another paper (Ruellan et al., 1999).

Bulk aerosol collection for IC analysis of ionic species was also performed in summer 1997 and 1998. Teflon filters (Zefluor, Gelman Science, porosity 1 μm , diameter 47 mm) mounted in all-teflon filter holders were used for collection at a 1.5 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ flowrate. A 12-hour sampling time was adopted in summer 1997, and decreased to 6 hours during the summer 1998 campaign. After collection, filter were stored at 4°C or immediately analyzed following the protocol used for VI samplings. The results obtained with bulk aerosol sampling will be discussed here for summer 1998 only for the purpose of comparison with the parallel WSOC measurements.

2.2. Semi-continuous measurements

Particle number concentrations were monitored as 5 min averages in three size fractions. The number concentrations of the smallest particles (CN, diameter above 14 nm) were obtained with a condensation nuclei counter (TSI, model 3760/7610 CPC). This instrument was coupled with a 2-channel laser particle counter (LPC, TSI model 7430) allowing the detection of particles with diameter larger than 0.3 μm ($N_{0.3}$) and 0.5 μm ($N_{0.5}$) respectively. This setting is fully described in (Virkkula et al., 1997). From these parallel measurements we calculated the number concentration of particles in the accumulation ($N_{0.3-0.5} = N_{0.3} - N_{0.5}$) mode. Since $N_{0.3}$ is on average 50 times lower than CN, we may assume that CN is dominated by aiten particles. We also calculated the relative contribution of the accumulation mode using the $N_{0.3-0.5}/\text{CN}$ ratio.

An aethalometer AE-10 (Magee Scientific) was used to get semi continuous records of black carbon concentrations (BC_{ae}). A time base of 30 min was adopted combined with a flowrate of approximately 14 lpm. In this instrument, black carbon mass accumulated on a filter is obtained by conversion of optical attenuation measurements of a visible light beam ($\text{ATTN} = 100 \times \text{Ln}[I_0/I]$) with a calibration factor ($k = 14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, indicated by the

manufacturer for the use of high flow cellulose filters). Filters were changed manually every 4-days in order to work with an attenuation under the critical value of 80 and to avoid a saturation in the attenuation measurements. k represents also the specific attenuation coefficient of BC particles (σ_{ATTN}) deposited on the aethalometer cellulose filters. A comparison with σ_{ATTN} values (determined on quartz fiber filters) shows that k is well correlated to σ_{ATTN} but was systematically 1.5 times lower, underlying the filter dependency of the BC attenuation obtained with the aethalometer optical measurement. Of interest is a comparison between BC filter mass concentration obtained by the thermal method and BC_{aeth}. This comparison shows a poor correlation ($r^2 = 0.3$, $n=171$) over the whole data set. However, some seasonal trends for the calibration factor k may be observed. On average in winter, BC filter concentrations are in agreement with BC_{aeth} ($\text{BC}/\text{BC}_{\text{aeth}} = 0.97 \pm 0.78$; $n=57$), suggesting a good evaluation of the aethalometer calibration factor. In winter, the high standard deviation found is due to abrupt changes of k related to changes of air mass origin toward the continental sector. In this case, old aerosols are, as expected (Liousse et al., 1993), associated with low k (≈ 6) and the aethalometer response is an important underestimation of BC mass concentration. In summer, aethalometer data were found to underestimate BC concentrations ($\text{BC}/\text{BC}_{\text{aeth}} = 1.67 \pm 1.84$; $n=57$) on average. Observation of the 2-year long set of data suggests that, however, at our site, high resolution measurements of BC mass concentrations with the aethalometer could be obtained by choosing a calibration factor value of 8.5 during the June-August period and 14 during the rest of the year.

SO₂ was measured with a Differential Optical Absorption Spectrometer (DOAS, AR500, Opsis AB) allowing also the measurement of O₃, NO₃ radicals and gaseous H₂O. The DOAS is based on the absorption of a high pressure Xenon light beam through a path length of 1021 m and the wavelength window of 280.7 - 319.3 nm is used for SO₂ determination. In good visibility conditions the detection limit for SO₂ is approximately 0.1-0.15 ppbv. Prior to data interpretation, SO₂ concentrations were first calculated for normal atmospheric condition (1013 mbar and 273 °K). A more detailed description of the DOAS is given by (Virkkula, 1997).

2.3. Air mass classification

Origin of air masses reaching the site were retrieved every hour with three dimensional 4-days back-trajectories arriving at ground level. For this purpose we used the TRADOS model developed at FMI (Valkama and Rossi, 1992), based on the numerical 6-

hour forecasts of the Finnish version of the Nordic HIRLAM (High Resolution Limited Area Model) weather prediction model (Valkama et al., 1995).

Air masses reaching Sevetijärvi were then separated in three groups of: pure marine (Arctic ocean and Norwegian sea), pure continental (comprising Scandinavia, Continental Europe (referred as Continental Europe) and Russia) and mixed (both marine and continental) type. Aside this grouping, special attention was put on air masses possibly influenced by the Kola Peninsula. This area is located approximately 70 km Eastward from our station (Figure 1) and is indeed characterized by a high density of non-ferrous metal smelters. It was found to be the main contributor of sulfur emissions north of the Arctic circle (Tuovinen et al., 1993). Filter samples and corresponding integrated measurements were then grouped in light of the above mentioned classification in order to retrieve the chemical signature of the different source regions.

3. Results

3.1. Source variability

BC, OC concentrations measured on the 174 filters collected over the two-year period together with corresponding integrated measurements for other parameters measurements (SO_4^{2-} , SO_2 , CN, BC_{ae} , σ_{ATTN} and T) are reported in Table 1.

	BC ng m^{-3}	TC ng m^{-3}	BC/TC	OC ng m^{-3}	BC_{ae} ng m^{-3}	σ_{ATTN} $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	CN cm^{-3}	SO_2 $\mu\text{g m}^{-3}$	SO_4^{2-} ng m^{-3}	T $^{\circ}\text{C}$
Mean	153	607	0.25	466	186	17.8	925	4.6	1104	
Sd	150	627	0.16	549	178	8.2	672	7.1	802	
Median	95	444	0.21	315	122	16.4	745	1.9	854	
Min	3	26	0.02	38	9	2.8	63	0.3	84	-35
Max	789	4444	0.67	4160	884	39.5	4011	39.2	4172	18
n	173	174	172	171	163	138	175	125	105	164

Mean: arithmetic mean. Sd: Standard deviation. n: number of samples. BC and BC_{ae} : Black Carbon (filter and aethalometer measurements). CN: Condensation Nucleus. σ_{ATTN} : specific attenuation coefficient (550nm). T: temperature

Table AnI- 1: Basic statistics on filter averages

Although concentrations are 4-day integrated values, a high variability is observed for many parameters. These wide ranges of values clearly shows that the site is alternatively influenced by pristine and polluted air. A particularly high variability may be observed for SO₂ concentrations confirming the influence of sources located in the nearby Kola Peninsula area (Virkkula et al., 1997). The temporal evolution of BC, OC and CN concentrations over the full sampling period is presented in Figure 2, which shows that very large variations can exist for the concentrations in a matter of a few days. Figure 2 also indicates some extend of co-variation for these three parameters. Finally, a seasonal pattern with lower concentrations in winter is apparent from the raw data, at least for OC and CN. These different type of variations are discussed below in terms of changes in the sources of the air masses and atmospheric chemistry.

