



HAL
open science

Observation et modélisation de la Formation de Nouvelles Particules (FNP) au sein du panache volcanique du Piton de la Fournaise

Brice Foucart

► **To cite this version:**

Brice Foucart. Observation et modélisation de la Formation de Nouvelles Particules (FNP) au sein du panache volcanique du Piton de la Fournaise. Physique Atmosphérique et Océanique [physics.ao-ph]. Université de la Réunion, 2019. Français. NNT : 2019LARE0014 . tel-02279118

HAL Id: tel-02279118

<https://theses.hal.science/tel-02279118>

Submitted on 5 Sep 2019

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.

-THÈSE-

EN VUE DE L'OBTENTION DU GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LA RÉUNION

Présentée et soutenue le 02/05/2019 par :

BRICE FOUCART

**Observation et modélisation des processus de Formation de Nouvelles Particules
(FNP) au sein du panache volcanique du Piton de la Fournaise**

JURY

Pr. Hassan BENCHERIF	LACy, Saint Denis	Président du Jury & examinateur
Dr. Andréa DI MURO	OVPF/IPG, Paris	Rapporteur
Dr. Stéphane SAUVAGE	Institut Mines-Telecom, Douai	Rapporteur
Dr. Marie BOICHU	LOA, Lille	Examinatrice
Dr. Pierre TULET	LACy, Saint Denis	Directeur de thèse
Dr. Karine SELLEGRI	LaMP, Clermont-Ferrand	Co-encadrante de thèse

ÉCOLE DOCTORALE, SPECIALITE :

Sciences Technologies Santé (ED542), Physique Atmosphère

UNITE DE RECHERCHE :

Laboratoire de l'Atmosphère et des Cyclones UMR 8105 (LACy)

DIRECTEUR ET CO-ENCADRANTE DE THESE :

Pierre TULET et Karine SELLEGRI



Photo aérienne (personnelle) du cône éruptif de l'éruption du 31 Janvier 2017 : le cône est égueulé vers l'aval et laisse s'échapper une coulée principale vers le sud. Au dessus de la fontaine de lave le panache volcanique est très concentré.

“On a vu souvent rejaillir le feu d’un ancien volcan qu’on croyait trop vieux. Il est paraît-il des terres brûlées donnant plus de blé qu’un meilleur avril et quand vient le soir pour qu’un ciel flamboie, le rouge et le noir ne s’épousent-ils pas ? ”

Ne me quitte pas - Jacques Brel

*“Pay zonn-la dann lor kousan
Mi vé dor, mi vé rèv sanm ou
Kim la mèr dann kor volkan
Mi vé mor, mi vé krèv sanm ou
Mi vé mor, mi vé krèv sanm ou”*

Sanm ou - Danyel Waro

*“Lasab lé an san
La mèr lé rouz
Lo san la rasine volkan
I fé nir la mèr rouz”*

Bato Fou - Ziskakan

Remerciements

Il est intéressant de constater que dans les manuscrits de thèse, le paragraphe des remerciements est souvent celui qui est rédigé en dernier mais également celui qui est lu en premier. Bien qu'il s'agisse d'une section parfois larmoyante, elle est souvent d'un intérêt ethnologique majeur pour le thésard. C'est un moment de délivrance et de décompression. Si tu es un encadrant, il est normal que tu lises ce paragraphe car sans toi ce manuscrit n'existerait pas. Si tu es doctorant ou post-doctorant, je te conseille vivement de retourner prestement sur ton travail (pas facebook) car ce paragraphe ne t'apportera pas grand chose hormis peut-être la satisfaction de voir ton prénom. Pour rester dans les clous, tu as des papiers à écrire ! Si tu fais partie de la famille cette section sera peut-être la seule partie agréable à lire sur ces deux cents pages. Enfin, si tu ne fais partie d'aucune des catégories sus-mentionnées, bon courage...

Ma passion pour les édifices volcaniques n'a d'égal que mon engouement pour la musique. Étonnamment, je trouve que ces deux thématiques ne s'opposent pas et semblent même se recouper sur quelques points. Tout comme certains morceaux, les volcans peuvent être apaisants et calmes ou bien au contraire virulents, bruyants et menaçants. Leurs éruptions sont éphémères avec des variations d'activité, des montées, des descentes et parfois même, un bouquet final. Certains d'entre eux, comme le Piton de la Fournaise ou l'Etna se laissent approcher lorsqu'il se donnent en spectacle ce qui peut conduire au rassemblement des foules. La musique rassemble elle aussi... Je m'adresse maintenant à celui qui n'a jamais vu une vidéo d'une éruption du Piton de la Fournaise saupoudrée d'un zest de maloya : tu ne connais pas la puissance de ce cocktail et tu devrais vite y remédier. Les volcans sont indomptables et incroyables, ils sont à la fois la vie et la mort, ils sont la preuve tangible de l'activité de notre planète. Allez écouter le grondement et la respiration de l'Etna en son sommet ! Vous verrez alors à quel point l'homme est insignifiant, dénué de pouvoir et d'habileté face à l'imposante force de la nature. La science est puissante lorsqu'il s'agit de décrire et d'expliquer ces phénomènes naturels mais elle a ses limites. C'est justement ces limites qui sont intéressantes (intérêt d'une thèse) et qui donnent sa mysticité à la nature. En lisant ces précédentes lignes, certains iront dire

que je me la joue à la Hulot mais "fichtre! au diable les varices!", je voulais le poser sur le papier. Je suis très heureux d'avoir réalisé une thèse sur ce sujet qui me tient à cœur et suis grandement déterminé à poursuivre sur cette thématique, dans la recherche ou ailleurs...

J'en viens donc à tenter de réaliser l'impossible : remercier l'ensemble des personnes qui ont apporté leur soutien durant ces quelques années et qui m'ont conduit, d'une manière ou d'une autre, à réaliser ce travail. Je commence naturellement par remercier **mes encadrants de thèse** Pierre Tulet et Karine Sellegri pour m'avoir accueilli, enseigné le métier de la recherche, pour leur soutien et leurs diverses implications. Viennent ensuite les **membres de mon jury** de thèse Hassan Benchérif, Andréa Di muro, Stéphane Sauvage et Marie Boichu pour avoir pris le temps d'évaluer le travail de ces trois années, et de s'être déplacés pour la soutenance.

Pour continuer je me dois de fonctionner par catégories. Et oui, ayant effectué une thèse en plusieurs endroits et réalisé quelques missions, mes remerciements suivent diverses horizons et ont une certaine chronologie. Il y a d'abord **la Team Etna** avec Julien B. (le T-rex), Cécile M., Lydie G., Aline P. (merci également pour toutes nos sorties sur le PDF! Une Directrice au top niveau!), Angélie P., Tulio R., Rachelle, (etc ...) et la mention spéciale "Adventure" pour Anthony F.!

Puis vient rapidement l'année passée à Clermont et **les collègues du LaMP** avec Clémence R. (mention spéciale "Matlab" et "collaboration", un grand merci pour ton aide précieuse), David P., Paolo V., José, Delphine L., Aurélie C. (etc...). Dans ce même panier garni j'ajoute **les doctorants/post-doctorants du labo** avec Kévin B., Tony F., Aurélien C., Pierre C. (les meilleurs co-bureaux qui puissent exister, égalité avec le LACy → pas de jaloux), Pamela D., Christina K., Jimmy, Gwennolé G. (etc...).

Il y a maintenant les années "réunionnaises" et **les collègues du LACy** avec Joris P. (la mention d'honneur pour ce monstre de compétences, de gentillesse et de générosité. J'ai adoré travailler avec toi), Soline B., Guillaume G., Hélène V., Sandrine P., Olivier D., Jean-Marc M., Jérôme B., Françoise P., Nelson B., Rémy D., Nicolas M. (etc...). Une nouvelle fois j'adresse mes remerciements aux **doctorants et post-doctorants du labo** avec Damien H., Bert V., Jean Maurice C., Édouard L. (les meilleurs co-bureaux qui puissent exister, égalité avec le LaMP → pas de jaloux), Marine C., Irene R., Radiance, Kevin L., Thomas H., Jean D.P., Damien V., René T.L., Callum T. (etc...) ainsi qu'à ceux du labo "d'à côté" (LGSR) avec Camille P., Bhavani B., Anthony D., Éliisa, John. R.S. Il y a également **les stagiaires de passage** avec notamment Jonas G., Fransesca, Marion R., Lætitia (etc...).

Même si j'ai conscience que bon nombre de mes collègues sont également des amis je

viens maintenant remercier la catégorie **amis/copains/potes de l'île** avec qui j'ai pu autant découvrir que partager. Je pense à Chloé F., Pierrick G., Galdrick S., André , Geo B., Fanny S., Marie R. (outch ça grimpe bien là!), Matthieu B., Élise G., Nicolas D., Farid A., Nicolas D., Julie L. (etc...). Il y a aussi **ceux éloignés** qui ont su m'envoyer pleins de bonnes ondes. Un grand merci à Charlélie H., Pierre B. (le triangle des bermudes), Audrey M. (BroMo), Estelle M., Éléonore P., Océane F., Caroline K., Hélène S., Tony C., Stéphanie B., Élodie M., Audrey Q. (la trial quoi), Alix T., Yannick G., Camille L., Jeremy B., Yohan P., Sylvain B., (etc...).

A présent, une pensée émue pour **les membres de ma famille** qui tiennent une place immense dans mon cœur et qui m'ont permis de ne jamais dévier de mon objectif final. Merci de m'aider à croire en moi. Cette pensée va également à **Alicia Gonzalez** qui, embarquée dans le même bateau, m'a supporté et permis d'avancer, tant sur le plan professionnel que personnel. Merci d'avoir été là dans les moments les plus durs.

Enfin, je terminerai par une touche d'originalité en envoyant quelques remerciements imaginaires au Piton de la fournaise pour ses nombreuses éruptions (même si "elle" est d'humeur facétieuse), à l'Etna pour son accueil chaleureux, aux chanteurs de Maloya pour leurs chants et leurs cris envoûtants, à Anoushka Shankar pour sa magnificence et enfin à FKJ, Tom Misch, Bon Iver, Marcus Miller et Huun-Huur-Tu pour leurs soutient profonds, surtout pendant la période d'écriture.

Résumé

Français

L'activité volcanique peut représenter une source naturelle de gaz et d'aérosols atmosphériques à la fois pendant et entre les éruptions ([Mather et al., 2003](#)). Ces émissions peuvent impacter l'environnement, le climat et la santé humaine ([Schmidt et al., 2011](#); [Baxter and Horwell, 2015](#); [Ilyinskaya et al., 2017](#)). Le Piton de la Fournaise sur l'île de La Réunion est l'un des volcans basaltiques les plus actifs au monde. Ses éruptions sporadiques engendrent des panaches volcaniques essentiellement constitués de gaz et de nanoparticules qui se propagent dans l'atmosphère et peuvent provoquer d'importants dépassements des seuils d'alerte de la qualité de l'air [Durand et al. \(2014\)](#). En journée, l'oxydation atmosphérique du SO_2 permet de former de l'acide sulfurique (H_2SO_4). Les molécules d'acides peuvent réagir avec les molécules d'eau atmosphérique pour former des embryons via le processus de nucléation binaire homogène. Ces nanoparticules fraîchement formées peuvent ensuite grossir via les processus de condensation et/ou coagulation conduisant à la formation d'un aérosol volcanique submicronique. Cette thèse vise à observer, comprendre et modéliser les processus de Formation de Nouvelles Particules (FNP) et leur vieillissement au sein des panaches volcaniques. De ce fait, elle s'organise en deux parties. La première se base sur les données recueillies lors de la campagne multidisciplinaire STRAP menée à l'observatoire du Maïdo et au Piton de la Fournaise en 2015. Elle expose les résultats issus d'une double analyse de la fréquence et de l'intensité des événements de FNP observés à l'observatoire. La seconde partie vise la modélisation d'un cas d'étude de transport et de transformation chimique des gaz et aérosols atmosphériques émis par le Piton de la Fournaise. Cette étude montre les zones et les périodes privilégiées de FNP d'origine volcanique sur La Réunion.

English

Volcanic activity can be a natural source of atmospheric gases and aerosols both during and between eruptions (Mather et al., 2003). These emissions can impact the environment, climate and human health (Schmidt et al., 2011; Baxter and Horwell, 2015; Ilyinskaya et al., 2017). The Piton de la Fournaise on Reunion Island is one of the most active basaltic volcanoes in the world. Its sporadic eruptions generate volcanic plumes consisting mainly of gases and nanoparticles that travel through the atmosphere and can cause significant exceedances of air quality alert thresholds Durand et al. (2014). During the day, atmospheric SO₂ oxidation forms sulphuric acid (H₂SO₄). Acid molecules can react with atmospheric water molecules to form clusters via the homogeneous binary nucleation process. These freshly formed nanoparticles can then grow via condensation and/or coagulation processes leading to the formation of a submicron volcanic aerosol. This study aims to observe, understand and model the processes of New Particle Formation (NPF) and their aging within volcanic plumes. Consequently, it is organized in two parts. The first is based on data collected during the multidisciplinary STRAP campaign conducted at both the Maïdo Observatory and the Piton de la Fournaise in 2015. It presents the results of a dual analysis of the NPF events frequency and intensity observed at the observatory. The second part aims to model the 3D transport and chemical transformation of atmospheric gases and aerosols emitted by the Piton de la Fournaise. This study shows the privileged zones and periods of NPF of volcanic origin on Reunion Island.

Table des matières

Résumé (abstract)	11
1 Introduction	23
1.1 Contexte scientifique et problématique	23
1.2 Objectifs et méthodologie	30
2 État des connaissances	33
2.1 L'aérosol atmosphérique	33
2.1.1 Propriétés principales	33
2.1.2 Les sources	37
2.1.3 La distribution en taille	38
2.2 La Formation d'acide sulfurique	42
2.2.1 Les émissions de dioxyde de soufre	42
2.2.2 Les réactions	43
2.3 La Formation de Nouvelles Particules (FNP)	45
2.3.1 La Nucléation	46
2.3.2 La Croissance	58
2.4 Le contexte local de l'étude	59
2.4.1 Géographie et orographie	59
2.4.2 Dynamique atmosphérique et formation de nuages	60
2.4.3 Le volcan du Piton de la Fournaise	62
3 Observation de la FNP au Maïdo	69
3.1 Objectifs	72
3.2 Forte fréquence d'événement de FNP à l'observatoire du Maïdo, sur l'île de la Réunion (Article)	73
3.2.1 Description de l'article	73
3.2.2 Article	74

3.3	Formation de nouvelles particules au sein du panache volcanique actif du Piton de La Fournaise : caractéristiques spécifiques issues d'une base de données constituée d'une trentaine de jours d'éruption (Article).	94
3.3.1	Description de l'article	94
3.3.2	Article	96
3.4	Schéma interprétatif de la localisation des processus de FNP dans le panache volcanique du Piton de la Fournaise	129
4	Modélisation méso-échelle de panache volcanique	133
4.1	Outils et développement	134
4.1.1	Méso-NH	134
4.1.1.1	Le schéma de surface	136
4.1.1.2	Le schéma de convection volcanique	136
4.1.1.3	Le schéma chimique en phase gazeuse	138
4.1.1.4	Le schéma d'aérosol	139
4.1.2	Ajout de paramétrisations de la nucléation binaire H_2SO_4/H_2O	154
4.1.2.1	La paramétrisation de Vehkamäki et al., 2002	154
4.1.2.2	La paramétrisation de Määttänen et al., 2018	156
4.1.3	Ajout des calculs de la contribution de chaque processus de FNP	159
4.2	Modélisation 0D : utilisation du BOX-modèle pour vérifier le bon fonctionnement des processus de FNP dans Méso-NH	161
4.2.1	Présentation	161
4.2.2	Objectifs et méthode	161
4.2.2.1	Configuration des simulations	162
4.2.3	Les résultats	168
4.2.3.1	Simulation CHIM : production d'acide sulfurique dans RELACS	169
4.2.3.2	Étude de sensibilité autour de la simulation de référence	171
4.2.3.3	Analyse de la simulation de référence : évolution journalière de la contribution des processus de FNP sur le nombre et le rayon	176
4.2.4	Comparaison observation-modélisation 0D d'un événement de nucléation en condition de panache volcanique	180
4.3	Simulation 3D du panache volcanique des 19 et 20 Mai 2015 (Article)	185
4.3.1	Description de l'article	185
4.3.2	Article	187

5 Synthèse des résultats, conclusion et perspectives	219
5.1 Synthèse des résultats	219
5.2 Conclusion générale et perspectives	225
Annexe A Figures et tableaux	229
Références	268

Table des figures

1.1	Schéma des processus de formation des aérosol volcaniques et leur impact sur le rayonnement solaire et terrestre pour des panaches volcaniques troposphériques ou stratosphériques dessiné par Walter L. et Turco R. et repris dans Robock (2000).	27
2.1	Classification usuelle pour l'étude de la taille des particules d'aérosol. La classification sur laquelle s'appuie cette étude est celle qui figure en rouge (source : Rose (2014))	34
2.2	La même distribution d'aérosols exprimée en fonction de $\log(D_p)$ selon trois représentations différentes : le nombre $n_N(D_p)$, la surface $n_S(D_p)$ et le volume $n_V(D_p)$ des particules (représentation modifiée de Seinfeld and Pandis (2006)).	40
2.3	Variation de l'énergie libre ΔG associée à la formation d'un embryon en fonction de son diamètre (source : Rose (2014))	47
2.4	Effet du rayon de courbure d'une goutte sur sa pression vapeur selon Seinfeld and Pandis (2006)	51
2.5	Schéma interprétatif de la formation d'hydrates et de la nucléation homogène binaire acide sulfurique-eau, soupçonné comme étant le processus de nucléation majeur dans les panaches volcaniques.	54
2.6	L'énergie libre $\Delta G(n_A, n_B)$ pour la formation d'embryons composés d'eau (A) et d'acide sulfurique (B) est représentée par le diagramme binaire du point de selle (système à 298 K) selon Seinfeld and Pandis (2006). La barrière d'énergie libre ΔG^* est marquée par une flèche	56
2.7	Représentation schématique de la circulation atmosphérique dans l'Océan Indien. Schéma réadapté de Lesouëf (2010)	60

2.8	Les régimes d'écoulements orographique à La Réunion. La représentation a (gauche) montre le contournement des alizés au Sud-Ouest d l'île. La figure b (droite) montre le principe de soulèvement dû au relief abrupte de l'île. Source : Lesouëf (2010)	61
2.9	Diagramme triangulaire des dynamismes éruptifs en fonction des trois composantes principales qui caractérisent le magma.	63
2.10	Schéma représentant les différents contextes éruptifs ainsi que leurs structures et panaches atmosphériques associés. A gauche, le contexte éruptif des « volcans gris », à droite celui des « volcans rouges » (pour le cas d'un point chaud comme celui de la réunion). Source modifiée USGS	64
2.11	Photos aériennes de l'éruption du piton de la Fournaise le 31 Janvier 2017. A gauche, une vue rapprochée du cône éruptif (a) montrant le domaine convectif du panache volcanique. A droite (b) une vue éloignée montrant une partie de l'enclos Fouqué, le pyrocumulus et le domaine dispersif du panache.	67
3.1	Distribution spatiale des observations de la FNP dans le monde en fonction des différents environnements selon Kerminen et al. (2018).	71
3.2	Coupe verticale (Nord-est/Sud-Ouest) conclusive et interprétative quant à la localisation des processus de formation de nouvelles particules dans le panache volcanique du Piton de la Fournaise.	130
4.1	Schéma de présentation du modèle Méso-NH couplé à SURFEx. Les différentes paramétrisations physique ainsi que la prise en compte des flux de surface et des émissions chimique ou d'aérosols sont également représentés.	134
4.2	Schéma représentatif d'un panache volcanique selon Woods (1988) à gauche et figure illustrant le schéma de convection volcanique développé et inclus dans Méso-NH par J.F. Gheusi.	137
4.3	Différentes approches pour représenter le spectre granulométrique dans un modèle, Whitby and McMurry (1997). Dans notre cas, l'approche modale a été retenue.	140
4.4	Schéma représentant les différents processus présents dans ORILAM et leurs affiliations aux modes i et j . Seules les molécules hydratées d'acide sulfuriques peuvent condenser dans les deux modes. L'approche modale implique un mélange interne ce qui signifie que tous les aérosols d'un mode présentent la même composition chimique.	144
4.5	Schéma représentatif de la boucle temporelle pour ORILAM.	153

- 4.6 Comparaison des évolutions temporelles des paramètres météorologiques (UTC) issus des observations et implémentés dans le BOX-modèle pour la saison estivale (noir), la saison hivernale (pointillés) ainsi que pour les 12/01 (vert), 31/07 (bleu) et 21/05 (rouge) correspondants respectivement à ceux des simulations S1, S2 et S3. Quatre variations diurnes sont tracées à savoir a) la température en °C ; b) la pression en hPa ; c) l'humidité relative en % et d) le rayonnement en $W.m^{-2}$ 164
- 4.7 Ajustement des lois log-normales du mode i (noir) et du mode j (bleu) sur les distributions du DMPS du Maïdo (rouge), pour a) la simulation REF ; b) S1 ; c) S2 et d) S3. L'ensemble des deux modes constitue la distribution totale (en vert) retenue pour le modèle. Concernant la simulation REF, le spectre du DMPS est une moyenne à 00 :00 (UTC) des jours de caractérisés par l'absence du panache au Maïdo. Pour les autres, il s'agit des six spectres encadrant 00 UTC (+/- 3 minutes avec un spectre par minute) du jour considéré. 166
- 4.8 Arbre de sensibilité présentant les multiples configurations correspondants aux différents tests réalisés autour de la simulation de référence. La branche qui correspond à la REF est marquée par un encadrement en gras. Une couleur correspond à un paramètre d'entrée avec le blanc pour l'activation des processus, le rose pour la saison, le vert pour la paramétrisation, le jaune pour la concentration de SO_2 initiale, le bleu pour celle de $SO_{4,i,j}$ et le orange pour le pas de temps. Les scripts de relance en bash permettent le lancement en cascade des simulation en passant de dossiers en sous-dossiers. 168
- 4.9 Résultat du test présentant l'influence de différentes concentrations initiale en ozone (1, 10, 50 et 100 ppb) sur les variations temporelles (UTC) des concentrations a) d'ozone ; b) de radical hydroxyle ; c) de dioxyde de soufre et d) d'acide sulfurique. La configuration CHIM a été utilisée pour cette simulation et la concentration de SO_2 initiale a été fixée à 1 ppb. 169
- 4.10 Résultat du test présentant l'influence de différentes concentrations initiale en dioxyde de soufre (1, 10, 50 et 100 ppb) sur les variations temporelles (UTC) des concentrations a) d'ozone ; b) de radical hydroxyle ; c) de dioxyde de soufre et d) d'acide sulfurique. La configuration CHIM a été utilisée pour cette simulation et la concentration de O_3 initiale a été fixée à 20 ppb. 170

4.11	Sensibilité de la simulation de référence aux saisons. Les variables permettant de faire l'analyse sont la concentration a) SO_2 (ppb), b) la concentration en H_2SO_4 (ppb) après résolution de la distribution (concentration restante), c) le taux de nucléation J ($\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$), ainsi que les concentration massiques en sulfates d) et g) $\text{SO}_{4,i,j}$ ($\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$) et les paramètres de distribution dans les deux modes e), f), h) et i) ($N0_{i,j}$, $R_{i,j}$)	172
4.12	Sensibilité de la simulation de référence aux différentes paramétrisations de la nucléation. Les variables permettant de faire l'analyse sont la concentration a) SO_2 (ppb), b) la concentration en H_2SO_4 (ppb) après résolution de la distribution (concentration restante), c) le taux de nucléation J ($\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$), ainsi que les concentration massiques en sulfates d) et g) $\text{SO}_{4,i,j}$ ($\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$) et les paramètres de distribution dans les deux modes e), f), h) et i) ($N0_{i,j}$, $R_{i,j}$)	174
4.13	Sensibilité de la simulation de référence au pas de temps.	175
4.14	Analyse de la simulation REF : Variations temporelles des paramètres de la distribution et de la contribution de chaque terme qui la définissent.	177
4.15	Analyse de la simulation REF : variations temporelles de a) H_2SO_4 -prod la concentration en acide sulfurique après production et avant consommation (ppb); b) J le taux de formation de particules par nucléation ($\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$); c) $\text{SO}_{4,i}$ la concentration en aérosols sulfatés ($\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$) dans le mode i et d) $\text{SO}_{4,j}$ la concentration en aérosols sulfatés dans le mode j	179
4.16	Evolution temporelle des concentrations en dioxyde de soufre à l'observatoire du Maïdo le 21 Mai 2015	181
4.17	Comparaisons entre l'évolution temporelle de la distribution en taille des particules mesurée au Maïdo par le DMPS (a) et modélisée via trois simulations (b_1), (c_1) et (d_1) par Més0-NH en version 0D.	182
A.1	Sensibilité de la simulation de référence aux concentrations initiales de dioxyde de soufre. Les variables permettant de faire l'analyse sont la concentration a) SO_2 (ppb), b) la concentration en H_2SO_4 (ppb) après résolution de la distribution (concentration restante), c) le taux de nucléation J ($\#. \text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$), ainsi que les concentration massiques en sulfates d) et g) $\text{SO}_{4,i,j}$ ($\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$) et les paramètres de distribution dans les deux modes e), f), h) et i) ($N0_{i,j}$, $R_{i,j}$)	231

A.2	Sensibilité de la simulation de référence aux concentrations initiales de sulfates dans le mode i et dans le mode j . Les variables permettant de faire l'analyse sont la concentration a) SO_2 (ppb), b) la concentration en H_2SO_4 (ppb) après résolution de la distribution (concentration restante), c) le taux de nucléation J ($\#.cm^{-3}.s^{-1}$), ainsi que les concentration massiques en sulfates d) et g) SO_4ij ($\mu\text{g}.m^{-3}$) et les paramètres de distribution dans les deux modes e), f), h) et i) ($N0ij$, Rij)	232
A.3	Simulation S1, cas du 12/01/2015	233
A.4	Simulation S2, cas du 31/07/2015	234

Liste des tableaux

1.1	Estimations des flux (kg/s) des principaux composants du panache volcanique de l'éruption du volcan Redoubt en 1990. Ces estimations ont été faites par avion et sont extraites de la publication de Hobbs et al. (1991). Face à celle du SO ₂ , la quantité de sulfates est faible. Ceci s'explique par les conditions défavorables de température et de rayonnement nécessaires au développement des phénomènes photo-chimiques	26
2.1	Ordre de grandeur des concentrations en aérosols typiquement observées en fonction du type d'environnement (tiré du document « Formation and growth of atmospheric aerosols» de V.-M., Kerminen).	34
2.2	Estimation de la charge totale d'aérosol (Tg) associée aux éruptions majeures du siècle dernier, (McCormick et al., 1995).	35
2.3	Concentrations en masse et composition des aérosols troposphériques dans plusieurs zones Heintzenberg (1989) et proches de Los Angeles (Solomon et al., 1989) à la fin des années 1990.	36
2.4	Distributions d'aérosols mesurées dans différents panaches volcaniques du monde, synthétisé par Mather et al. (2003). Associées à ces distributions des informations concernant la base de données, la méthode d'échantillonnage et la taille du panache sont rapportées. Moyens : A = Avions, B = Balons, G = in-situ, D = Directe, R = à distance. Méthode d'échantillonnage : AC = Aerosol Counter, APS = Airborne Particle Sampler, CI = Cascade Impactor, DMA = Differential Mobility Analyser EAA = Electrical Aerosol Analyser, LII = Lucite Inertial Impactor, LSS = Laser-based Size Spectrometer, OPC = Optical Particle Counter, PCP = Photoelectron Charging (also called Aerosol Photoemission, APE), PWI = Palladium Wire Impactor, QCM = quartz crystal microbalance cascade impactor, SP = Sun-Photometer, TEM = Transmission Electron Microscopy, XPS = X-ray Photoelectron Spectroscopy.	41

4.1	Listing de certaines espèces chimiques solubles appartenant au schéma ReLACS mis à jour. Chacune se voit attribué une valeur de la constante de Henry à 298 K (H_{298}), une dépendance à la température ($\Delta H/R$) ainsi qu'un coefficient d'accommodation (α). Source : Leriche et al. (2013)	138
4.2	Paramètres de configuration des différentes simulations. Le mot « test » signifie que la valeur est testée avec cette configuration de simulation. Un « - » signifie que la simulation n'est pas concernée par la variable en question. Le mot « PTRMS » indique que la plupart des concentrations initiales en espèce chimique ont été déduites de l'instrument de mesure positionné au Maïdo en 2018. Enfin, lorsque la case indique « Ajustement $NO_{i,j}$ », cela signifie que les concentrations initiales en espèces aérosols ont été ajustées manuellement de manière à obtenir la valeur de $NO_{i,j}$	163
A.1	Taux de production de radicaux OH (%) pour différents taux d'humidité relative (%) à $t = 298K$, source Seinfeld and Pandis (2006)	229
A.2	Listing de quelques variables appartenant à la namelist principale de contrôle "CHCONTROL1.nam" ainsi que leurs valeurs et significations.	229
A.3	Listing de quelques noms d'espèces chimiques et d'aérosols appartenant à la namelist "BOX.INIT.MAIDO" ainsi que leurs concentration et leur significations.	230

Chapitre 1

Introduction

1.1 Contexte scientifique et problématique

Les volcans peuvent présenter une source de pollution atmosphérique à la fois pendant et entre les éruptions [Mather et al. \(2003\)](#). Leurs émissions engendrent des panaches volcaniques caractérisés par des propriétés physiques et chimiques bien spécifiques qui les distinguent des nuages communs. Pour en venir à ce constat, de nombreuses études ont été menées recouvrant de multiples disciplines comme la volcanologie, l'étude de la physique et de la chimie atmosphérique, la climatologie ou encore la glaciologie. La première relation qui a été établie entre un dérèglement climatique et une éruption volcanique remonte à l'année 1784. En effet, cette année là, [Franklin \(1784\)](#) constate que l'été 1783 est anormalement froid dans toute l'Europe et suggère que la cause de cette anomalie thermique est celle de l'éruption du Lakagigar qui eu lieu quelques mois plus tôt en Islande. Cet hiver volcanique aurait engendré des événements météorologiques extrêmes conduisant à des effets désastreux comme la perte abondante des récoltes, l'arrivée de la famine et le développement de maladies. Ces répercussions se seraient étendues sur plusieurs années et certains historiens estiment même qu'elles auraient conduit au déclenchement de la révolution française en 1789. Ce n'est que bien plus tard qu'une nouvelle étude voit le jour. [Humphreys \(1913\)](#) associa des périodes de refroidissement après de fortes éruptions volcaniques aux effets radiatifs des aérosols stratosphériques. La composition de ces aérosols n'est alors pas connue et les auteurs ne considèrent qu'une source primaire, la cendre volcanique ($\approx 2\mu m$). De plus, ils ne disposaient pas d'une base de données assez longue pour quantifier ces cendres supérieures à $2\mu m$. En se basant sur ces premiers constats, [Ramsay \(1924\)](#) visait à comprendre l'origine des périodes glaciaires et à associer de possibles événements volcaniques. Trente ans plus tard, [Wexler \(1951\)](#) écrit une publication sur

l'effet des poussières volcaniques et estime que le rayonnement solaire qui atteint le sol est affecté au plus de 20 % par ces poussières. Étant également partisan de l'hypothèse selon laquelle les éruptions auraient été l'élément moteur des périodes de glaciations, il écrit un ouvrage à propos de cette théorie (Wexler, 1952). Ce n'est vraiment qu'à partir des années 60 que les chercheurs commencent à estimer l'effet des éruptions par l'intermédiaire de mesures. En 1961, Mitchell (1970) a été le premier à conduire une analyse sur plusieurs époques superposées et moyenniser les effets de multiples éruptions pour isoler l'effet volcanique des fluctuations aléatoires également supposées à l'époque. Il réalisa ses estimations sur des périodes moyennes de 5 ans et publia ces résultats 9 ans plus tard. La même année, Junge et al. (1961) réalisent des mesures d'aérosols stratosphériques sur des profils verticaux grâce à des radiosondages (ballon-sondes). De ces profils ils établissent des relations entre l'altitude, la concentration, le rayon et la densité des particules et mettent en évidence une couche d'aérosols épaisse de plusieurs kilomètres (5 - 10 km) à environ 20 km d'altitude. Cette couche a ensuite été nommée « couche de Junge ». A partir des distributions en taille de particules ils distinguent alors deux catégories à savoir celles dont les diamètres sont inférieurs à $0.1 \mu\text{m}$ (majoritairement issues de la troposphère) et celles comprises entre 0.1 et $1 \mu\text{m}$. Pour aller plus loin dans leur étude, ils effectuent une analyse de la composition chimique des aérosols par EMA (Electron Microprobe Analyzer). Cette expérience révèle que le soufre est l'un des composés majeur de ces particules et qu'il est particulièrement présent sous forme de sulfates. Pour expliquer leur présence à une telle altitude, les auteurs suggèrent une injection des masses d'air depuis la troposphère vers la stratosphère. Ils émettent l'hypothèse que ces composés sont issus indirectement de l'oxydation de H_2S et de SO_2 connus pour être observés dans le dégazage volcanique. A l'époque, les hypothèses concernant les sources sont déjà plus ou moins identifiées et il apparaît clairement que les volcans font parti des acteur principaux. Néanmoins, deux questions se posent. (1) Comment ces aérosols sulfatés se forment-ils ? (2) Ont-ils une influence sur les rayonnements solaire et terrestre ? Ces deux interrogations qui associent mécanismes et impacts constituent un sujet phare et fondamental dans la recherche à cette époque notamment parce qu'elles concernent aussi les émissions anthropiques de l'ère industrielle avec notamment l'apparition de l'automobile et des premiers problèmes de pollution.

Pour tenter de répondre à la première question, les scientifiques se sont tournés vers les mécanismes de formation d'une gouttelette et les notions d'équilibre thermodynamique entre les différentes phases. Ces mécanismes avaient déjà été supposés au XIXe siècle (von Helmholtz, 1886; Aitken, 1888; Ostwald, 1888; Wilson, 1897) puis avaient été décrits mathématiquement au début du XXe avec les équations de Volmer and Weber (1926) et

celles de [Farkas \(1927\)](#). Deux voies de formation des sulfates sont suspectées à savoir celle en phase aqueuse (au sein de la gouttelette) et celle en phase gazeuse (interactions de molécules de gaz). Plusieurs études expérimentales se sont donc d'abord penchées sur les propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses d'acide sulfurique (pression vapeur saturante de l'eau et de l'acide) et la formation d'hydrates ([Kunzler and Giauque, 1952](#); [Cuddeback et al., 1953](#); [Hornung and Giauque, 1955](#); [Ellis and Thwaites, 1957](#); [Giauque et al., 1960](#); [Gmitro and Vermeulen, 1964](#)) puis elles se sont rapidement tournées vers les principes en phase gazeuse avec l'émergence de la nucléation binaire acide sulfurique - eau ([Doyle, 1961](#); [Wilemski, 1975](#); [Mirabel and Clavelin, 1978](#)). La nucléation est un processus au sein de la phase gazeuse qui conduit à la formation d'embryons à partir de molécules de gaz. Ce phénomène est suivi d'un grossissement de la particule fraîchement formée par condensation et/ou coagulation. Ces principes ont été introduits 30 ans plus tôt pour des composés non-définis par [Becker and Döring \(1935\)](#), [Band \(1939\)](#) et [Frenkel \(1939\)](#) et seront présentés dans la section 2.3. Ils constituent un fondement pour la formation d'aérosols secondaires. Enfin, des études regroupent les travaux expérimentaux et analytiques dans le but de synthétiser la formation de sulfates dans l'atmosphère pour les deux voies ([Kasahara, 1967](#); [Scott and Hobbs, 1967](#); [Harker, 1975](#); [Hidy et al., 1978](#); [Wilson, 1978](#); [Eatough et al., 1994](#)). Ces études mettent également en évidence l'implication d'autres composés comme l'ammoniaque en phase gazeuse et celles de composés organiques ou inorganiques en phase aqueuse.