Location	Period	BC (ng m ⁻³)	CN (cm ⁻³)	References
Sevettijärvi. Finland	July 97 – June 99	1-3000	3-19700	This work
Alert. Canada (1)	June 89 - Dec. 90	<16-300		(Hopper et al., 1994)
Barrow. Alaska*	March - April 86	50-300	100-2000	(Hansen et al., 1989)
Spitzbergen*	Febr.- May 94		3-2000	(Beine et al., 1996)
Spitzbergen (2)	Winter 90-92	95	59	(Heintzenberg and Leck, 1994)
Spitzbergen (2)	Summer 90-91	11	91	(Heintzenberg and Leck, 1994)
Greenland/Summit (2)	Summer 93 and 94		180-200	(Jaffrezo et al., 1998a)
Greenland/Summit (3)	Summer 94 and 95	10-60		(Pertuisot, 1997)
Greenland. Dye 3 (3)	Spring-Summer 89	20±10		(Ducret, 1993)
Greenland. Dye 3 (3)	Fall -Winter 88-89	76±42		(Ducret, 1993)

Hourly averages except (1): 12 hours (2): seasonal background and (3): weekly averages. *: local pollution was excluded.

Table AnI- 2: Comparison with other arctic site BC and CN aerosol data.

A comparison with other high latitude sites is shown in Table 2, where it may be seen that Greenland sites display the lowest BC concentrations. The continental Arctic sites such as Alert (Canada), Point Barrow (Alaska), Ny Alesund (Spitzbergen) and Sevettijärvi (this site) display higher concentration levels, along with wider ranges for BC and CN characteristic of alternatively remote and fairly polluted atmosphere. As a first approach it appears that BC concentrations in Northern Finland can be higher than in other parts of the

Arctic. A wind sector analysis performed for January 1998 and presented in Figure 3 shows that highest BC and CN concentrations correspond to either Kola Peninsula sector (East) or the continental Eastern Europe or Russian sector (South-East). It is thus mandatory and mostly interesting for our site to take into account the origin of air masses and their influence on the observed concentrations.

3.2. Chemical validation of air sectorization

We first tried to validate the classification of air masses which is based on backtrajectories only, using chemical concentrations of specific tracers. Seasonal variations were characterized by calculating monthly averages for the different parameters. Additionally, for each month of the experiment, from the analysis of air mass backtrajectories we calculated the relative frequency of marine, continental and mixed air. The frequency of occurrence for continental, marine or mixed air masses was found to be of 36, 28 and 36 % respectively during the whole 2-year experiment. Continental inputs showed a maximum influence during the October-April period (50% of air masses on average), whereas the maximum marine influence was, as expected, observed in spring (75 % and 86 % of marine air masses in May 1997 and May 1998 respectively). This feature is in good agreement with the well known variability of the polar front location which, in winter, moves toward lower latitudes, favoring the Northward atmospheric transport from industrial source regions to the Arctic basin (Barrie, 1986).

To test the robustness of our air mass classification, we selected marine and continental tracers. A good agreement between chemical signatures and air mass origin was found. BC, a primary combustion derived compound can unambiguously be used as a continental tracer. As reported in Figure 4a, BC monthly concentration levels are closely linked to the continental influence of air masses. Also, the coarse sodium (Na_c^+), chosen as a marine tracer was found to peak when marine air influence is the most significant over Sevetijärvi (Figure 4b).

Some notable exceptions may however be noted. During July 1998, an increase of Na_c^+ is observed though no backtrajectory was of pure marine origin. However during that particular month, air masses were mainly (52%) of mixed origin (both marine and continental) as confirmed by important sea salt concentrations. Another interesting period is the July 1997 period, where BC and OC concentrations were exceptionally high (250 and 1760 ng m^{-3} respectively) in spite of a more important marine than continental influence (55 % and 22 % respectively). For comparison, July 98 shows much lower BC and OC mean

concentrations (155 and 931 ng m⁻³ respectively) despite a more important continental influence (48 %). This apparent contradiction between air mass data and chemical signature may suggest a superimposed source (biogenic, domestic or forest fire) whose origin will be discussed later.

3.3. Aerosol chemical profiles according to the source regions

The detailed classification of backtrajectories was used to evaluate the aerosol signature of each source area (marine, Scandinavia, Kola peninsula and Russia) and its annual mean contribution and to the atmospheric aerosol load over Sevetijärvi. It must be underlined that for this source characterization exercise, among the 174 filters collected 89 only could enter the above mentioned classification, the others were excluded due to the mixed origin of air masses.

3.3.1. Chemical signature

Among the species analyzed here, BC, SO₄²⁻_f (mostly non-sea salt fine sulfate), and CN are usually associated to anthropogenic emissions whereas Na⁺_c can be mainly associated to the marine source. In Table 3 we report the mean concentrations and ratios of interest obtained for the different sectors.

As expected, marine air is characterized by the lowest concentrations for BC and SO₄²⁻_f, and CN and the highest Na⁺_c concentration values. The very low BC content (23 ± 13 ng m⁻³) is comparable to the Arctic background values found in Greenland (Table 2). Scandinavian air masses display also relatively low BC and SO₄²⁻_f concentrations reflecting moderate industrial and human activities whereas Na⁺_c concentrations reflect a substantial influence of marine air. Whatever the air-mass, for Russian, Continental Europe and Kola air masses, BC concentrations are one order of magnitude higher or more (from 244 to 340 ng m⁻³) than in marine air whereas SO₄²⁻_f is 4 to 5 times higher and CN is from 1 to 2 times higher. These concentration results clearly point to an overwhelming impact of fossil fuel combustions and show the long-range transport at our site and the large scale influence of continental source areas.

For the aerosol organic fraction (OC) differences between the various source areas are less important than observed for BC. When air mass origin shifts from the Scandinavian/marine clean sector to the continental source areas (Kola, Continental Europe and Russia), OC concentrations increase by a factor of two. Thus the OC/BC ratios display significantly different values between the polluted (1-2.6) and cleaner sectors (8-11). The

particularly high OC/BC ratios observed for the Scandinavian and marine sectors may be attributed to a higher contribution of local biogenic OC sources and to a photochemical production of particulate OC recalling that such sectors occur much more frequently during summer.