La réponse à la deuxième question nécessite de faire la distinction entre deux types de particules. Contrairement aux cendres directement émises dans l'atmosphère et qualifiées de primaires, les sulfates résultent de diverses transformations et sont considérés comme des particules secondaires. Les cendres volcaniques sont constituées d'aérosols de type silicate, résultant de la pulvérisation de roches magmatiques, et dont le diamètre moyen est de l'ordre de quelques microns. Ces cendres peuvent très rapidement être évacuées de la troposphère par lessivage avec l'eau atmosphérique (quelques jours). Les silicates transportés jusque dans la stratosphère peuvent résider de un à trois mois. Étant assez lourdes, ces poussières sédimentent dans la troposphère où le cycle de l'eau les élimine rapidement. Les sulfates se présentent sous la forme de gouttelettes contenant environ 75 % d'acide sulfurique et 25 % d'eau. Elles ont une taille comprise entre 0,1 et 1 μm et, une fois injectées dans la stratosphère, elles peuvent y résider plusieurs années. Ce sont ces aérosols qui, par leur plus grande durée de vie, induisent les perturbations climatiques les plus significatives. Il convient de préciser que si les composés sulfurés sont responsables des plus grosses perturbations directes du champ radiatif, d'autres composants (cf 1.1) sont introduits dans la stratosphère par les éruptions volcaniques. Certains, tels les chlorures

d'hydrogène ou les CFC jouent un rôle prépondérant dans les réactions chimiques qui aboutissent à la perturbation du champ d'ozone stratosphérique et ont indirectement un impact dans le domaine radiatif. Selon le pourcentage de cendres ou de sulfates qui caractérisent le panache, l'impact n'est pas le même et deux paramètres physiques majeurs sont généralement contrôlés et servent d'indicateur. L'épaisseur optique (sans dimension) traduit l'extinction (ou l'atténuation) d'un flux de rayonnement au zénith traversant la colonne atmosphérique. Le rayon effectif est une mesure de la taille et de la distribution des particules.

Date de la mesure	Distance du point de mesure	Sulfates	Vapeur d'eau	CO ₂	SO ₂	HCl
04/01/1990	20 km	0.2	6826	199	83	2.4
05/01/1990	45 km	2	9438	310	142	1.5
06/01/1990	80 km	-	7597	837	137	-
07/01/1990	30 km	0.1	368	98	43	-
11/01/1990	170 km	-	163	34	1.5	-
12/01/1990	25 km	0.1	3296	197	22	-

TABLE 1.1 – Estimations des flux (kg/s) des principaux composants du panache volcanique de l'éruption du volcan Redoubt en 1990. Ces estimations ont été faites par avion et sont extraites de la publication de [Hobbs et al. \(1991\)](#). Face à celle du SO₂, la quantité de sulfates est faible. Ceci s'explique par les conditions défavorables de température et de rayonnement nécessaires au développement des phénomènes photo-chimiques

Pour arriver à ces constats, les scientifiques des années 60 se sont penchés sur l'étude de la taille, du poids, de la hauteur et de la vitesse de chute des aérosols. Ils ont également estimé les distances parcourues par les particules grâce aux dépôts et à l'analyse des circulations atmosphériques ([Junge et al., 1961](#); [Flohn and Henning, 1963](#); [Mossop, 1963](#); [Paton, 1964](#); [Bolin, 1965](#)). En 1970, [Lamb \(1970\)](#) effectue une première revue de ces travaux puis son travail est suivi par d'autres revues importantes qui portent sur l'effet global des éruptions sur le climat ([Toon and Pollack, 1980](#); [Toon et al., 1982](#); [Ellsaesser, 1983](#); [Asaturov et al., 1986](#); [Kondratyev, 1988](#); [Robock, 1989, 1991](#); [Kondratyev and Galindo, 1997](#)). En parallèle certaines études se sont focalisées plus précisément sur les effets radiatifs des aérosols volcaniques ([Pollack et al., 1976](#); [Harshvardhan, 1979](#); [Hansen et al., 1992](#); [Stenchikov et al., 1998](#)) notamment après l'éruption du mont Pinatubo en 1991. En 1992, Walter L. et Turco R. résument l'ensemble des mécanismes de formation des aérosols volcaniques ainsi que leurs effets pour les deux types de panaches sous la forme d'un schéma (Figure 1.1) qui est inclus dans la revue de synthèse de [Robock \(2000\)](#).

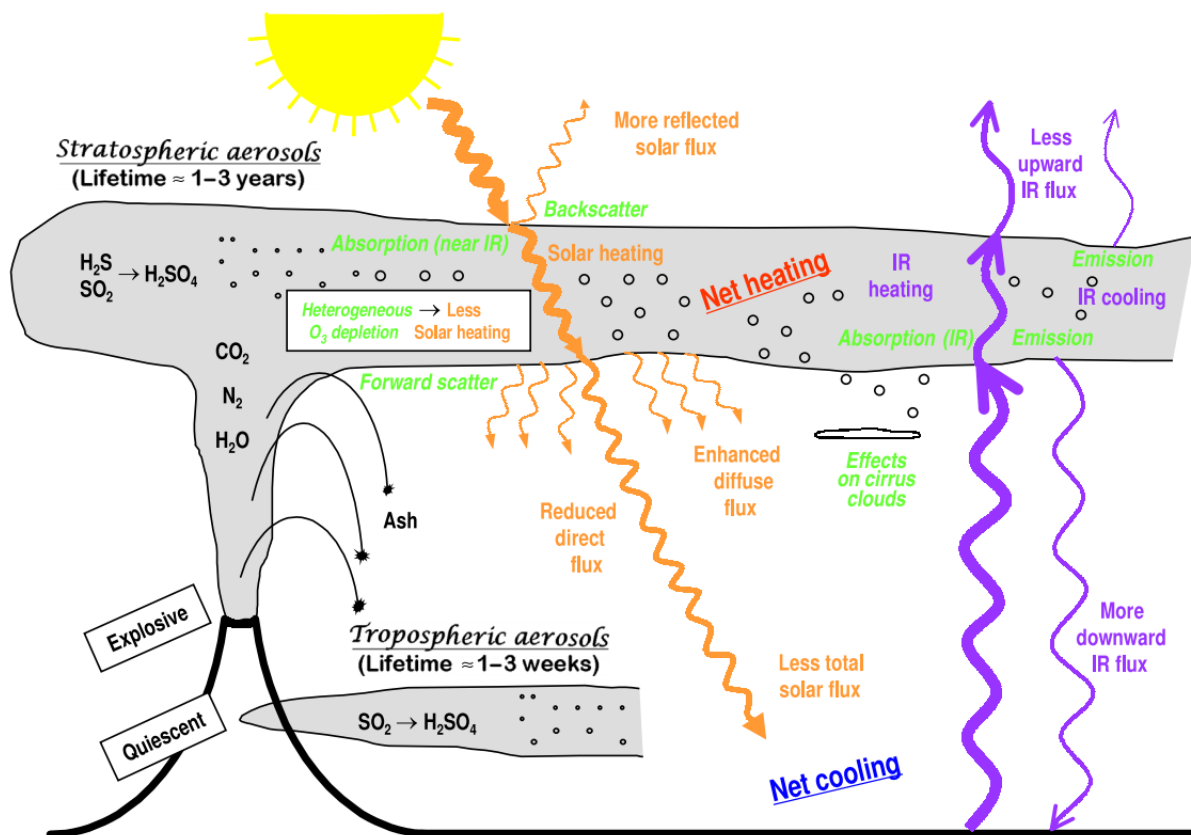


FIGURE 1.1 – Schéma des processus de formation des aérosol volcaniques et leur impact sur le rayonnement solaire et terrestre pour des panaches volcaniques troposphériques ou stratosphériques dessiné par Walter L. et Turco R. et repris dans Robock (2000).

Sur la figure 1.1, il apparaît clairement que les effets radiatifs des aérosols volcaniques sont mieux connus pour les panaches stratosphériques que pour les panaches troposphériques. Ceci vient du fait que la majorité des études se sont focalisées sur des éruptions de grande ampleur et à fort indice d’explosivité (VEI) pour lesquelles les particules ont été injectées dans la stratosphère. On notera alors que pour ce type de panache l’effet dominant est celui sur le rayonnement solaire. En effet, avec un albédo élevé, l’aérosol volcanique interagit fortement avec le rayonnement solaire par diffusion. Une partie de la lumière est d’abord rétrodiffusée, redirigeant la lumière vers l’espace, augmentant l’albédo planétaire net réduisant la quantité d’énergie solaire qui atteint la surface de la Terre. Cette rétrodiffusion se traduit par un refroidissement de la troposphère. Dans la partie haute du panache, l’atmosphère est chauffée via l’absorption d’une partie du rayonnement infrarouge solaire et tellurique (Labitzke and McCormick, 1992). Une grande partie du rayonnement solaire est ensuite dispersée en base de panache ce qui renforce le rayonnement diffus et compense en partie la réduction du rayonnement solaire

directe. L'énergie renvoyée par la Terre est quant à elle essentiellement absorbée à la base du panache. Sur cette figure il apparaît également que les mécanismes de formation de l'aérosol ne sont pas précisément détaillés. En effet, seule la transformation du soufre en acide sulfurique par oxydation et le processus de formation par « réactions hétérogènes » sont représentés. Ceci démontre l'insuffisance de connaissances et de compréhension des phénomènes.

De nos jours l'impact des éruptions volcaniques sur le climat, l'environnement ainsi que la santé humaine est remarquablement documenté. Dans la thématique du climat, les études se focalisent particulièrement sur :

- le forçage radiatif des aérosols volcaniques (Shindell et al., 2001; Carrico et al., 2003; Shindell et al., 2003; Mann et al., 2005; Power and Mills, 2005; Shell and Somerville, 2007; Toohey et al., 2011; Yuan et al., 2011; Young et al., 2012; Schmidt et al., 2012; Andersson et al., 2015)
- les anomalies de températures atmosphériques à plusieurs échelles (Gervais and MacDonald, 2001; Ramaswamy et al., 2001; Chenoweth, 2001; Stott and Kettleborough, 2002; Fischer et al., 2007; Lean and Rind, 2008; Evan et al., 2009; Timmreck et al., 2009; Foster and Rahmstorf, 2011; Mann et al., 2012b; Santer et al., 2014)
- la perturbation des cycles de l'ozone troposphérique et stratosphérique avec notamment la destruction de la couche d'ozone (Stenchikov et al., 2002; Tabazadeh et al., 2002; Gerlach, 2004; Lee et al., 2005; Millard et al., 2006; Tilmes et al., 2008; Roberts et al., 2009; Vance et al., 2010; Poberaj et al., 2011; Muthers et al., 2014; Klobas et al., 2017)
- le bouleversement des précipitations régionales ou globales (Gillett et al., 2004; Satsumabayashi et al., 2004; Trenberth and Dai, 2007; Madonia and Liotta, 2010; Peng et al., 2010; Yarker et al., 2010; Liu et al., 2013; Iles et al., 2013; Wegmann et al., 2014; Iles and Hegerl, 2014; Liu et al., 2016)
- les émissions de mercure, son cycle dans l'atmosphère et ses impacts (Pyle and Mather, 2003; Nriagu and Becker, 2003; Stracquadanio et al., 2003; Bagnato et al., 2007; Witt et al., 2008; Zambardi et al., 2009; Bagnato et al., 2011; Martin et al., 2012; Jones et al., 2017)
- les déclenchements de El Nino et sa dépendance au forçage volcanique (Yang and Schlesinger, 2001; Adams et al., 2003; de Silva, 2003; Christiansen, 2008; McGregor and Timmermann, 2011; Pausata et al., 2015; Stevenson et al., 2016; Khodri et al., 2017)

En ce qui concerne l'environnement, les études sont principalement portées sur la perturbation des éco-systèmes notamment via les pluies acides (Glass et al., 1979; Johnson and

Parnell Jr, 1986; Vitousek and Walker, 1989; Notcutt and Davies, 1989; Huebert et al., 1999; Delmelle et al., 2001; Cripps et al., 2005; Vitousek, 2006; Jolley et al., 2008; Steven et al., 2010; Bartiromo et al., 2013; Arnalds, 2013; Swanson et al., 2013; Gunnarsson et al., 2015; Vajda et al., 2016; Tortini et al., 2017; Eddudóttir et al., 2017; Balagizi et al., 2017), la modification des températures et du niveau des océans (Cazenave, 2005; Church et al., 2005; Cole-Dai, 2010) et l'augmentation de la fertilité de leur surface (Frogner et al., 2001; Duggen et al., 2010; Langmann et al., 2010; Olgun et al., 2011). Enfin l'impact sur la santé humaine est fonction de la nature des composés émis, de leur concentration ainsi que du temps d'exposition (Cilento, 1937; Weisburd, 1965; Le Guern et al., 1980; Baxter, 1983; Newhall and Fruchter, 1986; Yano et al., 1990; Baxter et al., 1999; Allen et al., 2000; Durand and Grattan, 2001; Delmelle, 2003; Hansell and Oppenheimer, 2004; Horwell and Baxter, 2006; Horwell, 2007; Elliott et al., 2010; Barsotti et al., 2010; Gudmundsson, 2011; Schäfer et al., 2011; Weinstein et al., 2013; Baxter and Horwell, 2015).

Étonnement, les recherches qui concernent la description des mécanismes de formation de l'aérosol volcanique sont moins nombreuses. Les deux voies de formations suggérées théoriquement et qui servent de base aux études sus-mentionnées ont très peu été observées et analysées. En effet, jusqu'au début des années 2000, les techniques de mesure ne permettaient pas d'appréhender les échelles nanométriques et les instruments comptaient difficilement les particules inférieures à 1 μm . Néanmoins et à partir de 2000, certaines études font état des différentes possibilités de formation (Allen et al., 2002; Mather et al., 2003, 2004; Delmelle et al., 2007; Martin et al., 2008). Une fois de plus, ils suggèrent à la fois une formation au sein de la phase gazeuse et une au sein de la phase aqueuse mais ils ajoutent que des particules peuvent directement être émises à l'événement. Cette dernière observation sous-entend la présence de mécanismes très proche du magma. Pour expliquer cette formation à proximité de la source volcanique, trois hypothèses sont faites : une phase vapeur primaire magmatique, le produit des interactions entre le système hydrothermal et la lave et enfin, une oxydation immédiate du dioxyde de soufre à très haute température, juste au dessus du magma. De part la complexité des mesures au dessus de la lave (approche difficile et appareils sensibles aux très hautes températures), ces hypothèses restent encore à explorer. A la fin des années 90, les premières études utilisant un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer, Birmili et al. (1999)) voient le jour. Il s'agit alors d'un instrument capable de compter les particules entre 10 et 500 nm. En 2009, la première mesure réalisée avec un AIS (Air Ion Spectrometer) est réalisée et publiée (Asmi et al., 2009). L'instrument est alors capable de compter les particules chargées entre 2 et 10 nm. Depuis, les observations faites à partir de ces appareils se multiplient mais ne concernent pas les aérosols volcaniques. Elles se focalisent principalement sur l'étude de la formation

des aérosols dans milieux urbains (pollution anthropique), lointains et ruraux, marins et également en altitude (Kerminen et al., 2018). Elles permettent d’observer les processus de formation de nouvelles particules (FNP) au sein de la phase gazeuse notamment via le processus de nucléation finalement introduit 70 ans plus tôt. Au sein des panaches volcaniques, la première étude mettant en évidence la formation de nouvelles particule par nucléation est celle de Boulon et al. (2011). Dans leur étude, les auteurs montrent le lien fort qu’il existe entre concentration d’acide sulfurique et taux de formation de nouvelles particules ce qui montre l’importance du processus de nucléation binaire $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ dans les panaches volcaniques.

Finalement, suite à la première observation de Boulon et al. (2011), plusieurs questions se posent. Quelles sont les caractéristiques (période/fréquence/intensité) de la formation de nouvelles particules dans les panaches volcaniques ? La nucléation binaire $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ est-elle le processus majeur responsable de la formation d’aérosols dans ces conditions ? Où (distribution spatiale) et quand ce phénomène se déclenche-t-il ? C’est dans ce contexte scientifique et basée sur ces problématiques que la thèse s’inscrit.

1.2 Objectifs et méthodologie

Les objectifs principaux de ces travaux de thèse sont doubles :

1. Obtenir les informations relatives à la compréhension des processus de nucléation et de croissance des embryons de particules dans les panaches volcaniques en se basant sur de nouvelles observations de la FNP.
2. Modéliser ces processus au sein d’un panache volcanique de manière tridimensionnelle afin de localiser spatialement leurs déclenchement et leurs période d’occurrence.

Cette thèse s’organise donc en deux parties. Une partie est consacrée à l’observation et à l’analyse des phénomènes en l’absence et en présence de panaches volcaniques à l’observatoire du Maïdo (île de La Réunion). Une seconde est consacrée à la modélisation en 0 et 3 dimensions des processus de FNP dans les panaches volcaniques du Piton de la Fournaise.

Le chapitre 2 apporte des informations concernant les aérosols, la formation de l’acide sulfurique, et la théorie de la formation de nouvelles particules. Il énonce également le contexte local d’un point de la dynamique atmosphérique, de la géologie et de la géographie.