		BC	OC	OC/BC	CN	σ_{ATTN}	N_1/CN	SO_4^{2-f}	Na^+_c	SO_2	SO_4^{2-f}/BC	S*/BC
	M	23	180	11	490	22	0.02	403	217	0.6	36	61
Marine	SD	13	122	10	350	11	0.013	271	135	0.3	41	34
	n	25	25	25	26	17	22	17	17	19	16	12

	M	55	271	8	530	24	0.02	601	70	0.5	17	51
Scand.	SD	46	170	6	330	13	0.011	291	34	0.1	9	9
	n	12	12	12	12	8	12	8	8	4	8	4

	M	244	481	2.6	1190	18	0.025	1951	79	19.8	8	116
Kola	SD	190	526	2	810	6	0.014	1050	108	9.6	5	132
	n	40	39	39	37	38	36	16	16	16	16	6

	M	285	280	1	610	13	0.06	1888	91	1.5	7**	15**
Europe	SD	136	200	0.3	600	3	0.05	666	72	0.8	-	-
	n	7	5	5	5	5	7	2	2	3	2	1

	M	340	390	1.4	1080	18	0.03	1885	19	3	6**	14**
Russia	SD	159	115	0.8	500	9	0.015	542	16	0.6	-	-
	n	5	5	5	5	5	5	3	3	2	3	1

Scand.: Scandinavian air masses

M, SD, and n are the Mean, the Standard Deviation and the number of samples

BC, OC, SO_4^{2-f} (fine sulfate), Na^+_c (coarse sodium) are in $ng\ m^{-3}$

CN is in cm^{-3}

SO_2 is in $\mu g\ m^{-3}$

σ_{ATTN} : specific attenuation coefficient (550nm) determined on quartz fiber filters ($m^2\ g^{-1}$)

N_1 is the number of particles with diameters between 0.3 and 0.5 μm

*: S is total Sulfur from both SO_4^{2-f} and SO_2 expressed in gS

** : Low number of cases, ratio calculated as $[\text{Mean } (SO_4^{2-f})]/BC$, $[\text{Mean S } (SO_2) + \text{Mean S } (SO_4^{2-f})]/\text{Mean BC}$ and $3x [(\text{Mean S}/BC)/\text{Mean } SO_4^{2-f}/BC]$.

SO_4^{2-f}/BC in gSO_4^{2-f} per gBC and S/BC in gS per gBC.

Table AnI- 3: Source signature obtained for the different sectors. Sectorization obtained from 4-day backtrajectory observation

For continental influenced sectors, the $\text{SO}_4^{2-}/\text{BC}$ ratio is found in a range (7 to 17) comparable to what found at other remote sites. For a matter of comparison at Alert this ratio is 17 (Hopper et al., 1994) while at the lower latitude site of Finokalia (Crete) aerosols are characterized by a value of 9 (Cachier, 1998). However, if the total anthropogenic atmospheric sulfur is considered (S, comprising both gaseous sulfur as SO_2 and particulate nss sulfate SO_4^{2-}), it may be seen that 80 to 90% of sulfur is found in the gas phase. The very high S/BC ratio values attests to the impact of combustions of high sulfur content fuels in the Arctic region. This is particularly visible for the S/BC ratio obtained for the Kola sector which is one order of magnitude higher than the other continental values obtained for the Russian and European sectors and confirms that this region could be one of the main contributor to sulfur emission in the Arctic (Tikkanen and Niemelä, 1995). Finally, the unexpectedly high S/BC ratio obtained for the marine sector suggests a possible influence of Kola industries in the clean sector.

3.3.2. Aerosol aging

Our sector classification has allowed to identify source areas situated at different distances from our site and to investigate modification of aerosols by aging. Areas in order of increasing distance to the site were: Kola, Scandinavia, Russia and Continental Europe.

After the emission, a fairly rapid photochemical conversion of SO_2 into SO_4^{2-} is expected. We thus calculated the average $S_{\text{SO}_2}/S_{\text{SO}_4}$ ratio for each sector. For Kola, the most vicinal source area the $S_{\text{SO}_2}/S_{\text{SO}_4}$ ratio (44) is much higher than for the other sectors showing that in air masses originating from this region, 98% of sulfur is present as gaseous SO_2 . Consistent $S_{\text{SO}_2}/S_{\text{SO}_4}$ values found for the other sectors (5-9) suggest that the conversion $S_{\text{IV}}/S_{\text{VI}}$ occurs within a few hundred kilometers.

The aerosol mean size may also be used as an aging indicator, provided that originally aerosols were similar in their respective source regions. For anthropogenic aerosols changes may be tracked by evolution of the $N_{0.3-0.5}/\text{CN}$ ratio which represents the accumulation mode. Interestingly, from Table 3 no trend of the accumulation mode abundance can be observed for the different sectors excepted for the “oldest” continental sector only which apparently has bigger particles than the others. It may thus be hypothesized that the most important part of aerosol coagulation processes would occur rapidly within the source region.

Previous works have reported a decrease with aging processes of σ_{ATTN} the BC specific attenuation coefficient (Liousse et al., 1995; Martins et al., 1998). Authors related this

decrease to a particle growth or an enhancement of their sphericity during their transport. A theoretical approach using Mie theory indeed predicts a decrease of σ_{ATTN} with increasing radius above $0.01 \mu\text{m}$ ((Liousse et al., 1993) and references therein). In our samples, the decrease of σ_{ATTN} with source distance is consistent with these previous observations. A notable exception is however found for the Kola Peninsula source aerosols for which higher σ_{ATTN} values would have been expected due to short transport to our site. An explanation could be that Kola industries emit coarse particles which are likely to reduce absorbing properties of aerosols.

The water soluble fraction of carbonaceous aerosols (WSOC) can also serve as aerosol aging indicator and has been investigated in Sevetijärvi for the summer 1998 filter samples. The water soluble behavior of organic aerosols may be attributed to the presence of polar compounds such as alcohols, carbonyls, carboxylic acids and more complex oxidized compounds (Saxena and Hildemann, 1996). These compounds are oxidation products of either volatile organic compounds or primary organic aerosols reacting with oxidants (O_3 , OH , NO_3) formed by photochemistry. WSOC concentrations were found on average $355 \pm 290 \text{ ng m}^{-3}$ ($n=7$). The fine fraction (below $2 \mu\text{m}$) was found to represent on average the most important part ($73 \pm 6 \%$ ($n=6$)) of the total WSOC analyzed. Previous studies have reported an increase of the WSOC/OC ratio with particle aging induced by photochemical processes (Sempéré and Kawamura, 1994; Ruellan et al., 1999). In our samples, the WSOC/OC ratio varies from 17 to 53 % with an average value of $35 \pm 15 \%$ ($n=7$). We compared the water soluble organic fraction with the corresponding sample organic acid content obtained by IC. It may be noticed that among the species, a good correlation was found between the WSOC/OC ratio and Formate ($r^2 = 0.8$; $n=7$), Acetate ($r^2 = 0.8$; $n=7$) and Glycolate ($r^2 = 0.7$; $n=7$) only. However the sum of these three species concentrations represents only a small mass fraction ($7 \pm 2 \%$; $n=7$) of the total WSOC analyzed suggesting that the bulk WSOC content in aerosols is driven by other species. This is in accordance with previous works (Zappoli et al., 1999) indicating that high molecular weight organic molecules may be the most abundant component of aerosol WSOC. Interestingly the three samples displaying the highest WSOC/OC ratios ($41 \pm 7 \%$; $n=3$) correspond to continental air masses from Russia and Continental Europe. This average value, although lower than those previously found in the industrial area of the Pô Valley in Italy (64% , (Zappoli et al., 1999)) suggests an important hydrophilic character of industrial organic particles sampled at Sevetijärvi. Other samples with lower WSOC content (WSOC/OC = $26 \pm 9 \%$; $n=4$) were found to be influenced by air

masses having a more pronounced Scandinavian influence. In spite of the small number of samples analyzed, these results suggest that the high WSOC content is associated to a long-range transport and could be favored by aging processes.