Le chapitre 3 porte sur l’analyse de la FNP à l’observatoire du Maïdo lors de la

campagne STRAP en 2015 en l'absence (section 3.2) et en présence (section 3.3) de panache volcanique. Les résultats présentés sont sous la forme de publications (Foucart et al., 2018; Rose et al., 2019) qui sont précédées d'un résumé en français. Ce chapitre répond au premier objectif de thèse.

Enfin dans le chapitre 4 est présenté le modèle utilisé 4.1 pour simuler la FNP au sein des panaches volcanique du Piton de la Fournaise et sont exposés les résultats issus de simulations 0D (section 4.2) puis 3D (section 4.3) des panaches dans le but de répondre au second objectif de thèse. Les résultats de la simulation tri-dimensionnelle sont exposés sous la forme d'une publication en préparation.

Chapitre 2

État des connaissances

2.1 L'aérosol atmosphérique

2.1.1 Propriétés principales

Les particules dans l'atmosphère proviennent de sources naturelles, comme l'érosion des sols, la végétation, les sels marins et les volcans ou d'activités anthropiques, comme le trafic, les industries et les solvants. L'aérosol atmosphérique est défini comme une particule solide ou liquide en suspension dans la phase gazeuse et dont la vitesse de chute est faible. Cette définition exclut alors les hydrométéores tels que les gouttes de pluie ou les flocons de neiges. On distingue trois caractéristiques majeures qui permettent de les identifier, à savoir la taille, la composition chimique et la concentration exprimée en nombre ou en masse.

La taille des aérosols

La taille d'une particule d'aérosol est définie par son diamètre (D_p) qui peut varier de 1 nm à plusieurs dizaines de micromètres 2.1. La distinction entre les particules fines submicroniques et grossières supramicroniques ($>1 \mu m$) est fondamentale dans toute discussion concernant la physique, la chimie, les mesures ou encore les effets des aérosols sur la santé. Il n'existe pas de classification de référence de la taille des particules puisque celles-ci dépendent de la problématique de chaque étude. En ce qui concerne la FNP nous utiliserons celle qui figure en rouge sur la représentation 2.1. Les particules submicroniques sont divisées en trois classes de tailles autrement appelées « modes ». Le mode nucléation est caractérisé par les particules dont le diamètre est inférieur à 20 nm. Les particules du mode Aitken ont un diamètre approximativement compris entre 20 et 100 nm. Enfin le mode d'accumulation est constitué de particules dont le diamètre est supérieur à 100

nm. Les phénomènes qui influencent la taille des particules sont multiples et peuvent se rapporter à un mode.

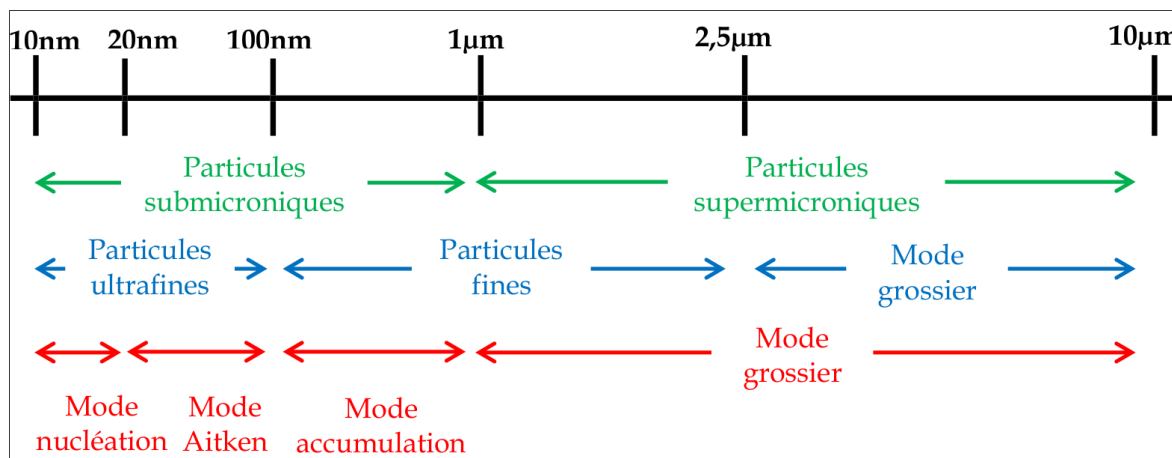


FIGURE 2.1 – Classification usuelle pour l'étude de la taille des particules d'aérosol. La classification sur laquelle s'appuie cette étude est celle qui figure en rouge (source : [Rose \(2014\)](#))

La concentration

La concentration des aérosols dans l'atmosphère varie en fonction de l'environnement (table 2.1).

Lieu	Concentration en nombre (#.cm ⁻³)	Concentration en masse $d_p < 10 \mu\text{m}$ ($\mu\text{g.m}^{-3}$)
Basse troposphère/Couche limite		
Milieu urbain (proche trafic)	100 000 - 300 000	20 - 100
Milieu urbain (fond)	10 000 - 50 000	20 - 100
Milieu rural	500 - 10 000	10 - 50
Milieu marin	200 - 5000	5 - 20
Milieu marin reculé	50 - 500	2 - 20
Troposphère libre		
	100 - 100 000	0.02 - 1
Stratosphère (fond)		
	1 - 20	0.02 - 1

TABLE 2.1 – Ordre de grandeur des concentrations en aérosols typiquement observées en fonction du type d'environnement (tiré du document « Formation and growth of atmospheric aerosols » de V.-M., Kerminen).

Elle dépend donc de la fluctuation des sources et des mécanismes d'élimination (dépôt sec et dépôt humide). On distingue deux types de concentration à savoir celle en nombre (cm^{-3}) et la celle en masse ($\mu g \cdot m^{-3}$). Ces deux représentations ne varient pas de la même manière et pour un même instant, la distribution en taille de particules pour une concentration en nombre n'aura pas les mêmes caractéristiques que celle en masse (ou volume, figure 2.2). Ceci vient du fait qu'un nombre important d'ultrafines particules n'est pas nécessairement lié à une masse importante. C'est le cas par exemple en milieu marin où l'on observe un mode grossier (ou supermicronique) dont la contribution en nombre est faible mais dont l'apport en masse est significatif. Les plus fortes concentrations sont généralement mesurées dans la basse troposphère, proche des sources et dans les milieux urbains alors que de faibles concentrations sont estimées dans la stratosphère. Les volcans peuvent injecter de très fortes concentrations d'aérosols dans la moyenne et haute troposphère voir dans la stratosphère pour les éruptions les plus importantes. L'estimation des quantités (Tg) d'aérosols émises pour les éruptions majeures du vingtième siècle sont données en table 2.2 (McCormick et al., 1995). Avec une masse totale d'aérosol émise dans l'atmosphère estimée à $30 \times 10^{12}g$ (30 Tg), l'éruption du Mt Pinatubo a engendré la plus grande perturbation de la stratosphère du siècle dernier. Cette masse considérable semble toujours en dessous de celle estimée pour l'éruption du Tambora en 1815 qui dépasserait les 100 Tg ou encore celle du Krakatoa en 1883 qui serait supérieure à 50 Tg.

Volcans	Date de l'éruption	Estimation charge d'aérosol (Tg)
Fond stratosphérique	1979	<1
Katmai	Juin 1912	20
Agung	Mars 1963	16 - 30
Fuego	Octobre 1974	3 - 6
El Chichon	Avril 1982	12
Mt Pinatubo	Juin 1991	30
Cerro Hudson	Août 1991	3

TABLE 2.2 – Estimation de la charge totale d'aérosol (Tg) associée aux éruptions majeures du siècle dernier, (McCormick et al., 1995).

La composition

Les particules d'aérosol présentes dans l'atmosphère ont des compositions chimiques variées en fonction de leurs sources et des transformations qu'elles subissent durant leur transport. Une fraction importante de l'aérosol troposphérique est d'origine anthropique. Les aérosols troposphériques contiennent du sulfate, de l'ammonium, du nitrate,

du sodium, du chlorure, des métaux traces, des matières carbonées, des éléments de la croûte terrestre et de l'eau. La fraction carbonée des aérosols est constituée de carbone élémentaire et organique. Le carbone élémentaire, aussi appelé carbone noir, carbone graphique ou suie, est émis directement dans l'atmosphère, principalement par les processus de combustion. Le carbone organique particulaire est émis directement par les sources ou peut résulter de la condensation atmosphérique de gaz organiques à faible volatilité. Les émissions anthropiques conduisant aux aérosols atmosphériques ont augmenté de façon spectaculaire au cours du siècle dernier et ont été impliquées dans les effets sur la santé humaine (Dockery et al., 1993), dans la réduction de la visibilité dans les zones urbaines et régionales, dans les dépôts acides et dans le déséquilibre du bilan du rayonnement terrestre. Le tableau 2.4 présente les données résumées par Heintzenberg (1989) et Solomon et al. (1989) sur les concentrations massiques et la composition des aérosols dans différentes régions de la troposphère. Il est intéressant de noter que la masse moyenne totale de particules fines ($d_p < 2 \mu\text{m}$) dans les milieux ruraux continentaux représente la moitié de la masse des particules qui caractérisent les milieux urbains. Ceci reflète le temps de séjour relativement long des particules fines dans la troposphère. La concentration massique moyenne des aérosols dans les milieux isolés (éloignés des sources) est triplement inférieure à celle des aérosols ruraux continentaux. Le carbone élémentaire, indicateur direct de la combustion anthropique, chute à 0,3 % dans les milieux isolés, alors que le sulfate demeure le composé majeur des aérosols. Ceci est attribuable à une concentration moyenne globale de sulfates (en dehors des sels de mer) d'environ $0,5 \mu \cdot \text{m}^{-3}$. Rubidoux, Californie, située à environ 100 km à l'est du centre-ville de Los Angeles, est couramment caractérisée par les concentrations en particules très importantes aux États-Unis.

Region	Mass ($\mu \cdot \text{m}^{-3}$)	Composition (%)				
		C(elem)	C(org)	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Milieu reculé (11 zones)	4.8	0.3	11	7	3	22
Milieu rural continental (14 zones)	15	5	24	11	4	37
Milieu urbain (19 zones)	32	9	31	8	6	29
Rubidoux, Californie	87.4	3	18	6	20	6

TABLE 2.3 – Concentrations en masse et composition des aérosols troposphériques dans plusieurs zones Heintzenberg (1989) et proches de Los Angeles (Solomon et al., 1989) à la fin des années 1990.

Les travaux plus récents de Lanz et al. (2010) ont également cherché à évaluer la

composition des aérosols dans le centre de l'Europe à l'aide d'un spectromètre de masse entre 2002 et 2009. Une large variété de sites ont également été recouverts par la mesure. Ces travaux indiquent que de manière générale la fraction inorganique (principalement sulfate, nitrate et ammonium) représente entre 40 et 70 % de la masse des particules fines. Les composés carbonés (incluant le carbone organique et le carbone élémentaire) représentent quant à eux entre 30 et 60 % de la masse totale de l'aérosol. Toutefois, ces proportions moyennes peuvent fortement varier au sein d'un même environnement. En ce qui concerne les volcans, les aérosols des panaches volcaniques sont majoritairement des cendres (silicates et oxydes métalliques tels que SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3) ou des sulfates. Par exemple, Hofmann and Rosen (1983) ont estimé que 80 % de la couche d'aérosols présente lors de l'éruption de El Chichon en 1982 et située à 25 km d'altitude était composée d'aérosols sulfatés.

2.1.2 Les sources

Il existe deux classifications qui permettent de distinguer les sources d'aérosol. La première propose de classer les particules selon leur origine, anthropique ou biogénique, alors que la seconde propose de différencier les particules à partir de leur mode d'émission dans l'atmosphère, primaire ou secondaire.

Les aérosols primaires sont des particules émises directement dans l'atmosphère sous forme liquide ou solide. Les aérosols minéraux résultant de l'érosion des sols, les sels marins et les cendres volcaniques constituent les principaux exemples de particules primaires d'origine naturelle. En milieu urbain, l'activité humaine est à l'origine de l'émission d'autres particules primaires : usure des pneumatiques, combustion par le trafic ou les industries.

L'appellation de particules secondaires regroupe trois types de particules. Elle désigne d'abord les particules issues de la nucléation, c'est-à-dire du processus de FNP à partir de la conversion gaz/particule. Elle concerne également l'équilibre gaz-particules des gaz ayant une solubilité importante (mélange en phase aqueuse) ou ayant une pression de vapeur saturante suffisamment faible pour condenser sur les aérosols (voir section 2.3.2). Enfin, cette appellation est également utilisée pour décrire la formation de nouveaux composés à partir de réactions chimiques ayant lieu dans les particules préexistantes, ou dans la phase aqueuse d'une gouttelette de nuage. Dans le cas de la nucléation, le nombre de particules est augmenté tandis que la concentration en masse reste sensiblement la même, car les particules formées sont initialement de très petite taille. En cas de condensation ou de réaction chimique, au contraire, la concentration en nombre reste

inchangée alors que c'est la concentration en masse qui augmente. Lors de la coagulation de deux particules, il y a une augmentation de la masse et une diminution du nombre puisqu'ensemble elles ne forment plus qu'une seule particule.

2.1.3 La distribution en taille

Il est nécessaire d'avoir recours à des méthodes mathématiques pour caractériser la distribution de tailles des aérosols. Une particule d'aérosol peut être considérée comme étant constituée d'un nombre entier k de molécules ou monomères. Ainsi, la plus petite particule pourrait théoriquement être définie comme contenant deux molécules et la distribution des aérosols pourrait alors être caractérisée par le nombre de chaque agrégation, c'est-à-dire, par nk , la concentration de particules contenant k molécules. Bien que rigoureusement correcte, cette méthode discrète de caractérisation des distributions en aérosols ne peut être utilisée en pratique en raison du grand nombre de molécules qui constituent les plus petites particules d'aérosols. Une description complète et idéale de la distribution en taille des aérosols pourrait également inclure le comptage de la taille de chaque particule. Même si de telles informations étaient disponibles, la base de données comprenant les diamètres de milliers de particules qui varieraient en fonction du temps et de l'espace, serait trop volumineuse et non-analysable.

La méthode la plus simple est de diviser les tailles de particules en différentes classes de taille i (intervalles ou bins) et d'obtenir le nombre de particules pour chacune d'entre elles ni . La représentation qui en résulte prend la forme d'un histogramme. Pour affiner cette représentation, il est également possible de la décrire à l'aide de sa distribution cumulée. La valeur de répartition cumulée pour une section de taille est définie comme la concentration de particules inférieures ou égales à cette plage de taille. Néanmoins, l'utilisation de bins de différentes largeurs rend l'interprétation des valeurs absolues de la concentration difficile. Pour éviter ce biais, on normalise la distribution en divisant la concentration par la taille de la gamme. Toutefois, une échelle linéaire du diamètre ne permet pas de voir les particules grossières (moins nombreuses) et il faut appliquer une échelle logarithmique pour améliorer la représentation. La distribution d'aérosol ni pour un intervalle de taille i est alors exprimée comme le rapport de la concentration absolue Ni en aérosol de cet intervalle et de la gamme de taille ΔD_p . La concentration en aérosol peut alors être calculée de la manière suivante :

$$Ni = ni\Delta D_p \quad (2.1)$$

L'utilisation d'intervalles arbitraires ΔD_p peut prêter à confusion et rend l'inter-comparaison

de la taille des distributions difficiles. Afin d'éviter ces complications et de conserver toute l'information, on peut utiliser des tailles infiniment petites en prenant la limite $\Delta D_p \rightarrow 0$. A cette limite, ΔD_p devient infiniment petit et égal à dD_p . On peut alors définir la fonction de distribution de la taille $n_N(D_p)$, comme suit :

$n_N(D_p)dD_p$ = nombre de particules par cm^3 d'air ayant un diamètre de taille allant de D_p à $(D_p + dD_p)$.

L'unité de $n_N(D_p)$ est en $\mu m^{-1}.cm^3$ et le nombre total N_t de particules par centimètres cube est :

$$N_t = \int_0^{\infty} n_N(D_p)dD_p \quad (2.2)$$

En utilisant la fonction $n_N(D_p)$ on suppose implicitement que la distribution en nombre n'est plus une fonction discrète du nombre de molécules mais une fonction continue du diamètre D_p . Cette hypothèse d'une distribution de taille continue est valable au-delà d'un certain nombre de molécules ($\simeq 100$). Dans l'atmosphère, la plupart des particules ont un diamètre inférieur à $0,1 \mu m$ et la fonction $n_N(D_p)$ présente généralement un pic étroit près de l'origine. La fonction de distribution en taille cumulée $N(D_p)$ est celle du nombre de particules par cm^3 d'air ayant un diamètre de taille inférieur à D_p . Contrairement à $n_N(D_p)$ cette fonction représente la concentration réelle de particules dans la gamme de tailles $0 - D_p$. par définition elle est liée à $n_N(D_p)$ par :

$$N(D_p) = \int_0^{D_p} n_N(D_p^*)dD_p^* \quad (2.3)$$

D_p^* étant une variable d'intégration muette utilisée dans l'équation 2.3 pour éviter toute confusion avec la limite supérieure de l'intégration D_p . En différenciant l'équation 2.3 la fonction de distribution peut s'écrire :

$$n_N(D_p) = dN/dD_p \quad (2.4)$$

et $n_N(D_p)$ peut être considéré comme la dérivé de la fonction de distribution cumulative des tailles d'aérosols. Les deux côtés de l'équation 2.4 représentent la même distribution granulométrique des aérosols, et l'indice de la notation dN/dD_p est souvent utilisé à la place de $n_N(D_p)$. Pour se conformer à la notation commune, nous exprimerons également les distributions de cette manière.

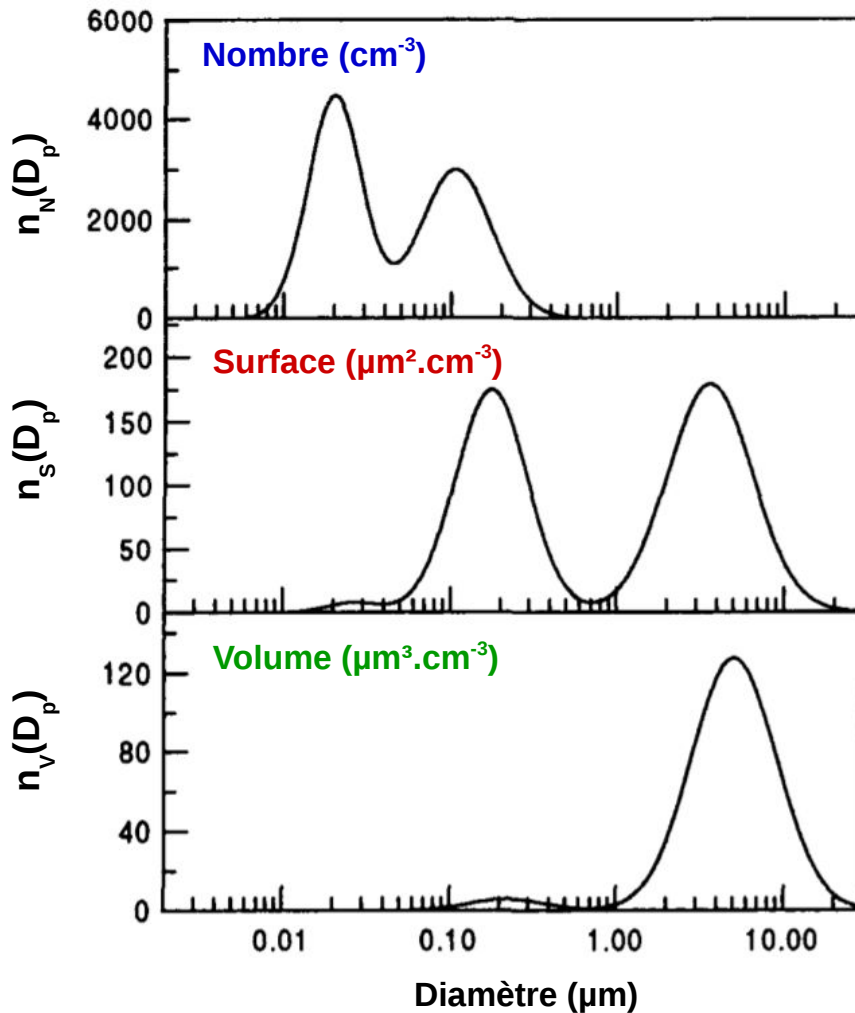


FIGURE 2.2 – La même distribution d’aérosols exprimée en fonction de $\log(D_p)$ selon trois représentations différentes : le nombre $n_N(D_p)$, la surface $n_S(D_p)$ et le volume $n_V(D_p)$ des particules (représentation modifiée de Seinfeld and Pandis (2006)).

Enfin, plusieurs propriétés physiques des aérosols dépendent de leur surface et de leur volumes estimés à partir de la taille des particules. Les fonctions de distribution qui les caractérisent peuvent être calculées (non montré ici) de la même manière que pour le nombre et sont respectivement $n_S(D_p)$ et $n_V(D_p)$. Parce que le diamètre des particules dans une population d’aérosols varie généralement sur plusieurs ordres de grandeur, l’utilisation de fonctions de distribution comme $n_N(D_p)$, $n_S(D_p)$ ou $n_V(D_p)$ est peu pratique. Pour contourner ce problème d’échelle, l’abscisse peut se présenter sous la forme logarithmique de sorte que plusieurs ordres de grandeur en (D_p) puissent être clairement visibles (cf figure 2.2).

La distribution en taille d’aérosols volcaniques varie d’un volcan à l’autre. Sur la base

Volcans	Base de donnée	Hauteur du panache (km)	Méthode	Diamètre particules, modes (μm)	Références
Mont St Hélène, USA	A, D	15 - 20	QCM	0.2 - 1, >10	Chuan et al. (1981)
	A, D	12 - 19	APS	1 - 2	Farlow et al. (1981)
	A, D	2.4 - 3.8	EAA, AC, CI	<0.2, 1, >10	Hobbs et al. (1982)
	A, D	<6	QCM	<0.2, 3, 10	Rose et al. (1982)
Erebus, Antarctique	A, D	4 - 5	OPC	<0.2, 0.2 - 1	Radke (1982)
	A, D	4.5 - 6	QCM	0.2, 2 - 6, >20	Chuan et al. (1981)
Amérique Centrale	A, D	2.5 - 5	QCM	0.2 - 0.8, 2 - 10	Rose et al. [1980]
	A, D	2 - 5	QCM	0.1 - 0.2	Casadevall et al. (1984)
El Chichon, Mexique	A, D	16.8 - 19.2	LSS/LII	4 - 10 >20	Gooding et al. (1983)
	A, D	12.5 - 21.4	AC	0.8 - 2.4	Knollenberg and Huffman (1983)
	A, D	18 - 21	PWI	0.2 - 2.0	Oberbeck et al. (1983)
	G, R	>10	SP	0.6	Asano et al. (1985)
Etna, Italie	G, D	3 - 3.3	PCP	0.2 - 2.0	Burtscher et al. (1987)
	G, D	3 - 3.3	PCP / TEM	<0.004	Ammann and Burtscher (1990)
	G, D	3 - 3.3	PCP / XPS	<0.1	Ammann et al. (1992)
	G, D	3 - 3.3	PCP	<0.1	Ammann et al. (1993)
	G, R	3.5	SP	0.2 - 2.0 >10	(Watson and Oppenheimer, 2000, 2001)
	G, D	3 - 3.3	PCP / TEM	<0.004	Ammann et al. (1990)
Etna + Kilauea	G, D	3 - 3.3	PCP / TEM	0.02	Ammann et al. (1993)
	A, D	3 - 4	OPC, DMA	0.4	Porter and Clarke (1997)
White Island, Nouvelle Zélande	A, G, D	0.2 - 2	QCM	0.2 >20	Rose et al. (1986)
	A, D	2.6 - 3.8	EAA, AC, CI	<0.2, 1, >10	Hobbs et al. (1991)
Pinatubo, Philippines	B, D	0 - 40	OPC	0.2	Deshler et al. (1993)
	G, R	>10	SP	1.2	Asano (1993)
	G, R	>10	SP	0.5	Schmid et al. (1997)

TABLE 2.4 – Distributions d'aérosols mesurées dans différents panaches volcaniques du monde, synthétisé par Mather et al. (2003). Associées à ces distributions des informations concernant la base de données, la méthode d'échantillonnage et la taille du panache sont rapportées. Moyens : A = Avions, B = Balons, G = in-situ, D = Directe, R = à distance. Méthode d'échantillonnage : AC = Aerosol Counter, APS = Airborne Particle Sampler, CI = Cascade Impactor, DMA = Differential Mobility Analyser EAA = Electrical Aerosol Analyser, LII = Lucite Inertial Impactor, LSS = Laser-based Size Spectrometer, OPC = Optical Particle Counter, PCP = Photoelectron Charging (also called Aerosol Photoemission, APE), PWI = Palladium Wire Impactor, QCM = quartz crystal microbalance cascade impactor, SP = Sun-Photometer, TEM = Transmission Electron Microscopy, XPS = X-ray Photoelectron Spectroscopy.

de plusieurs études, [Mather et al. \(2003\)](#) ont rassemblé celles mesurées dans plusieurs panaches volcaniques du monde. Ils apportent également des informations quant à la méthode d'échantillonnage et la hauteur du panache. Ils expliquent que les distributions ont tendance à être multimodales ce qui suggère de multiples processus de formation. Selon eux, les particules de diamètre supérieur à $2 \mu\text{m}$ sont issues du mécanisme de fragmentation du magma et de l'érosion (arrachement) des parois de l'évent. Les particules plus fines sont proviennent de la condensation des composés volatiles et des réactions en phase gazeuse. La distribution des tailles évolue au fur et à mesure du transport de l'aérosol depuis l'évent (les plus grosses particules ont tendance à se déposer plus rapidement) et également en fonction des différents stades de l'activité volcanique. Les éruptions explosives de grande taille ont tendance à être caractérisées par de fortes concentrations en particules et en particulier dans les modes les plus grands (fragments de silice). Au contraire, les panaches provenant de phases moins explosives sont dominés par les petits modes ([Hobbs et al., 1982](#); [Rose et al., 1982](#)).

2.2 La Formation d'acide sulfurique

2.2.1 Les émissions de dioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre provient majoritairement de la combustion des combustibles fossiles (charbons, fuels, ...), au cours de laquelle les impuretés soufrées contenus dans les combustibles sont oxydées par l'oxygène de l'air O_2 en dioxyde de soufre SO_2 . Ce polluant gazeux est ainsi rejeté par de multiples petites sources (installations de chauffage domestique, véhicules à moteur diesel, ...) et par des sources ponctuelles plus importantes (centrales de production électrique ou de vapeur, chaufferies urbaines, ...). Certains procédés industriels produisent également des effluents soufrés (production d'acide sulfurique, raffinage de pétrole, métallurgie des métaux non ferreux, ...). La combustion du charbon est la plus grande source synthétique de dioxyde de soufre représentant environ 50 % des émissions globales annuelles, avec la combustion du pétrole représentant 25-30 % en plus (source : <https://www.actu-environnement.com/>).

Ce composé a également des origines naturelles. Il provient des volcans dont les émissions globales sont estimées, en moyenne, à 4 millions de t/an et mais également des eaux côtières (par oxydation du diméthylsulfure produit par des bactéries). Concernant les panaches volcaniques, le dioxyde de soufre est le gaz le plus souvent mesuré ([Thomas et al., 2009](#)). Issu de l'oxydation du soufre présent dans le magma, le dégazage

du SO_2 est un indicateur robuste de l'activité éruptive puisqu'il témoigne de la présence du magma (Edmonds et al., 2003; Sutton et al., 2001). A l'échelle mondiale, Penner et al. (2001) ont estimé que la source de soufre volcanique dans l'atmosphère est de 6 à 20 Tg de soufre par an, quantité non négligeable par rapport aux flux anthropiques estimés entre 70 et 100 Tg/an, soit 70 % des émissions totales de soufre. Plus précisément, l'émission en SO_2 du volcan Pinatubo a été estimée à 20 millions de tonnes. L'éruption volcanique du volcan Islandais Bárðarbunga en 2014 a émis 11 ± 5 millions de tonnes, soit 3 fois plus que les émissions anthropogéniques européennes en moyenne journalière.

2.2.2 Les réactions

Photolyse de l'ozone et production du radical hydroxyle

Dans la troposphère comme dans la stratosphère, la photolyse de l'ozone (aux longueurs d'ondes > 319 nm) produit à la fois un atome stable et un atome excité d'oxygène :



L'atome d'oxygène stable réagit rapidement avec l' O_2 pour reformer de l' O_3 :



Par conséquent, on dit que la réaction 2.5a suivie par la réaction 2.6 n'a pas d'effet chimique (cycle nul). En outre, lorsqu'un atome d'oxygène excité $\text{O}(^1D)$ est produit il peut réagir avec d'autres espèces atmosphériques. La plupart du temps il entre en collision avec les molécules N_2 ou O_2 , ce qui a pour effet de supprimer son excès d'énergie et de le ramener à son état stable :



L'atome d'oxygène produit peut à nouveau réagir avec l' O_2 présent via l'équation 2.6 amenant à un nouveau cycle nul. Occasionnellement, $\text{O}(^1D)$ peut entrer en collision avec une molécule d'eau engendrant alors la création de deux radicaux OH :



La réaction 2.8 est en fait la seule réaction en phase gazeuse capable de casser la liaison hydrogène de la molécule d'eau dans la troposphère. A partir des équations 2.7 et 2.8,

de la concentration en O_3 , N_2 et O_2 ainsi que des constantes de réactions données en table, il est possible de déterminer un taux de formation de radicaux OH qui correspond à l'équation simplifiée :

$$P_{OH} = 2k_4[O(^1D)][H_2O] \quad (2.9)$$

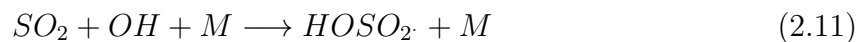
Grâce à cette équation il est possible d'estimer qu'à $t = 298K$ et $HR = 80\%$, près de 40% de $O(^1D)$ formé se transforme en radical OH. Un tableau récapitulatif des taux de production de OH en fonction de l'humidité relative à cette température est disponible en annexe A.1. Les plus forts taux de OH sont retrouvés dans les tropiques dans lesquels les taux d'humidité relative sont les plus importants. Le radical hydroxyle est un composé très réactif, caractérisé par une durée de demi-vie très faible de 10^{-9} s. Il sert alors d'oxydant pour de nombreuses espèces telles que le CO ou le SO_2 .

Oxydation du soufre

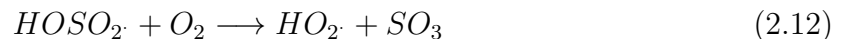
D'un point de vue thermodynamique, le dioxyde de soufre a tendance à réagir avec l'oxygène présent dans l'air via la réaction suivante :



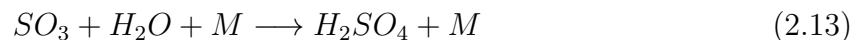
Dans la phase gazeuse, le taux de réaction pour l'équation 2.10 est tellement faible que cette source de SO_3 dans l'atmosphère peut être négligée. Dans les conditions troposphériques le SO_2 réagit à la fois via des processus de phase gazeuse et aqueuse et est également consommé physiquement par les processus de dépôts sec et humide. Dans la phase gazeuse, il réagit majoritairement avec le radical OH (Stockwell and Calvert, 1983) :



Cette équation est rapidement suivie par la régénération du radical HO_2 :



Enfin, en présence de vapeur d'eau, le trioxyde de soufre est convertit rapidement en acide sulfurique :



Basé sur sa réaction avec le radical OH, le temps de vie du SO_2 est à peu près d'une semaine. Il fait parti des gaz qui disparaissent assez efficacement de l'atmosphère via le processus de dépôt sec. A des vitesses de dépôt de l'ordre de 1 cm.s^{-1} , la durée de vie par déposition du SO_2 contenu dans une colonne d'air de 1km sous la couche limite est de 1 jour.

2.3 La Formation de Nouvelles Particules (FNP)

La Formation de Nouvelles Particules atmosphériques (FNP) implique la formation d'embryons multi-moléculaires (nucléation), autrement appelés noyaux ou cluster (anglais), ainsi qu'un processus de croissance (condensation, coagulation) leur permettant d'atteindre des tailles plus grandes. Ces clusters font d'abord quelques nanomètres de diamètre puis grossissent jusqu'à devenir des particules dont le diamètre est inférieur à 100 nm. Jusqu'à cette taille, ces particules font successivement parties des modes de nucléation et d'Aitken. Les mécanismes de croissance peuvent également les conduire à atteindre une taille pour laquelle elles agissent comme noyaux de condensation pour les gouttelettes nuageuses (CCN, ou Cloud Condensation Nucléi). Selon nos connaissances actuelles, la formation de nanoparticules par nucléation homogène ou hétérogène nécessite des conditions atmosphériques spécifiques (Kulmala et al., 2014). Des études ayant recours à la modélisation à plusieurs échelles et utilisant différentes paramétrisations du phénomène suggèrent que les processus de FNP engendrent un nombre de particules significatif qui représente une contribution à la fois majeure à la concentration totale de particules dans l'atmosphère et également importante lors du bilan sur les CCN dans la troposphère (Spracklen et al., 2006; Merikanto et al., 2009; Pierce and Adams, 2009; Yu and Luo, 2009; Makkonen et al., 2012; Dunne et al., 2016; Gordon et al., 2017) ainsi que dans la couche limite continentale (Reddington et al., 2011; Fountoukis et al., 2012; Matsui et al., 2013; Lupascu et al., 2015; Posner and Pandis, 2015; Cai et al., 2016). Au cours de la dernière décennie, un certain nombre d'études scientifiques sur la FNP dans l'atmosphère ont été menées (Kulmala et al., 2004; O'dowd et al., 2005; Curtius, 2006; Holmes, 2007; Enghoff and Svensmark, 2008; Kazil et al., 2008; Kulmala and Kerminen, 2008; Hegg and Baker, 2009; Bzdek and Johnston, 2010; Kerminen et al., 2010; Hirsikko et al., 2011; Kulmala et al., 2012; Vehkamäki and Riipinen, 2012; Zhang et al., 2011; Kulmala et al., 2014; Li et al., 2015; Kulmala et al., 2016; Wang et al., 2017; Nieminen et al., 2018). Ces documents se sont concentrés sur divers aspects de la FNP qui couvrent généralement un ou plusieurs sujet(s) suivant(s) : (1) les caractéristiques du phénomène observées dans différents environnements atmosphériques, comprenant notamment la croissance des particules (*GR*) et la fréquence à laquelle il se déclenche (2) la chimie atmosphérique de la FNP, (3) les principes thermodynamiques et cinétiques du processus, (4) la description des mécanismes de FNP, y compris le rôle des ions. (5) l'analyse des facteurs atmosphériques favorisant ou défavorisant le phénomène et (6) les questions instrumentales.

2.3.1 La Nucléation

La théorie de la nucléation tente de décrire la vitesse à laquelle se produit la première étape du processus de transformation de phase. Alors que la nucléation peut se produire d'une phase liquide à une phase solide (cristallisation) ou d'une phase liquide à une phase vapeur (formation de bulles), cette étude s'intéresse à la nucléation de la phase vapeur (air) à la phase condensée liquide (gouttelette) ou solide.