The OC/BC ratio in aerosols is also subjected to notable changes by aging. Among other processes occurring during the atmospheric transport, the dissolution of a fraction of OC by cloud processing may occur, leading to a decrease of the OC/BC ratio. If we hypothesize that anthropogenic emissions have the same OC/BC ratio at the source, the decrease observed between Kola (OC/BC =2.6), Russian (OC/BC =1.4) and the Continental European (OC/BC =1) sectors is in agreement with a loss of OC during atmospheric transport.

3.4. Seasonal variations

		BC	OC	TC	OC/BC	SO ₄ ²⁻ _f	SO ₄ ²⁻ _c	SO ₄ ²⁻ _f /BC	CN	N ₁ /CN	σ _{ATTN}
	M	123	740	863	7.7	754	110	18.6	1134	0.015	14
Summer	SD	116	775	870	5.2	532	78	19.6	690	0.011	8
	n	67	67	67	67	29	29	26	58	50	54
	M	181	288	459	3.8	1107	64	17.1	553	0.034	20
Winter	SD	146	155	276	7.1	925	52	30.2	330	0.020	7
	n	62	61	63	61	36	36	34	64	64	49

All atmospheric concentrations are in ng m⁻³

M, SD, and n are the Mean, the Standard Deviation and the number of samples

SO₄²⁻_f: fine sulfate SO₄²⁻_c: coarse sulfate

CN is in cm⁻³

N₁ is the number of particles with diameters between 0.3 and 0.5 μm

σ_{ATTN}: specific attenuation coefficient (550nm) determined on quartz fiber filters (m² g⁻¹)

Table AnI- 4: Characteristics of winter and summer samples

In Table 4, we reported average concentrations and ratios of interest for the two distinct periods of summer (May-September) and winter (November-February). Also, monthly variations of OC and BC concentrations and OC/BC ratio may be observed in Figure 5. It may be seen that OC concentrations remain low and fairly constant along the autumn and winter season whereas BC displays important variations. During both summer 1997 and summer 1998 months an important enhancement of the OC/BC ratio values is observed, which is driven mostly by the increase of OC concentrations. The decoupling of BC and OC during the Arctic night is unexpected as they are likely to originate from similar combustion

sources. It may be also seen from our set of data that although SO_4^{2-} is the dominant species during winter as shown by the $\text{SO}_4^{2-}/\text{BC} + \text{OC}$ ratio value of 3.2 ± 2 ($n = 36$), the summer values point out the important contribution of carbonaceous particles in the aerosol phase (ratio value of 2 ± 1.6 ; $n = 26$).

However, the important increase of OC concentrations in summer (2.5 higher than in winter) may be explained by photochemical formation of new OC particles. The large seasonal variation of solar radiation reaching Sevettijärvi (located North of the polar circle) is likely to induce large concentration variations of aerosols for which a secondary production is expected. Photochemical processes favor mainly the formation of particulate sulfate or particulate OC, the latter from the conversion of volatile organic compounds (VOC's) of either biogenic or anthropogenic origin. In Figure 6 we report the monthly evolution of both $\text{SO}_4^{2-}/\text{BC}$ and OC/BC ratios in parallel with the monthly total solar radiation. Unexpectedly, the $\text{SO}_4^{2-}/\text{BC}$ ratio is rather similar in summer (19 ± 20 ; $n=26$) and in winter (17 ± 30 ; $n=34$) in spite of a more efficient formation of sulfate in summer. This feature could be attributed to the highest frequency of rains in summer time which may lead to a preferential scavenging of sulfate particles and thus explain a decrease of the $\text{SO}_4^{2-}/\text{BC}$ ratio. However, the rather flat profile of this ratio along the year suggests that in winter time in the absence of light SO_2 may be efficiently converted into SO_4^{2-} . This conversion could follow other chemical pathways than the classically mentioned photochemical processes and among others, heterogeneous conversion at the surface of the abundant BC particles could be envisaged (De Santis and Allegrini, 1992).

Conversely, the OC/BC ratio seems to be more strongly driven by total solar radiation and displays lower winter (4 ± 7 ; $n=61$) than summer (8 ± 5 ; $n=67$) values. As reported in Table 4, it may be also seen that the accumulation mode fraction of particles ($N_{0.3-0.5}/\text{CN}$ ratio) is particularly low in summer. So it may be concluded that the summer time increase of OC is accompanied by a growing importance of the aitken mode (CN) of particles. These two concordant indicators point to the summer time formation of secondary organic particles from a pool of biogenic and/or anthropogenic volatile organic compounds (VOC's). We investigated the possible sources of VOC's or new primary particulate organic aerosols to explain the summer enhancement of OC particles. The marine source of particulate organic is likely to be weak (Cachier et al., 1986). However, an intense source of biogenic VOC could be the boreal forest which terpene emissions are active in summer. Terpene emissions are found to be strongly temperature dependent (Lerdeau, E. personal communication; (Kesselmeier and Staudt, 1999)) whereas there is no solar radiation dependency of emissions.

But terpenes can be rapidly photo-oxidized into particulate organics within 1 hour (Pandis et al., 1991). So, in summer due to the conjunction of two factors (higher temperature and insolation), the release of natural VOC's could easily lead to the formation of particulate organics. In Figure 7, we reported the GEIA (Global Emissions Inventory Activity) modeled terpene emissions for the year 1990. A sharp increase of terpene emission may be observed in mid-summer. Natural VOC emissions could thus contribute to the observed summer time increase of the OC/BC ratio. Higher values in summer may be also attributed to another source of secondary OC as the photolytic conversion of anthropogenic VOC's such as aromatic species which are probably abundant at our site and can also produce OC particles (Odum et al., 1997). It may be hypothesized that at the end of the arctic night, the anthropogenic pool of VOC is the major source of secondary OC. Whereas in the heart of summer, biogenic VOC would be the main organic precursors and easily balance the decrease of continental input occurrence thus maintaining high OC concentration levels. Observation of OC relative abundance (traced by the OC/BC ratio) as shown in Figure 6 and Figure 7 points out a striking parallel increase of the organic particle abundance and the total solar radiation throughout the whole summer season. OC abundance is there apparently driven by 2 distinct sources at the beginning of the season (May 1998 and April/May 1999) or during the mid-summer period which confirms the hypothesis (of the anthropogenic source followed by the biogenic source of secondary organic particles) proposed above.