Principe physique

La nucléation est définie comme la formation d'embryons multi-moléculaires représentant la création d'une nouvelle phase entre la phase vapeur et la phase condensée. Les embryons se forment par collisions et réarrangements aléatoires d'atomes ou de molécules de gaz. Le processus qui permet aux particules de s'agglomérer est associée à une barrière d'énergie libre ΔG qui nécessite d'être surmontée avant d'atteindre un équilibre thermodynamique stable (2.3). Autour du noyau critique, une surface sépare les propriétés du noyau lui-même et de celles de la phase initiale. D'un point de vue énergétique, l'énergie libre associée à la formation de l'embryon augmente avec la taille jusqu'au rayon critique, où elle atteint sa valeur maximale avant de décroître ensuite. C'est principalement la création d'une nouvelle surface, ou interface, associée à la formation des embryons qui explique l'existence de cette barrière d'énergie. Le temps de vie des embryons est très court, mais comme le nombre d'embryons qui se forment et évaporent en permanence est très grand, certains d'entre eux parviennent à atteindre la taille critique pour grossir ensuite spontanément. La nucléation homogène est la formation d'embryons uniquement composés de molécules en phase gazeuse et en l'absence de substances étrangères. La nucléation hétérogène correspond à la fixation de molécules sur des noyaux déjà existants tels que des ions ou des nanoparticules. Dans ce dernier cas, la barrière d'énergie à franchir est abaissée. De plus, le processus de nucléation peut impliquer une seule espèce gazeuse et on parle de nucléation homo-moléculaire. A l'inverse, la nucléation hétéro-moléculaires implique au moins deux espèces gazeuses. Par conséquent, quatre types de processus de nucléation peuvent être déterminés :

- Homogène homo-moléculaire : auto-nucléation d'une seule espèce. Pas de noyaux pré-existants impliqués.
- Homogène hétéro-moléculaire : auto-nucléation de deux espèces ou plus. Pas de noyaux pré-existants impliqués.
- Hétérogène homo-moléculaire : nucléation d'une seule espèce sur des noyaux pré-existants

- Hétérogène hétéro-moléculaire : nucléation de deux ou plusieurs espèces sur des noyaux pré-existants

La nucléation homogène homo-moléculaire requiert de très fortes sursaturations en vapeur ; c'est pour cela que la formation des gouttelettes de nuage dans l'atmosphère se fait par nucléation homo-moléculaire hétérogène de vapeur d'eau sur des noyaux préexistants, appelés noyaux de condensation. La nucléation homogène des particules dans l'atmosphère est toujours hétéro-moléculaire, impliquant deux (binaire), trois (ternaire) ou éventuellement plus de vapeurs qui interagissent.

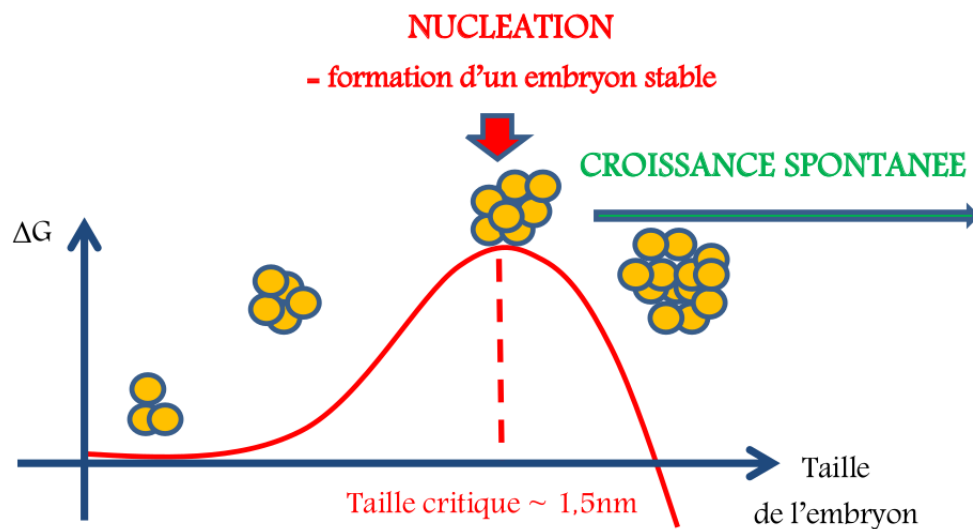
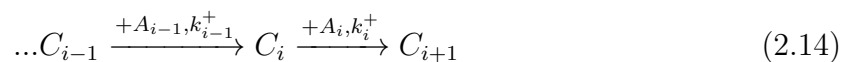


FIGURE 2.3 – Variation de l'énergie libre ΔG associée à la formation d'un embryon en fonction de son diamètre (source : [Rose \(2014\)](#))

Différentes approches théoriques

En l'absence de surface préexistante, la formation d'une nouvelle phase survient grâce aux fluctuations aléatoires de la densité de vapeur, conduisant à la formation d'embryons qui peuvent grossir ou se désintégrer par gain ou perte de molécules. La formation des embryons peut être décrite simplement par un processus cinétique :



ou de manière réversible :



Où A_{i-1} représente un monomère qui vient grossir l'embryon C_{i-1} à l'étape $i-1$ et k_{i-1}^- et k_{i-1}^+ représentent les constantes de dissociation et de formation de l'embryon, respectivement. Pour décrire l'évolution de la population des embryons, la théorie de la nucléation

prévoit la description des mécanismes mis en jeux et la prise en compte des taux de croissance ou de désintégration des noyaux. Parce que le phénomène n'est pas compris dans son intégralité, des approximations sont faites. En fonction de ces dernières, il existe trois grands types d'approche théorique qui ont été développées pour l'expliquer. Les théories phénoménologiques, à l'image de la théorie classique de la nucléation (CNT), proposent de calculer l'énergie libre de formation de l'embryon critique à partir de propriétés macroscopiques, telles que la tension de surface et la densité du liquide. Les théories cinétiques proposent d'obtenir la distribution en taille ainsi qu'un taux de nucléation sans inclure l'évaluation de l'énergie libre de formation. Elles passent alors par le calcul de constantes de réactions liées à la croissance et à la décomposition des embryons. Actuellement, la théorie classique est l'approche la plus employée dans la littérature puisqu'elle évite les problèmes de thermodynamique, de propriétés cinétiques des embryons ainsi que ceux liés aux potentiels d'interaction. Enfin, il existe aussi des approches à l'échelle moléculaire à l'image de la dynamique moléculaire, la simulation Monte Carlo et la DFT (Density Functional Theory) qui se proposent de déterminer la structure de l'embryon ainsi que son énergie libre de formation. Parce que les calculs effectués dans cette étude ainsi que les paramétrisations utilisées pour la modélisation se basent sur ses principes, nous décrivons uniquement la théorie classique de la nucléation et apportons quelques éléments sur les autres théories citées.

La théorie classique de la nucléation (CNT)

La théorie classique de la nucléation homogène remonte aux travaux pionniers de (Volmer and Weber, 1926; Farkas, 1927; Becker and Döring, 1935; Frenkel, 1939). Aujourd'hui, de nombreuses études font état de critiques et tendent à améliorer nos connaissances sur cette théorie (Schmelzer, 2001; Schmelzer et al., 2006; Curtius, 2006; Zhang, 2010; Ryu and Cai, 2010; Prestipino et al., 2012). L'approche phénoménologique de cette théorie décrit le processus de nucléation en termes de changement d'énergie libre d'un système lié au transfert de i molécules gazeuses vers un embryon i -mère de rayon r qui se basent eux-mêmes sur des principes thermodynamiques que nous rappelons.

i) L'énergie libre de Gibbs :

Le calcul des changements dU de l'énergie interne d'un système U nécessite l'estimation des changements de son entropie S , du volume V et du nombre de moles n_i . Pour la chimie appliquée telle que la chimie atmosphérique, il n'est pas pratique de travailler avec l'entropie et le volume car il s'agit de variables indépendantes. La température et la pression sont beaucoup plus adaptés. L'étude des processus atmosphériques peuvent donc

être facilités par l'introduction d'autres variables thermodynamiques en plus de celle de l'énergie interne U . L'une des plus utiles est l'énergie libre de Gibbs, définie comme suit

$$G = U + pV - TS \quad (2.16)$$

en dérivant,

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (2.17)$$

en intégrant le potentiel chimique μ_i , on a :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (2.18)$$

ii) L'effet kelvin :

Bien que cela engendre quelques incertitudes, comme évoqué précédemment, le principe de la théorie classique est d'utiliser nos connaissances thermodynamiques à des échelles macroscopiques pour les reporter sur des échelles moléculaires. A l'échelle macroscopique, les principes sont ceux qui décrivent la formation de gouttes atmosphériques pour lesquelles l'interface est courbée. Cette courbure a une influence sur la pression de vapeur de l'espèce chimique A se trouvant à la surface de la goutte. L'approche consiste à rapporter cette pression de vapeur à celle d'une surface plane (non-courbée). Pour ce faire, nous commençons par considérer le changement de l'énergie libre de Gibbs accompagnant la formation d'une seule goutte purement composée de l'espèce chimique gazeuse A, de rayon R_p et contenant n molécules de la substance :

$$\Delta G = G_{goutte} - G_{espece} \quad (2.19)$$

Supposons que le nombre total de molécules de gaz est initialement N_T , ; après la formation de la goutte, le nombre de molécules de gaz restantes est :

$$\Delta G = N_1 g_{vap} + n g_{liq} + 4\pi R_p^2 \sigma - N_T g_{vap} \quad (2.20)$$

avec $4\pi R_p^2 \sigma$ l'énergie libre associée à une interface de rayon de courbure R_p et de tension de surface σ . La tension de surface est la quantité d'énergie nécessaire pour augmenter la surface d'une unité. Cette équation peut être réécrite comme suit :

$$\Delta G = n(g_{liq} - g_{vap}) + 4\pi R_p^2 \sigma \quad (2.21)$$

A noter que le nombre de molécules dans la particule, n , ainsi que son rayon R_p sont tout deux reliés par :

$$n = \frac{4\pi R_p^3}{3v_{liq}} \quad (2.22)$$

avec v_{liq} le volume occupé par la molécule dans la phase liquide. En combinant l'équation 2.21 et 2.22 on obtient :

$$\Delta G = \frac{4\pi R_p^3}{3v_{liq}}(g_{liq} - g_{vap}) + 4\pi R_p^2\sigma \quad (2.23)$$

A présent, nous avons besoin de déterminer la différence d'énergie libre par molécule entre la phase liquide et la phase gazeuse $g_{liq} - g_{vap}$. En utilisant l'équation 2.18 pour une température constante et parce que $n_i = 0$, $dg =_{vap} dp$ ou $g_{liq} - g_{vap} = (v_{liq} - v_{vap})dp$. Puisque $v_{vap} \gg v_{liq}$ dans les conditions qui nous intéressent, on peut négliger l'effet de v_{liq} , ce qui donne $g_{liq} - g_{vap} \simeq -v_{vap}dp$. La phase gazeuse est considérée comme idéale donc $v_{vap} = kT/p$ ou p est la pression ambiante. En intégrant on obtient :

$$g_{liq} - g_{vap} = -kT \int_{p_A}^{p_A^\circ} \frac{dp}{p} \quad (2.24)$$

où p_A° est la pression vapeur saturante au dessus d'une surface plane de l'espèce chimique A pure et p_A la pression partielle à l'équilibre dans le liquide. Puis,

$$g_{liq} - g_{vap} = -kT \ln \frac{p_A}{p_A^\circ} \quad (2.25)$$

on peut maintenant définir p_A/p_A° comme le taux de saturation S . En intégrant l'équation 2.25 à l'équation 2.23 on obtient l'expression du changement d'énergie libre de Gibbs suivante :

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi R_p^3 \frac{kT}{v_{liq}} \ln S + 4\pi R_p^2\sigma \quad (2.26)$$

Si le taux de saturation S est inférieur à 1, les deux termes de l'équation 2.26 sont positifs et ΔG augmente progressivement avec R_p . A l'inverse, si le taux de saturation est supérieur à 1, ΔG est composé d'une contribution négative et positive. Pour de faibles valeurs de R_p , le terme de tension de surface domine et le comportement de ΔG est similaire au cas de $S < 1$. Au fur et à mesure que R_p augmente, le premier terme de l'équation 2.23 devient plus important et donc ΔG atteint une valeur maximum (cf figure 2.3) de ΔG^* à R_p^* puis décroît. Le rayon maximum peut être calculé en fixant $\partial\Delta G/\partial R_p = 0$ dans l'équation 2.23 :

$$R_p^* = \frac{2\sigma v_{liq}}{kT \ln S} \quad (2.27)$$

A $R_p = R_p^*$ l'équilibre est métastable. L'équation 2.27 relie l'équilibre du rayon de la particule composée d'une espèce chimique pure aux propriétés physiques de l'espèce, à la tension de surface, à v_{liq} et au taux de saturation qui caractérise le milieu. L'équation 2.27 peut être réarrangée en rappelant la définition du taux de saturation :

$$p_A = p_A^\circ \exp\left(\frac{2\sigma v_{liq}}{kT R_p}\right) \quad (2.28)$$

L'équation de Kelvin est plus communément utilisée lorsqu'elle est « exprimée en termes d'unité molaire :

$$p_A = p_A^\circ \exp\left(\frac{2\sigma M}{RT \rho_{liq} R_p}\right) \quad (2.29)$$

où M est la masse moléculaire de l'espèce et ρ_{liq} est la densité en phase liquide. Finalement, l'équation de Kelvin nous dit que la pression de vapeur sur une interface incurvée dépasse toujours celle de la même espèce au dessus d'une surface plane. Une interprétation physique approximative de cet effet Kelvin est illustré à la figure 2.4. La pression de vapeur d'un liquide est déterminée par l'énergie nécessaire pour séparer une molécule des forces d'attraction exercée par ses voisines et l'amener en phase gazeuse. Lorsqu'il existe une interface courbe, comme dans une petite gouttelette, les molécules sont moins proches les unes des autres que lorsque la surface est plane. Par conséquent, il est plus facile pour les molécules de la surface d'une petite goutte de s'échapper en phase gazeuse et la pression de vapeur au dessus d'une surface courbée est toujours supérieure à celle d'une surface plane.

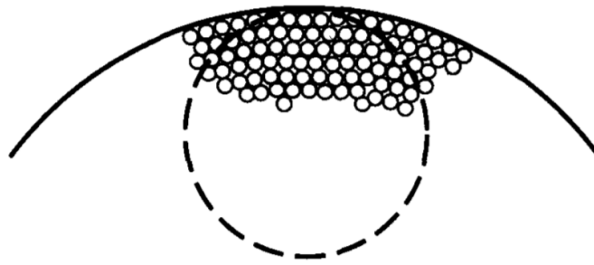


FIGURE 2.4 – Effet du rayon de courbure d'une goutte sur sa pression vapeur selon [Seinfeld and Pandis \(2006\)](#)

iii) L'approche de l'équilibre contraint :

Les principes thermodynamiques appliqués à la goutte vus précédemment se reportent sur la formation d'un embryon *i*-mère. C'est sur cette approche que se base la CNT. Précédemment, nous avons dérivé l'équation de Kelvin et nous repons :

$$g_{vap} - g_{liq} = \mu_{vap} - \mu_{liq} = kT \ln \frac{p_A}{p_A^s} = \frac{2\sigma v_{liq}}{R} \quad (2.30)$$

où $\mu_{vap} - \mu_{liq}$ est la différence de potentiel chimique entre les molécules en phase gazeuse et en phase liquide. Ainsi, la pression de vapeur de l'*i*-mère dépasse celle de la même espèce chimique à la même température sur une surface plane. On a $S = p_A/p_A^s$ (puisque l'*i*-mère doit exister dans une vapeur de pression partielle p_A), ce qui donne

$$\mu_{vap} - \mu_{liq} = kT \ln S \quad (2.31)$$

Une pression partielle inférieure à p_A^s ($S < 1$) indique que $\mu_{vap} < \mu_{liq}$. Dans ce cas, la vapeur est stable et ne va pas condenser. Si la pression partielle est supérieure à p_A^s ($S > 1$), $\mu_{vap} > \mu_{liq}$ et le i -mère aura tendance à croître aux dépens de la vapeur puisque le système gravite vers son potentiel chimique le plus bas. Un transfert de molécules i de la phase gazeuse forme un i -mère de rayon r . Le changement d'énergie libre qui l'accompagne est le suivant :

$$\Delta G_i = \mu_{liq} - \mu_{vap}i + 4\pi\sigma r^2 \quad (2.32)$$

Des équations 2.31 et 2.32 on obtient :

$$\Delta G_i = 4\pi\sigma r^2 - \frac{4\pi}{3} \frac{KT \ln S}{v_{liq}} r^3 \quad (2.33)$$

Le changement d'énergie libre de la formation d' i -mère contient deux termes. Le premier est celui de l'augmentation de l'énergie libre résultant de la formation de la surface du i -mère. Le second est celui de la diminution de l'énergie libre due au changement du potentiel chimique lors du passage de la phase vapeur à la phase condensée. Pour un petit r , l'augmentation de l'énergie libre résultant de la formation de la surface ($\sim r^2$) domine mathématiquement la diminution de la quantité d'énergie libre résultant de la formation de la phase condensée ($\sim r^3$). L'énergie libre augmente pour un milieu sous-saturé ($S < 1$) uniquement lorsque le rayon de i -mère augmente. D'autre part, l'énergie libre d'une phase gazeuse sursaturée ($S > 1$) augmente initialement jusqu'à ce que la diminution du bilan de l'énergie libre dépasse l'augmentation de la surface. ΔG_i atteint un maximum pour un rayon critique r^* du i -mère (i^*). Ce rayon critique est donné par :

$$r^* = \frac{2\sigma v_{liq}}{kT \ln S} \quad (2.34)$$

La pression de vapeur effective sur un i -mère caractérisé par un rayon critique r^* est la pression partielle prédominante p_A . Cette taille critique du i -mère est donc en équilibre avec la phase gazeuse. Il ne s'agit cependant que d'un équilibre métastable. Si une autre molécule de vapeur s'y fixe l'énergie libre s'abaissera alors que si une molécule s'évapore de l' i -mère, elle augmentera. Finalement, l'équation associée à la barrière d'énergie libre nécessaire pour la nucléation est obtenue en intégrant l'équation 2.34 dans l'équation 2.33 :

$$\Delta G^* = \frac{4\pi}{3} \sigma r^{*2} = 16\pi \frac{v_{liq}^2 \sigma^3}{(kT \ln S)^2} \quad (2.35)$$

On définit alors le taux de nucléation comme étant le nombre d'embryons qui franchissent la barrière d'énergie par unité de volume et de temps.

Les théories cinétiques ou dynamiques (DNT)

Il existe de nombreuses théories cinétiques qui se proposent de calculer le taux de nucléation à partir des constantes de formation et de décomposition des embryons sans faire appel aux énergies de formation et aux tensions de surface (Reiss, 1950; Stauffer, 1976; Middleton and Kiang, 1978; Girshick and Chiu, 1990; Shi and Seinfeld, 1990; Katz, 1992; Schenter et al., 1999; McGraw and Wu, 2003; Kathmann, 2006; Kathmann et al., 2009). Deux exemples de méthode sont rapidement présentés ici. La méthode de Ruckenstein and Djikaev (2005) est basée sur le calcul des taux de formation et de décomposition indépendamment par la résolution de l'équation de Smoluchowski, qui décrit le mouvement d'une molécule de gaz dans un potentiel à proximité de l'embryon. La théorie de nucléation dynamique, due à Kathmann (2006); Kathmann et al. (2009), traite la nucléation de la vapeur comme une suite de collisions binaires entre une molécule de gaz et l'embryon. Dans les deux cas, le calcul du taux de nucléation fait appel à une prise en compte explicite des interactions entre les molécules impliquées afin d'obtenir les paramètres permettant de résoudre les équations cinétiques décrivant l'évolution de l'embryon. Les énergies d'interaction utilisées sont dérivées de potentiels analytiques ou bien obtenues à partir de calculs de structures électroniques *ab initio*.

Méthodes de Monte Carlo et dynamique moléculaire

Plusieurs études se consacrent à la représentation de la nucléation grâce à la méthode de Monte Carlo (Ford and Arstila, 1998; Wonzak et al., 2000; Vehkamäki and Ford, 2000; Schmelzer, 2001; Merikanto et al., 2004). Il s'agit d'une méthode stochastique qui simule l'évolution d'un ensemble de molécules en étudiant une molécule à la fois, acceptant ou rejetant les configurations adoptées par celle-ci suivant des critères prédéfinis. La dynamique moléculaire utilise quant à elle les lois de Newton pour simuler explicitement les trajectoires des molécules de gaz subissant le changement de phase. Ces trajectoires sont déterminées par des positions initiales et des moments moléculaires imposés ainsi que par les potentiels intermoléculaires. La présence d'un embryon dans la nouvelle phase est par exemple détectée grâce à la densité moléculaire, le nombre de liaisons par molécules ou encore le potentiel chimique des molécules dans la nouvelle phase. Ces deux méthodes nécessitent la connaissance d'un potentiel intermoléculaire réaliste. Le potentiel de Lennard – Jones est le plus communément utilisé mais il ne convient pas aux molécules impliquées dans la nucléation. D'autres potentiels plus évolués ont donc été développés, comme les TIP (Transferable Intermolecular Potentials, ex : Jorgensen et al. (1983)). Toutefois, si ces potentiels permettent bien de retrouver la dépendance en température du taux de nucléation observée expérimentalement, ils ne parviennent pas à restituer les

valeurs attendues des taux de nucléation (Merikanto et al., 2004).

La nucléation homogène binaire : acide sulfurique-eau

Le système de nucléation binaire le plus important dans l'atmosphère est celui de l'acide sulfurique et de l'eau. Parce que l'acide sulfurique et l'eau sont deux composés majeurs du panache volcanique, il est nécessaire de le décrire dans son intégralité.

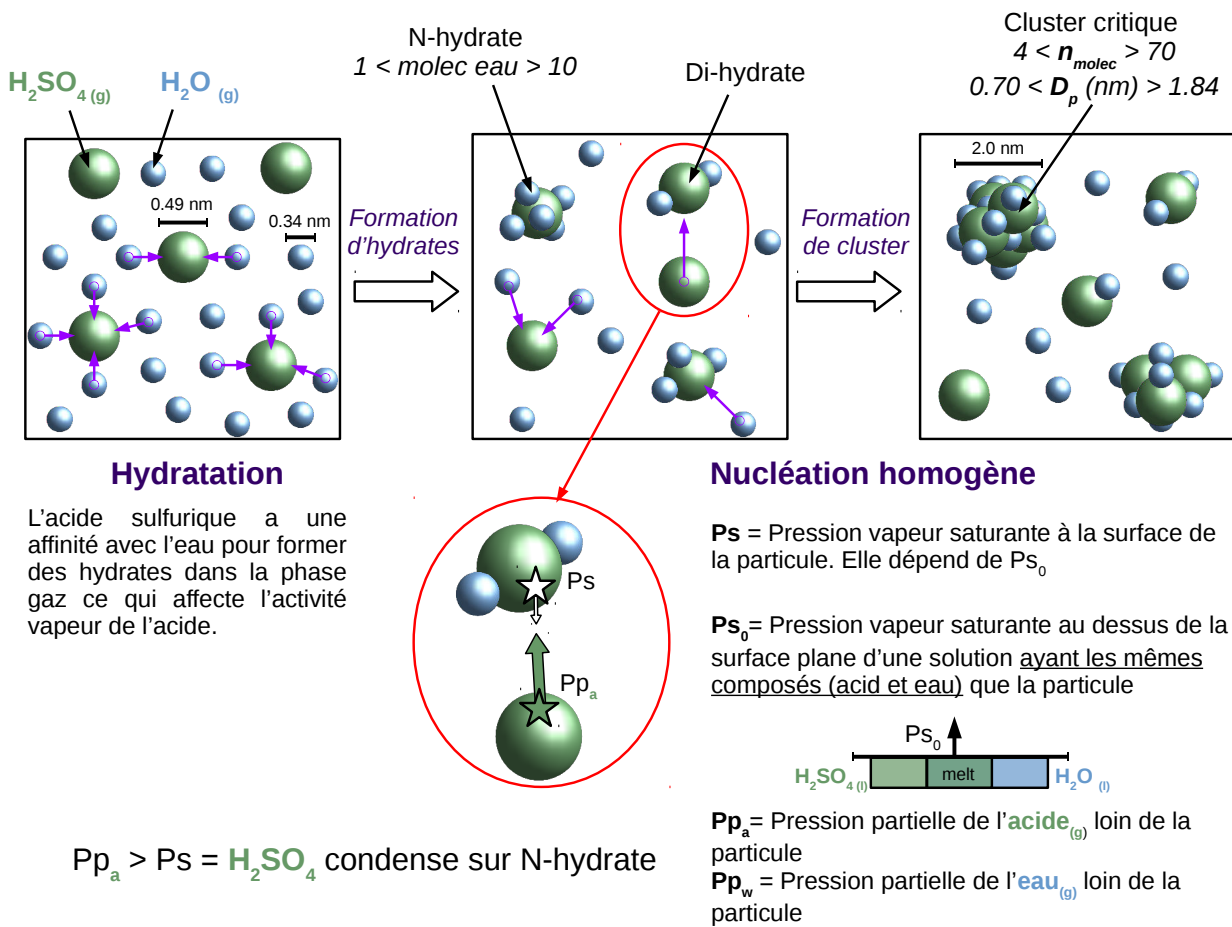


FIGURE 2.5 – Schéma interprétatif de la formation d'hydrates et de la nucléation homogène binaire acide sulfurique-eau, soupçonné comme étant le processus de nucléation majeur dans les panaches volcaniques.

Doyle (1961) a été le premier à publier les taux de nucléation prévus pour le système $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Ses calculs ont montré que, même dans l'air dont l'humidité relative est inférieure à 100 %, de très petites quantités de molécules d'acide sulfurique en phase gazeuse sont capables d'induire la nucléation. Mirabel and Katz (1974) ont réexaminé les prédictions de Doyle en utilisant une pression vapeur à l'équilibre de l'espèce pure

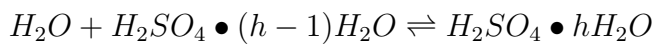
d'acide sulfurique. Heist and Reiss (1974) ont apporté d'autres raffinements à ce sujet et ont examiné l'influence de la formation d'hydrates dans le système $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Heist and Reiss (1974) ont donné des précisions quant à l'influence de la formation d'hydrates dans ce type de système. Plus tard, des travaux résumant également ces processus tout en y apportant des précisions (Jaecker-Voirol and Mirabel, 1989; Kulmala and Laaksonen, 1990; Laaksonen et al., 1995; Yu, 2006, 2007; Yu and Lin, 2010). Pour ce système binaire, A renvoie à H_2O et B renvoie à H_2SO_4 . Dans un gaz contenant de la vapeur d'eau, les molécules de H_2SO_4 existent sous différents états d'hydratation : $\text{H}_2\text{SO}_4 \bullet \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$, ... $\text{H}_2\text{SO}_4 \bullet h\text{H}_2\text{O}$ (cf premier encadré de la figure 2.5). La nucléation de l'acide sulfurique et de l'eau n'est pas seulement celles des molécules individuelles d' H_2SO_4 et d' H_2O mais implique la formation de clusters entre des molécules d'eau et des hydrates (cf deuxième encadré de la figure 2.5). L'énergie libre liée à la formation d'un embryon composé d'acide sulfurique et d'eau incluant le processus d'hydratation est :

$$\Delta G_{hyd} = \Delta G_{anhyd} + kT \ln C_h \quad (2.36)$$

où C_h est le facteur de correction du à l'hydratation et est :

$$C_h = \left[\frac{1 + K_1 p_{Asol} + \dots + K_1 K_2 \dots K_h p_{Asol}^h}{1 + K_1 p_A + \dots + K_1 K_2 \dots K_h p_A^h} \right]^{n_B} \quad (2.37)$$

où p_{Asol} est la pression partielle de vapeur saturante de l'eau (espèce A) au dessus d'une surface plane, p_A celle de la pression vapeur de l'eau au sein de la phase gazeuse, n_B le nombre de molécules d'acide sulfurique dans l'embryon et K_i les constante d'équilibre pour la formation d'hydrates. Ces constantes d'équilibre sont celles pour les réactions :



et peuvent varier via l'expression :

$$K_h = \exp(-\Delta G_h^\circ / kT) \quad (2.38)$$

et

$$\Delta G_h^\circ = KT \ln p_{Asol} + \frac{2\sigma m_A}{r} \left(\frac{1}{\rho} \right) + \left(\frac{X_B}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial X_B} \right) \quad (2.39)$$

où ρ est la densité de la solution et X_B la fraction massique de l'espèces B dans l'embryon donné par :

$$X_B = \frac{n_B m_B}{n_A m_A + n_B m_B} \quad (2.40)$$

Le terme $\partial \rho / \partial X_B$ est faible et souvent négligé. On a donc :

$$\Delta G_h^\circ = KT \ln p_{Asol} + \frac{2\sigma v_A}{r} \quad (2.41)$$

où v_A est le volume moléculaire partiel de l'eau. La formation d'hydrates peut avoir une influence forte sur le taux de nucléation en changeant la forme de l'énergie libre de surface et donc la localisation de ΔG sur le diagramme du point de selle (cf Figure 2.6).

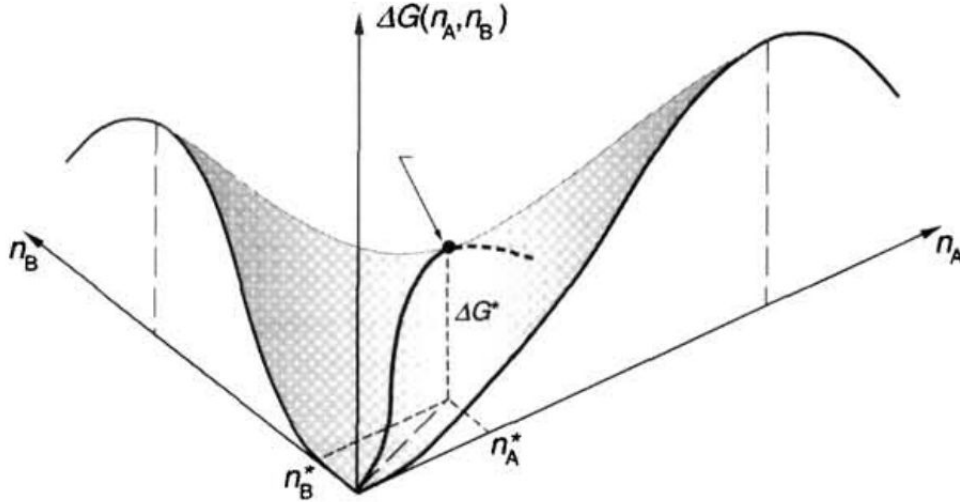


FIGURE 2.6 – L'énergie libre $\Delta G(n_A, n_B)$ pour la formation d'embryons composés d'eau (A) et d'acide sulfurique (B) est représentée par le diagramme binaire du point de selle (système à 298 K) selon [Seinfeld and Pandis \(2006\)](#). La barrière d'énergie libre ΔG^* est marquée par une flèche

La nucléation acide sulfurique - eau entre dans la catégorie pour laquelle l'espèce B est présente à une très faible concentration par rapport à celle de A, mais l'embryon n'est pas dilué par rapport à H_2SO_4 . Le taux de nucléation binaire dans ce système, comprenant l'effet des hydrates est donné par :

$$J = \frac{(8\pi kT)^{1/2} C_h N_A Z}{\sin^2 \phi} \sum_{h=0}^{h_{max}} (\delta^2 \mu - 1/2 N_h) \exp(-\Delta G^*/kT) \quad (2.42)$$

où δ est la somme des rayons de l'embryon critique et de l'hydrate (ou d'un monomère acide libre), μ est la masse réduite de l'embryon critique et de celle de l'hydrate (ou d'un monomère acide libre), N_h la concentration en nombre d'hydrates, Z le facteur de Zeldovich et ϕ l'angle entre la direction du grossissement du point-selle et l'axe des abscisses n_A (cf Figure 2.6) qui est donné par :

$$\tan \phi = \frac{n_B^*}{n_A^* + n_B^*} \quad (2.43)$$

Autres précurseurs gazeux

L'acide sulfurique est identifié comme étant le précurseur gazeux le plus commun en raison de sa faible pression de vapeur saturante dans les conditions de température atmosphérique classiques. Néanmoins, d'autres précurseurs ont été identifiés.

i) L'ammoniaque NH_3 et les amines

L'ammoniac peut agir comme base chimique stabilisante pour H_2SO_4 dans la théorie de la nucléation ternaire $H_2O-H_2SO_4-NH_3$. Le composé NH_3 peut provenir des engrais chimiques, des déchets industriels (Ge et al., 2011) et surtout des déchets bovins (Hutchinson et al., 1982; Schade and Crutzen, 1995), de la décomposition de la matière organique du sol par certaines bactéries (Gale, 1940) et de la combustion de biomasse. Les amines provenant de l'alkylation de l'ammoniac peuvent se trouver dans l'atmosphère à l'état primaire, secondaire ou tertiaire. Pendant un certain temps, des concentrations importantes de diméthylamine détectées lors de la formation de nanoparticules dans une atmosphère naturelle ont suggéré que les alkylamines pouvaient contribuer à la formation et à la croissance de nouvelles particules (Sellegri et al., 2006; Smith et al., 2010). Plus récemment, il a été démontré que les amines ont un certain poids dans le calcul des taux de nucléation puisqu'elles agissent comme bases solides et sont à l'origine d'embryons plus stables et plus résistants à l'évaporation (Almeida et al., 2013; Nadykto et al., 2015).

ii) Les Composés Organiques Volatiles (COV)

Plusieurs études ont montré que les monoterpènes oxydés peuvent agir comme précurseurs des événements NPF (Kulmala et al., 2013; Schobesberger et al., 2013; Ehn et al., 2014). En 2014, l'expérience CLOUD réalisée au CERN a confirmé que les produits d'oxydation des émissions biogènes pouvaient contribuer à la nucléation des particules atmosphériques (Riccobono et al., 2014). Les plantes sont capables d'émettre dans l'atmosphère des composés organiques volatils (COV) biosynthétisés (Kesselmeier and Staudt, 1999), comme les terpènes, qui régissent la corrélation entre la concentration en acide sulfurique et les nouvelles formations de particules (Bonn et al., 2008). La nucléation H_2SO_4 -Organiques dépend fortement des variations de température selon (Svendby et al., 2008; Jonsson et al., 2008). De plus, Kirkby et al. (2016) montrent également que les produits d'oxydation du pinène peuvent nucléer sans acide sulfurique.

iii) Les émissions biogéniques marine (phytoplancton)

En utilisant des cuves semi-contrôlées comprenant de l'eau de mer et de l'air Sellegri et al. (2016) ont montré que la nucléation peut se produire à partir d'émissions biologiques marines dans la mer Méditerranée. Ils ont identifié des espèces contenant de l'iode (oxydes d'iodes) comme étant des précurseurs majeurs de la formation de nouvelles particules. Ils ont également trouvé une corrélation significative entre ces espèces et certains pigments

phytoplanctoniques (péridinine, chlorophylle b et zéaxanthine) mais pas avec la biomasse autotrophe totale (Chl a).

2.3.2 La Croissance

La FNP ne peut s'observer que si les noyaux critiques parviennent à grossir jusqu'à des tailles détectables, de l'ordre de 1.5 – 3 nm. Le sort des embryons fraîchement formés est défini par la compétition entre leur perte par coagulation sur des particules préexistantes et leur croissance vers des tailles plus élevées. Les mécanismes de croissance sont la condensation et la coagulation.