We also focused on the summer 1997 period where OC concentrations were particularly high. As reported in Figure 8, an important peak of OC may be observed in mid-July accompanied by a particularly important increase of the temperature expected to enhance terpene emissions. During that event, high atmospheric pressures were also recorded suggesting a strong anticyclonic situation probably leading to a significant subsidence of air masses. Backtrajectories, showing the influence of local air masses confirm this hypothesis. As a slight increase of BC was also observed (Figure 8), an additional fire source, either a local contamination due to domestic fires or vicinal boreal forest fires, may be envisaged. To check this hypothesis we used organic acid IC data as biomass burning effluents are known to be particularly enriched in organic acid species and ammonium (Andreae et al., 1988; Baudet et al., 1990). Observation of the IC data (normalized to BC) for both the July 1997 and the July 1998 periods shows an enrichment for formate and acetate only. However, the effect of the pronounced temperature increase on biogenic emissions might have produced the same result. As the Fo/Ac ratio is significantly different in biomass burning and biogenic emissions (the former containing relatively more acetate (Helas et al., 1992)), we evaluated this ratio

from our data set. It could be easily verified that the Fo/Ac ratio did not exhibit pronounced trends throughout the episode (Fo/Ac~1.3-2.4) and thus concluded that biomass burning was not the primary origin of the OC increase. In addition, this conclusion was also supported by the observation of the global fire maps (<http://www.mtv.sai.jrc.it/projects/fire/home.html>) where no fire pixel could be observed in vicinal Scandinavia during July 1997. It must be noted that throughout the 2-year experiment, no biomass burning event could be suspected, suggesting a generally low contribution of fires to aerosol concentration at Sevetijärvi site and confirming recent assumptions on the global boreal fire source (Lavoué et al., 2000).

BC particle σ_{ATTN} values (measured on quartz fiber filters) display also marked seasonal trends (Table 4). The lower σ_{ATTN} values observed in summer are not consistent with the previously observed decrease of σ_{ATTN} with source distance since, in summer the impact of long distance sources (Central Europe and Russia) is lower than in winter. The state of mixing of BC with other aerosols may contribute to explain this phenomenon. If BC exists separately from the other particles in an external mixture, it is then a less effective absorbing species than when incorporated within other aerosols or cloud droplets in an internal mixture (Chylek et al., 1996; Haywood et al., 1997). In our site, the absorbing properties of BC may thus be affected by the summer additional source of fine secondary aerosols expected to lead to a more externally mixed aerosol.

4. Conclusion

Sevetijärvi presents a contrasted meteorological situation which is reflected by a high variability of aerosol concentrations and composition. Analysis of 4-day backtrajectories show a good agreement between the aerosol loads and the different origins of air masses reaching the site. These results confirm that for this site, backtrajectories constitute a powerful instrument to interpret chemical measurements. Combustion sources impacting the site, as shown by BC concentrations, were found to be, in order of decreasing importance: Russia, the Kola Peninsula, Continental Europe and Scandinavia. Backtrajectory analysis shows a predominant contribution of continental air masses during the October-April period and a shift toward more marine influence in spring and summer. Due to the continental character of our site, aerosol characteristics are more variable than at more remote locations. However, when air masses originate from the Arctic ocean, concentrations were found to be of the same order as the Arctic background values observed in Greenland. The conjunction of two factors

(decrease of continental inputs and formation of secondary organic particles) lead to a marked summer/winter difference in the aerosol composition. BC concentrations which are strongly linked to continental inputs display significantly higher levels in winter than summer. An opposite seasonal pattern was found for OC concentrations which winter OC concentrations remain at low level whereas during summer higher OC concentrations could be attributed to biogenic and anthropogenic secondary organic particles. Our data also provides evidence for particle aging traced by different ratios ($\text{SO}_4^{2-}/\text{BC}$, OC/BC , WSOC/OC and $\text{N}_{0.3-0.5}/\text{CN}$).

The chemical data presented here will be also utilized for modeling purposes. The aerosol mix has been shown to display important seasonal variations which may have consequences on the particle optical and radiative properties. Work on these data is currently in progress. In winter, we found that the absorbing part (driven by BC concentrations) is indeed more important (181 ± 116) than in summer (123 ± 146). The significant hydrophilic character of the carbonaceous particles (traced by the WSOC/OC ratio; mean value 35%) suggests that a substantial aging of particles of industrial origin may facilitate their wet scavenging from the troposphere.

Acknowledgement: This experimental work was supported by the European Community in the frame of the EAAS program. The authors wish to thank Markus Sillanpaa and Kimmo Teinila from FMI for their technical help and scientific advice during this two-year long experiment.

References

- Andreae, M.O., Talbot, R.W., Andreae, T.W. and Harriss, R.C., 1988. Formic and acetic acid over the Central Amazon Region, Brazil. 1. Dry Season. *Journal of Geophysical Research* 93 (D2), 1616-1624.
- Barrie, L.A., 1986. Arctic air pollution: an overview of current knowledge. *Atmospheric Environment* 20 (4), 643-663.
- Barrie, L.A., Bottenheim, J.W., Schnell, R.C., Crutzen, P.J. and Rasmussen, R.A., 1988. Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere. *Nature* 334 , 138-141.
- Barrie and 23 others, 2000. A comparison of large scale atmospheric sulphate aerosol models (COSAM): overview and highlights. *Tellus* submitted.
- Baudet, J.G.R., Lacaux, J.P., Bertrand, J.J. and Desalmand, F., 1990. Presence of an atmospheric oxalate source in the intertropical zone. Its potential action in the atmosphere. *Atmospheric Research* 25 , 465-477.
- Beine, H.J., Engardt, M., Jaffe, D.A., Hov, O., Holmén, K. and Stordal, F., 1996. Measurements of NO_x and aerosol particles at the Ny-Alesund Zeppelin mountain station on Svalbard: influence of regional and local pollution sources. *Atmospheric Environment* 30 (7), 1067-1079.
- Blanchet, J.P., 1995. Mechanisms of direct and indirect climate forcing by aerosols in the Arctic region. In: *Aerosol Forcing of Climate*. R.J. Charlson and J. Heintzenberg (Ed.). John Wiley & Sons, New York, pp. 109-122.
- Cachier, H., 1998. Carbonaceous combustion aerosols. In: *Atmospheric Particles*. R.M. Harrison and R. Van Grieken (Ed.). John Wiley & Sons Ltd, New York, pp. 295-348.
- Cachier, H., Buat-Ménard, P., Fontugne, M. and Chesselet, R., 1986. Long-range transport of continentally-derived particulate carbon in the marine atmosphere: evidence from stable carbon isotope studies. *Tellus* 38B , 161-177.

Cachier, H., Brémond, M.P. and Buat-Ménard, P., 1989. Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method. *Tellus* 41B , 379-390.

Charlson, R.J., Langner, J., Rodhe, H., Leovy, C.B. and Warren, S.G., 1991. Perturbation of the Northern Hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols. *Tellus* 43AB , 152-163.

Chylek, P., Lesins, J.M., Videen, G., Wong, J.G.D., Pinnick, R.G., Ngo, D. and Klett, J.D., 1996. Black carbon and absorption of solar radiation by clouds. *Journal of Geophysical Research* 101 , 23,365-23,371.

De Santis, F. and Allegrini, I., 1992. Heterogeneous reaction of SO₂ and NO₂ on carbonaceous surface. *Atmospheric Environment* 26 (16), 3061-3064.

Ducret, J., (1993) Incorporation du carbone particulaire aux retombées humides: implications géochimiques. Ph.D Thesis (in French), Université Paris VII, Paris, 249 pp.

Hansen, A.D.A., Conway, T.J., Steele, L.P., Badhaine, B.A., Thoning, K.W., Tans, P. and Novakov, T., 1989. Correlations among combustion effluent species at Barrow, Alaska: Aerosol black carbon, carbon dioxide, and methane. *Journal of Atmospheric Chemistry* 9 , 283-289.

Haywood, J.M., Roberts, D.L., Slingo, A., Edwards, J.M. and Shine, K.P., 1997. General circulation model calculations of the direct radiative forcing by anthropogenic sulfate and fossil-fuel soot aerosol. *Journal of Climate* 10 , 1562-1577.

Heintzenberg, J. and Leck, C., 1994. Seasonal variation of the atmospheric aerosol near the top of the marine boundary layer over Spitzbergen related to the Arctic sulphur cycle. *Tellus* 46B , 52-67.

Helas, G., Bingemer, H. and Andreae, M.O., 1992. Organic acids over Equatorial Africa: results from DECAFE 88. *Journal of Geophysical Research* 97 (D6), 6187-6193.

Hopper, J.F., Worthy, D.E.J., Barrie, L.A. and Trivett, N.B.A., 1994. Atmospheric observations of aerosol black carbon, carbon dioxide, and methane in the high Arctic. *Atmospheric Environment* 28 , 3047-3054.

IPCC, 1995. *Climate Change 1994: Radiative Forcing of Climate Change and An Evaluation of the IPCC IS92 Emission Scenarios*, Intergovernmental Panel on Climate Change, New York.

Jaffrezo, J.L., Davidson, C.I., Bergin, M.H., Hillamo, R., Maenhaut, W., Kahl, J.W. and Harris, J.M., 1998a. Biomass burning signatures in the atmosphere of central Greenland. *Journal of Geophysical Research* 103 (D23), 31,067-31,078.

Jaffrezo, J.-L., Calas, N. and Bouchet, M., 1998b. Carboxylic acids measurements with ionic chromatography. *Atmospheric Environment* 32 (14/15), 2705-2708.

Kahl, J.D., Charlevoix, D.J., Zaitseva, N.A., Schnell, R.C. and Serreze, M.C., 1993. Absence of evidence for greenhouse warming over the Arctic Ocean in the past 40 years. *Nature* 361 , 335-337.

Kesselmeier, J. and Staudt, M., 1999. Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry* 33 , 23-88.

Kiehl, J.T. and Briegleb, B.P., 1993. The relative roles of sulfate aerosols and greenhouse gases in climate forcing. *Science* 260 , 311-314.

Lavoué, D., Liousse, C., Cachier, H., Stocks, B.J. and Goldammer, J.G., 2000. Modeling of carbonaceous particles emitted by boreal and temperate wildfires at northern latitudes. *Submitted to Journal of Geophysical research* .

Liousse, C., Cachier, H. and Jennings, S.G., 1993. Optical and thermal measurements of black carbon aerosol content in different environments: variation of the specific attenuation cross-section, sigma (σ). *Atmospheric Environment* 27A , 1203-1211.

Liousse, C., Devaux, C., Dulac, F. and Cachier, H., 1995. Aging of savanna biomass burning aerosols: consequences on their optical properties. *Journal of Atmospheric Chemistry* 22 , 1-17.

Martins, J.V., Hobbs, P.V., Weiss, R.E. and Artaxo, P., 1998. Sphericity and morphology of smoke particles from biomass burning in Brazil. *Journal of Geophysical Research* 103 (D24), 32,051-32,057.

Mitchell, J.F.B., Johns, T.C., Gregory, J.M. and Tett, F.B., 1995. Climate response to increasing levels of greenhouse gases and sulphate aerosols. *Nature* 376 , 501-504.

Odum, J.R., Jungkamp, T.P.W., Griffin, R.J., Flagan, R.C. and Seinfeld, J.H., 1997. The atmospheric Aerosol-Forming potential of whole gasoline vapor. *Science* 276 , 96-99.

Pandis, S.N., Paulson, S.E., Seinfeld, J.H. and Flagan, R.C., 1991. Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and β -pinene. *Atmospheric Environment* 25A , 997-1008.

Pertuisot, M.H., (1997) Transfert du carbone atmosphérique dans les neiges et les pluies. Ph.D Thesis (in French), Université Paris VII, Paris, 237 pp.

Ricard, V., Jaffrezo, J.-L., Kerminen, V.-M., Hillamo, R.E., Teinila, K. and Maenhaut, W., 2000. Size distributions and modal parameters for aerosol constituents in Northern Finland during the European Arctic Aerosol Study. *Submitted to Journal of Geophysical Research* .

Rosen, H. and Hansen, A.D.A., 1984. Role of the combustion-generated carbon particles in the absorption of solar radiation in the Arctic Haze. *Geophysical Research Letter* 11 , 461-464.

Rosen, H., Novakov, T. and Bodhaine, B., 1981. Soot in the Arctic. *Atmospheric Environment* 15 , 1371-1374.

Ruellan, S., Cachier, H., Gaudichet, A., Masclet, P. and Lacaux, J.P., 1999. Airborne aerosols over central Africa during the Experiment for Regional Sources and Sinks of Oxidants (EXPRESSO). *Journal of Geophysical Research* 104 (D23), 30,673-30,690.

Saxena, P. and Hildemann, L.M., 1996. Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry* 24 , 57-109.

Sempéré, R. and Kawamura, K., 1994. Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere. *Atmospheric Environment* 28 (3), 449-459.

Shine, K.P. and Forster, P.M., 1999. The effect of human activity on radiative forcing of climate change: a review of recent developments. *Global and Planetary Change* 20 , 205-225.

Tikkanen, E. and Niemelä, I. (Editors), 1995. *Kola Peninsula pollutants and forest ecosystems in Lapland. Final report of the Lapland Forest Damage Project*. Finnish Forest Institute, Rovaniemi, Finland.

Tuovinen, J.-P., Laurila, T., Lättilä, H., Ryaboshapko, A., Brukhanov, P. and Korolev, S., 1993. Impact of the sulphur dioxide sources in the Kola Peninsula on air quality in northernmost Europe. *Atmospheric Environment* 27A (9), 1379-1395.

Valkama, I. and Rossi, J., 1992. Description of the model TRADOS. In: Evaluation of long-range atmospheric transport models using environmental radioactivity data from the Chernobyl accident. The ATMES report. W. Klug, G. Graziani, G. Grippa, D. Pierce and C. Tassone (Ed.). Elsevier.

Valkama, I., Salonoja, M., Toivonen, H., Lahtinen, J. and Pöllänen, R., (1995). Transport of radio-active gases and particles in the Chernobyl accident: comparison of environmental measurements and dispersion calculation., Extended synopses of International Symposium on Environmental Impact of Radioactive Releases. IAEA-SM-339/69, Vienna, Austria.

Virkkula, A., 1997. Performance of a differential optical absorption spectrometer for surface O₃ measurements in the Finnish arctic. *Atmospheric Environment* 31 (4), 545-555.

Virkkula, A., Hillamo, R., Kerminen, V.-M. and Stohl, A., 1997. The influence of Kola Peninsula, continental European and marine sources on the number concentrations and scattering coefficients of the atmospheric aerosols in Finnish Lapland. *Boreal Environment Research* 2 , 317-336.

Virkkula, A., Aurela, M., Hillamo, R., Mäkelä, T., Pakkanen, T., Kerminen, V.-M., Maenhaut, W., François, F. and Cafmeyer, J., 1999. Chemical composition of atmospheric aerosol in the European subarctic: Contribution of the Kola Peninsula smelter areas, central Europe, and the Arctic Ocean. *Journal of Geophysical Research* 104 (D19), 23,681-23,696.

Wendling, P., Wendling, R., Rendger, W., Covert, D.S., Heintzenberg, J. and Moerl, P., 1985. Calculated radiative effects of Arctic haze during a pollution episode in spring 1983 based on ground-based and airborne measurements. *Atmospheric Environment* 19, 2181-2193.

Wigley, T.M.L., 1991. Could reducing fossil-fuel emissions cause global warming? *Nature* 349, 503-506.

Zappoli, S., Andracchio, A., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Gelencsér, A., Kiss, G., Krivacsy, Z., Molnar, A., Mészáros, E., Hansson, H.-C., Rosman, K. and Zebühr, Y., 1999. Inorganic, organic and their macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmospheric Environment* 33, 2733-2743.

Figure captions:

Figure 1: Location of the site and of the main source regions

Figure 2: Variation of black carbon (BC) and organic carbon (OC) concentrations (filter measurements) and condensation nucleus (CN) particle number concentration.

Figure 3: Wind sector analysis of black carbon (BC_{ae}, aethalometer measurement) and condensation nucleus (CN) concentrations for January 1998

Figure 4a: Monthly variations of air mass origin and black carbon (BC) concentrations.

Figure 4b: Monthly variations of air mass origin and coarse sodium (Na⁺_c) concentrations

Figure 5: Monthly variation of BC and OC concentration and OC/BC ratio

Figure 6: Monthly variation of the SO₄²⁻/_f/BC and OC/BC ratios, and of total solar radiation.

Figure 7: Monthly variation of organic carbon (OC), total solar radiation, and regional terpene flux (GEIA data).

Figure 8: Black carbon (BC), organic carbon (OC) filter measurements and evolution of the temperature (T) during July 1997.

Annexe 2

L'ensemble du programme analytique pris en charge lors de EAAS par le LGGE représente un total de l'ordre de 4700 échantillons. L'ensemble de ce programme s'est déroulé sur une période de plus de deux ans. L'objet de cette annexe est de rappeler rapidement le principe de la chromatographie ionique, puis de montrer la stabilité des étalonnages malgré l'étalement des périodes d'analyse.

AnII.1. Principe de fonctionnement de la chromatographie ionique et étalonnages

La chromatographie ionique fonctionne sur le principe de séparation des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide par échange d'ions. Une phase mobile (éluent) circule en continu dans une phase fixe (résine de la colonne de séparation). L'échantillon injecté est transporté par l'éluent à l'intérieur de la colonne de séparation. Les différents ions présents interagissent avec les sites actifs de la résine sur lesquels ils sont plus ou moins retenus selon leurs affinités ioniques. Les conditions analytiques (types de colonne, type et force ionique de l'éluent) sont choisies de façon à ce que les équilibres permettent la séparation optimale des espèces à quantifier en sortie de colonne. Une cellule conductimétrique placée permet la détection des différents ions. Dans les systèmes Dionex, la conductivité de base liée à l'éluent est supprimée par neutralisation chimique ou électrolytique, autorisant une plus grande sensibilité que dans des systèmes plus traditionnels. Les détails des conditions et des appareillages utilisés sont dans l'article 1 (chapitre II).

Les spectres ainsi obtenus sont des courbes (temps ; conductivité). Les aires des pics correspondant aux différentes espèces chimiques sont proportionnelles aux concentrations injectées. Le calcul des concentrations dans les échantillons se fait à partir de calibrations réalisées avec des solutions de concentrations connues (solutions étalon). Dans cette annexe, nous allons présenter les pentes des courbes de calibration ($p = \text{aire} / [c]$ en $\mu\text{S}\cdot\text{s}/\text{ppbm}$) où c est la concentration en ng/g (ou ppbm) d'une espèce dans la solution étalon. Pour notre travail, les calibrations ont été faites à l'aide de solutions étalon composites concentrées respectivement à 3, 9, 30 et 90 ppbm pour les espèces « mineures » et 50, 150, 500, et 1500 ppbm pour sulfate, nitrate et chlore (espèces « majeures »). Ces solutions sont préparées journalièrement à partir de solutions mères à 1 000 ppm de chacun des produits. Lors d'une période d'analyse (i.e., chaque campagne de terrain, ou des périodes de plusieurs semaines en laboratoire), des calibrations sont réalisées quasi journalièrement, et les pentes calculées pour chaque journée sont moyennées sur l'ensemble de la période ; les moyennes ainsi obtenues servant de calibration pour toute la période de mesures. Cette procédure est en définitive moins sujette à artéfacts que l'utilisation des calibrations journalières, dans la mesure où

(comme indiqué ci-dessous) les variabilités des pentes d'étalonnage journalières (sur une session d'analyse) sont principalement liées à la réalisation des solutions étalon. Par contre, les variations observées sur de plus longues durées (i.e., entre les différentes périodes d'analyse) sont à relier principalement au vieillissement des colonnes d'analyse. La seule exception est l'oxalate, espèce pour laquelle les calibrations journalières sont systématiquement utilisées : l'efficacité de l'analyse pour cette espèce est apparemment très sensible à de très faibles contaminations de la colonne analytique (probablement par des espèces métalliques), et les pentes journalières sont plus variables que celles des autres espèces.

Sur l'ensemble de la durée de EAAS, nous avons utilisé 2 jeux de colonnes analytiques, et deux séries de solutions mères (à 1 000 ppm) des produits individuels. A chacun de ces changements, des intercomparaisons ont été réalisées afin de maintenir la continuité des analyses.

Dans la suite de cette annexe, nous présenterons les calibrations obtenues pour les campagnes de l'hiver 1997-1998 et de l'été 1998.

AnII.2. Périodes d'analyse

La liste suivante présente les différentes périodes d'analyse des échantillons discutés dans ce travail. Les périodes soulignées correspondent aux campagnes de terrain intensives durant lesquelles les analyses étaient effectuées directement sur le terrain, les autres périodes correspondant à des analyses en salle blanche, au LGGE.

© Eté 1997 : SDI (présentés au chapitre 3), filtres totaux (présentés au chapitre 3 pour la comparaison avec les SDI) et chambres à nébuliser (chapitre 4).

© Hiver 97-98 : SDI (présentés au chapitre 3), filtres totaux (présentés au chapitre 3 pour la comparaison avec les SDI) et chambres à nébuliser (chapitre 4). Quelques échantillons d'impacteurs virtuels (chapitre 2) ont également été analysés durant cette période.

© Février - Avril 1998 : Une première partie de la série d'impacteurs virtuels (1^{ère} année de prélèvements, chapitre 2).

© Juin 98 : Première année de prélèvements par impacteurs virtuels (chapitre 2), runs dans des conditions différentes pour la détermination du MSA afin d'éviter les interactions avec d'autres composés.

© Été 1998 : SDI (présentés au chapitre 3), filtres totaux (présentés au chapitre 3 pour la comparaison avec les SDI) et chambres à nébuliser (chapitre 4). Quelques échantillons d'impacteurs virtuels (chapitre 2) ont encore été analysés durant cette période.

© Octobre - Novembre 1998 : Fin de la première année de prélèvements par impacteurs virtuels (chapitre 2).

© Mars - Mai 2000 : Analyse de la 2^{ème} année de prélèvements par impacteurs virtuels sous des conditions d'analyse différentes décrites dans l'article 1 (chapitre 2).

AnII.3. Etalonnages pour les composés anioniques

Le tableau An2- 1 regroupe les pentes des courbes de calibration pour les différentes espèces anioniques couramment mesurées dans l'atmosphère durant ces deux campagnes intensives. Respectivement 11 et 23 calibrations ont été prises en compte pour les calculs des pentes moyennes pour ces campagnes d'hiver et d'été. Les cov montrent que les pentes ne varient pas de manière significative durant une saison. Ces variations peuvent être imputables aux erreurs de dilution durant la préparation des solutions étalon, comme l'ont montré des intercomparaisons d'étalonnages réalisées au cours d'une même journée. Les coefficients de variation les plus importants sont ceux des espèces pour lesquelles la séparation entre pics n'est pas parfaite (acétate, propionate), induisant ainsi un recouvrement des spectres et des incertitudes plus grandes à l'intégration (voir le chromatogramme présenté en figure AI- 3, dans le chapitre II).

		SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	MSA	NO ₂ ⁻	For	Ace	Pp	Succ	Glu
Été	Pente	2472	3167	1825	1146	1873	2125	1002	786	648	658
98	Cov	5.0	2.5	3.5	8.0	3.4	4.3	8.1	6.9	5.1	5.1
Hiver	Pente	2549	3314	1837	1102	1930	2258	1199	866	790	734
97-98	Cov	2.2	1.2	2.3	1.7	3.2	1.6	3.4	4.4	5.9	3.7
Diff. saisons		3.1	4.6	0.7	3.8	3.0	6.3	19.6	10.2	21.9	11.6

Tableau An2- 1 : Pentes et coefficients de variation (Cov) en % pour les étalonnages effectués durant deux campagnes intensives pour les anions. Diff. saisons est définie comme la différence de calibration entre saisons en %.

De même, d'une saison à l'autre, les pentes ne varient pas significativement pour les espèces inorganiques. Par contre, pour les acides organiques, la différence peut atteindre 20 % (acides acétique et succinique) et se situe environ à 10 % entre les deux saisons. Ces augmentations peuvent être liées à des performances plus ou moins optimales dans la séparation de pics proches, en fonction de l'état de la colonne analytique. L'acide formique, espèce potentiellement sujette à de fortes contaminations, ne laisse pas apparaître de larges variations.

AnII.4. Etalonnages pour les composés cationiques

Au contraire des espèces anioniques, pour lesquelles les courbes de calibrations sont toujours linéaires dans les gammes de mesure rencontrées, les courbes des espèces cationiques peuvent montrer une saturation pour les fortes concentrations. Si ces courbes sont linéaires dans les gammes de mesure pour Na^+ et K^+ , une saturation apparaît pour NH_4^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} dans une gamme de concentrations supérieures à 30 ppb. Une partie du programme analytique a été effectuée en étalonnant l'appareil essentiellement entre 0 et 30 ppbm et en réalisant des dilutions pour les échantillons de concentration différentes. Nous avons donc choisi de représenter le rapport par des droites. Pour une autre partie du programme, nous avons utilisé un étalonnage non linéaire, en utilisant des courbes du second degré qui donnent des coefficients de corrélation élevés (r^2 généralement supérieurs à 0.999 pour 5 points d'étalonnage).

Dans le tableau An2- 2, nous présentons, pour l'hiver 1998, les pentes et les coefficients de variation pour les cations (11 calibrations).

	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Pente	$3.05 \cdot 10^7$	$3.72 \cdot 10^7$	$1.36 \cdot 10^7$	$7.45 \cdot 10^7$	$4.41 \cdot 10^7$
Cov	4.6	4.2	15.0	8.8	8.4

Tableau An2- 2 : Pentes et coefficients de variation (Cov) en % pour les étalonnages effectués durant la campagne intensive d'hiver pour les espèces cationiques (NH_4^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} limités à des concentrations de 30 ppb).

Des calibrations non linéaires ont été utilisées durant la campagne d'été 1998. Nous avons choisi de présenter (tableau An2- 3) les coefficients de variation des aires obtenues pour des solutions étalon de 30 et 90 ppbm (pour NH_4^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}) pour les 23 calibrations effectuées (les aires ne seront pas portées dans ce tableau). Pour le sodium et le potassium,

dont les réponses sont linéaires, les pentes et les coefficients de variations apparaîtront dans ce tableau An2- 3.

Linéaires	Na ⁺	K ⁺	Non linéaires	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Pente	3.02*10 ⁷	1.88*10 ⁷	CoV 30 ppbm	5.9	4.8	11.8
CoV	7.0	5.2	CoV 90 ppbm	5.3	4.6	6.4

Tableau An2- 3 : Pentes et coefficients de variation (CoV) en % pour les étalonnages effectués durant la campagne intensive d'été pour les espèces cationiques. Pour les espèces « non linéaires », nous avons montré les coefficients de variation des aires pour 30 et 90 ppbm.

Comme pour les anions, une bonne stabilité des courbes d'étalonnage est visible lors de chacune des saisons, si l'on considère les niveaux de concentrations des solutions étalon. La variabilité des pentes reste encore dans la gamme des erreurs imputables à l'expérimentateur aux niveaux de concentration considérés. La calibration du sodium reste très stable entre les deux saisons, mais on observe une différence plus significative pour le potassium.

En définitive, on retiendra que la réponse des appareils de mesure ne varie pas significativement (hormis cause exceptionnelle) pour toutes les espèces analysées lors d'une période de mesure de plusieurs semaines. Par contre, d'une période à l'autre, quelques changements peuvent intervenir, notamment pour les acides organiques (pentes variant de l'ordre de 10 %). Des modifications des propriétés de la colonne et des conditions analytiques peuvent expliquer en grande partie ces modifications.