Condensation

Le principe de la condensation est basé sur le calcul d'un différentiel de pression entre la pression de vapeur surface à la surface d'une particule et celle du composé (molécule de l'espèce qui va condenser) au loin de la particule. Ces principes thermodynamiques basés sur l'effet Kelvin ont déjà été exposés en section 2.3.1 lors de l'exposition de la théorie de classique de la nucléation. En effet, nous avons indiqué que cette théorie microscopique avait été utilisée pour des échelles nanométriques. En outre, nous donnons ici le taux de croissance d'une particule par condensation ($GR_{A,cond}$) d'une espèce gazeuse A qui est de la forme :

$$GR_{A,cond} = \frac{1}{2d_p^2} (d_p + d_A)^2 c_\mu v_A \left[C_{A,\infty} - C_{A,s} \exp \frac{4\sigma v_A}{kT d_p} \right] \quad (2.44)$$

où d_p est le diamètre de la particule, d_A est celui de la molécule qui condense, c est la vitesse relative moyenne de la particule et de la molécule de gaz, v_A est le volume d'une molécule de A, $C_{A,\infty}$ est la concentration en espèce gazeuse A loin de la particule, $C_{A,s}$ celle de A à proximité de la particule et k la constante de Boltzman.

Coagulation

Le deuxième principe de grossissement est celui de la coagulation. Il s'agit d'un processus d'adhésion ou de fusion d'une particule (ou embryon) avec une autre. Les mécanismes à l'origine de ce phénomène sont la gravitation, la turbulence et le cisaillement ou bien encore, plus efficacement, le mouvement Brownien. Quand cette approche, conduisant au contact, s'effectue uniquement grâce au mouvement Brownien (diffusion), on dit qu'il y a coagulation thermique ou par diffusion brownienne. Le mouvement Brownien, ou processus de Wiener, est une description mathématique du mouvement aléatoire d'une « grosse » particule immergée dans un fluide et qui n'est soumise à aucune autre interaction que des chocs avec les « petites » molécules du fluide environnant. Elle est appliquée à l'étude

des aérosols depuis plusieurs années (Friedlander and Wang, 1966; Lai et al., 1972; Suck and Brock, 1979; Lee, 1983; Lee et al., 1984; Kim et al., 2003; Jacobson et al., 1994; Yu et al., 2008). Ce phénomène n'apparaît que si la concentration des aérosols dans le milieu est considérée comme suffisante. En régime turbulent, les fluctuations de vitesse au sein du fluide peuvent influencer le mouvement des particules, conduisant à deux processus. Le premier est la coagulation par diffusion turbulente : les petites particules suivent les fluctuations aléatoires de vitesses dans le fluide et deux aérosols se trouvant dans deux tourbillons voisins peuvent alors entrer en collision. Le second est la coagulation turbulente inertielle : les particules qui ont une densité différente de celle du fluide, (lié à des tailles différentes et des « temps de réponse » différents) entrent en collision. Dans le cas d'un mouvement Brownien, le puits par coagulation détermine à quelle vitesse les particules coagulent :

$$Coag = N_{clust} \sum_j K_{d_{clust}, d_j} N_j \quad (2.45)$$

avec N_{clust} le nombre d'embryons, N_j le nombre de particules pré-existantes de diamètre d_j et $K_{d_{clust}}$ le coefficient caractérisant la coagulation brownienne entre les embryons de diamètre d_{clust} et les particules de diamètre d_j . Parce que le puits par coagulation est linéairement proportionnel à la concentration de particules pré-existantes, on observe majoritairement moins d'événement dans les milieux pollués. De plus, le coefficient caractérisant la coagulation brownienne augmente avec l'écart de taille existant entre les embryons et les particules préexistantes, donc le puits lié à la coagulation est d'autant plus élevé que les particules préexistantes sont grosses (Seinfeld and Pandis, 2006). Lorsque la coagulation a lieu entre des particules appartenant à un même mode, on observe un déplacement de ce mode vers les tailles supérieures. Toutefois, pour une population de particules de diamètre inférieur à 5 nm, des concentrations de l'ordre de 0.2 à $1 \times 10^6 .cm^{-3}$ sont nécessaires pour que la coagulation intra-modale conduise à un taux de croissance (GR) de 1 nm.h^{-1} Kulmala and Kerminen (2008). Ainsi, hormis dans des conditions très particulières, à l'image des panaches de pollution très concentrés, le processus de coagulation intra-modale ne participe que faiblement à la croissance des embryons.

2.4 Le contexte local de l'étude

2.4.1 Géographie et orographie

L'île de La Réunion est une est une émergence volcanique montagneuse née il y a quelques trois millions d'années, avec l'éruption du Piton des Neiges qui est, du haut de

ses 3069 mètres d'altitude, le sommet le plus élevé de l'océan Indien. L'île se situe dans la zone tropicale de l'hémisphère australe, entre l'équateur et le tropique du Capricorne à une latitude de $21^{\circ}06'$ et une longitude de $55^{\circ}32'$. Les 2512 km^2 qui la constituent présentent une grande variété de reliefs et de paysages. Deux grands domaines géologiques sont remarquables. Les deux-tiers nord-ouest sont constitués de formations volcaniques anciennes issues du Piton des neiges comme les trois grands cirques de Mafate, Cilaos et Salazie qui sont des reliquats de l'effondrement de trois caldeiras. Le tiers restant est marqué par la superposition de nombreuses coulées qui témoignent de l'activité récente du Piton de la Fournaise, autrement appelé « Enclos Fouqué » et lieu de cette étude.

2.4.2 Dynamique atmosphérique et formation de nuages

L'île est soumise à un flux d'alizé de Sud Sud-Est dans les basses couches résultant de la circulation induite par la cellule de Hadley (Baldy et al., 1996) accentuée par l'entraînement plus zonal de la circulation de Walker (cf figure 2.7).

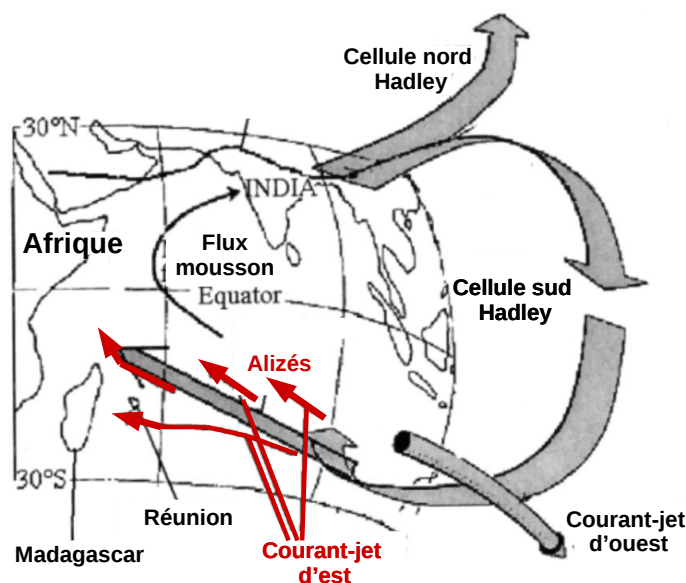


FIGURE 2.7 – Représentation schématique de la circulation atmosphérique dans l'Océan Indien. Schéma réadapté de Lesouëf (2010)

Ce flux de basses couches est limité en altitude (environ 3 km) par des vents d'ouest, les Westerlies, qui constituent la circulation de retour de Hadley-Walker. L'intensité de ces vents varie en fonction de la position, de la direction et de l'intensité du courant-jet subtropical. L'île se trouve également au carrefour de différentes masses d'air en prove-

nance notamment de Madagascar et d'Afrique continentale. La subsidence régionale créée par la cellule de Hadley induit un réchauffement par compression adiabatique des masses d'air. Comme ces subsidences n'atteignent pas la surface, une forte augmentation du gradient de température est constatée entre les masses d'air humides proches de la surface et les masses d'air subsidentes, chaudes et sèches. Cette transition thermique abrupte est appelée « inversion des alizés ». Au sens strict, l'inversion des alizés correspond à une inversion du profil de température, dont l'épaisseur varie de plusieurs centaines de mètres à quelques kilomètres.

À plus petite échelle, sous l'inversion, les alizés sont considérés comme un flux synoptique stable et uniforme, ayant pour orientation annuelle moyenne Est-Sud-Est. De par son relief accidenté, La Réunion représente un obstacle à leur écoulement. Soit les masses d'air s'élèvent (régime de soulèvement orographique) soit elles divergent aux abords de l'obstacle. Ainsi, au Sud-Est de l'île, on observe une divergence des flux (deux branches de contournement) au contact des pentes du volcan ainsi qu'un soulèvement (cf figure 2.8). Bien qu'elle ne soit pas représentée sur la figure 2.8, une boucle de retournement au nord ouest de l'île peut également être observée dans les basses couches.

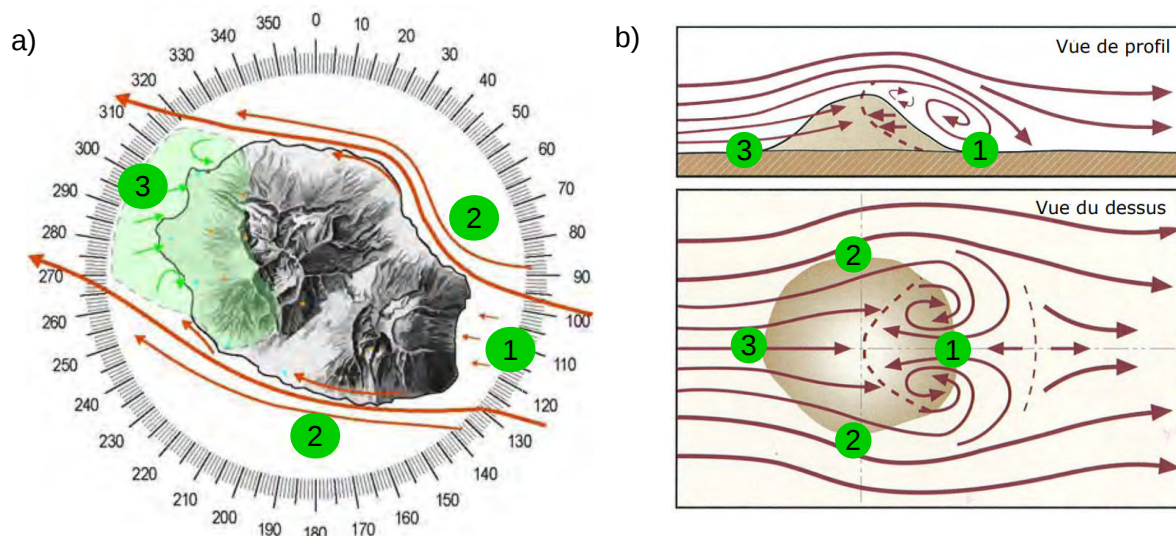


FIGURE 2.8 – Les régimes d'écoulements orographique à La Réunion. La représentation a (gauche) montre le contournement des alizés au Sud-Ouest d l'île. La figure b (droite) montre le principe de soulèvement dû au relief abrupte de l'île. Source : [Lesouëf \(2010\)](#)

De plus, un contraste thermique persiste entre l'océan et l'île, ce qui va modifier le champ de vent sur l'île. En effet, les écoulements thermiques résultent d'un différentiel de température entre deux masses d'air. Ils sont pilotés par le flux radiatif, et présentent une

cyclicité diurne. Le réchauffement des pentes des montagnes par le rayonnement solaire au cours de la journée, ou le refroidissement radiatif durant la nuit, est transmis aux couches d'air avoisinantes et engendrent une circulation locale complexe. Le refroidissement radiatif nocturne de surface crée un vent froid descendant (ou vent catabatique) le long des pentes de l'île. Il y a donc peu de nuage en altitude la nuit. Après le lever du jour, le réchauffement radiatif modifie la direction du vent et génère des vents ascendants (ou vents anabatiques) sur les pentes, accompagnés de nuages type cumulus. Finalement, la circulation atmosphérique locale de La Réunion peut s'expliquer comme étant la résultante entre les écoulements orographiques et les écoulements thermiques. La partie de l'atmosphère soumise à ces deux types d'écoulements (la couche limite atmosphérique) va suivre l'évolution du contraste thermique entre l'océan et l'île.

2.4.3 Le volcan du Piton de la Fournaise

Description

Le Piton de la Fournaise est un volcan bouclier (basaltique) de point chaud situé au sud-est de l'île de la Réunion (Océan Indien). Volcan actif, son histoire éruptive a débuté il y a environ 500 000 ans. Il produit des laves fluides à l'origine d'éruptions majoritairement effusives (avec émissions de fontaines de lave et de coulées de lave) dont la fréquence est en moyenne de deux par an depuis 1998. Plus rarement, des éruptions explosives (avec émissions de blocs recouvrant la zone sommitale et émissions de cendres pouvant se disperser sur de grandes distances) ont eu lieu par le passé avec une récurrence centennale. La majorité des éruptions récentes sont limitées à la caldera de l'Enclos Fouqué, à l'exception de quelques éruptions « hors Enclos » qui ne représentent que 3 % des éruptions totales sur les 300 dernières années (1977, 1986, 1998 % pour les plus récentes). Ce type d'éruptions « hors Enclos » peut potentiellement représenter une menace pour la population. Le cône du piton de la Fournaise, d'un diamètre d'environ 3 km, surmonte l'enclos jusqu'à l'altitude actuelle de 2 632 mètres. Le bord oriental du cône se situe à la limite des Grandes Pentes. La partie sommitale présente deux cratères à savoir le cratère Bory et le cratère Dolomieu. Depuis fin 1979, l'activité du Piton de la Fournaise est surveillée et suivie par l'Observatoire Volcanologique du Piton de la Fournaise (OVPF) qui dépend de l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP). A ce jour, il est l'un des volcans les plus surveillés au monde grâce à une centaine d'instruments (sismomètres, GNSS : Global Navigation Satellite System, tiltmètres, extensomètres, mesures de gaz, caméras optiques et infrarouges) mis en œuvre sur le terrain.

Dynamisme éruptif et type de panache

Les volcans sont des édifices géologiques terrestres ou sous-marins qui résultent de la remontée d'un magma puis de son éruption en surface. Le magma est un liquide silicaté qui provient de la fusion partielle en profondeur (manteau et/ou croûte terrestre) et peut-être stocké dans une chambre magmatique superficielle ou profonde. Lors de sa remontée il se sépare en deux phases à savoir une phase liquide et une phase gazeuse. Selon la proportion de ces deux composantes ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques respectives, les volcans peuvent être caractérisés par divers types d'éruptions et panaches volcaniques ainsi que par diverses structures morphologiques. Les éruptions volcaniques mettent en place des produits hétérogènes de la décompression et de l'arrivée en surface d'un magma plus ou moins riche en gaz. Ainsi, de manière plus précise, trois paramètres majeurs contrôlent le dynamisme éruptif : la viscosité liée en grande partie à la chimie et à la teneur en gaz. Ce qui se traduit par le fait que, plus le magma est visqueux, plus sa capacité à retenir du gaz est importante. Il est donc possible de replacer les quatre types d'éruption dans le diagramme triangulaire 2.9.

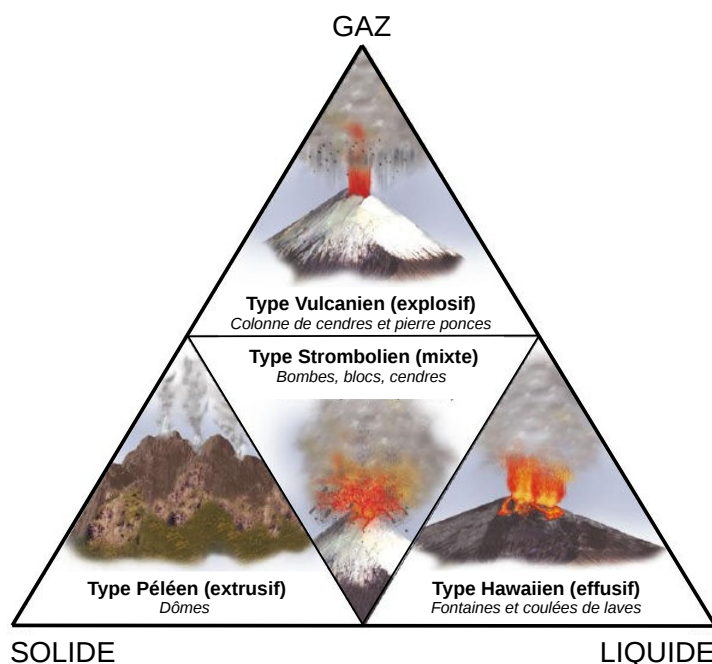


FIGURE 2.9 – Diagramme triangulaire des dynamismes éruptifs en fonction des trois composantes principales qui caractérisent le magma.

Les volcans de type vulcanien (explosif) et péleén (extrusif) peuvent être regroupés dans la catégorie des « volcans gris ». Leurs éruptions sont caractérisées par des émissions

de laves visqueuses accompagnées ou non de retombées pyroclastiques (tephra) et de bombes volcaniques. Les téphra sont des fragments de roche magmatique solidifiés expulsés dans l'air au niveau de l'évent. Les panaches qui en résultent sont donc plus ou moins épais, composés essentiellement de cendres et de gaz (parfois d'eau) et peuvent s'élever à des kilomètres d'altitude atteignant alors la stratosphère. Dans le cas vulcanien, la lave peut s'accumuler au point de sortie en un dôme de lave qui peut être amené à exploser (paroxysme) et s'effondrer en formant alors des courants de densité pyroclastiques. Autrement appelés « nuées ardentes », ce sont des mélanges complexes de gaz et de particules à haute température (250 – 800 C°) plus denses que le milieu ambiant (i.e. l'atmosphère), qui se mettent en place sous l'effet de la gravité et qui sont capables de se déplacer à des vitesses considérables (de 5 à 200 m.s⁻¹).

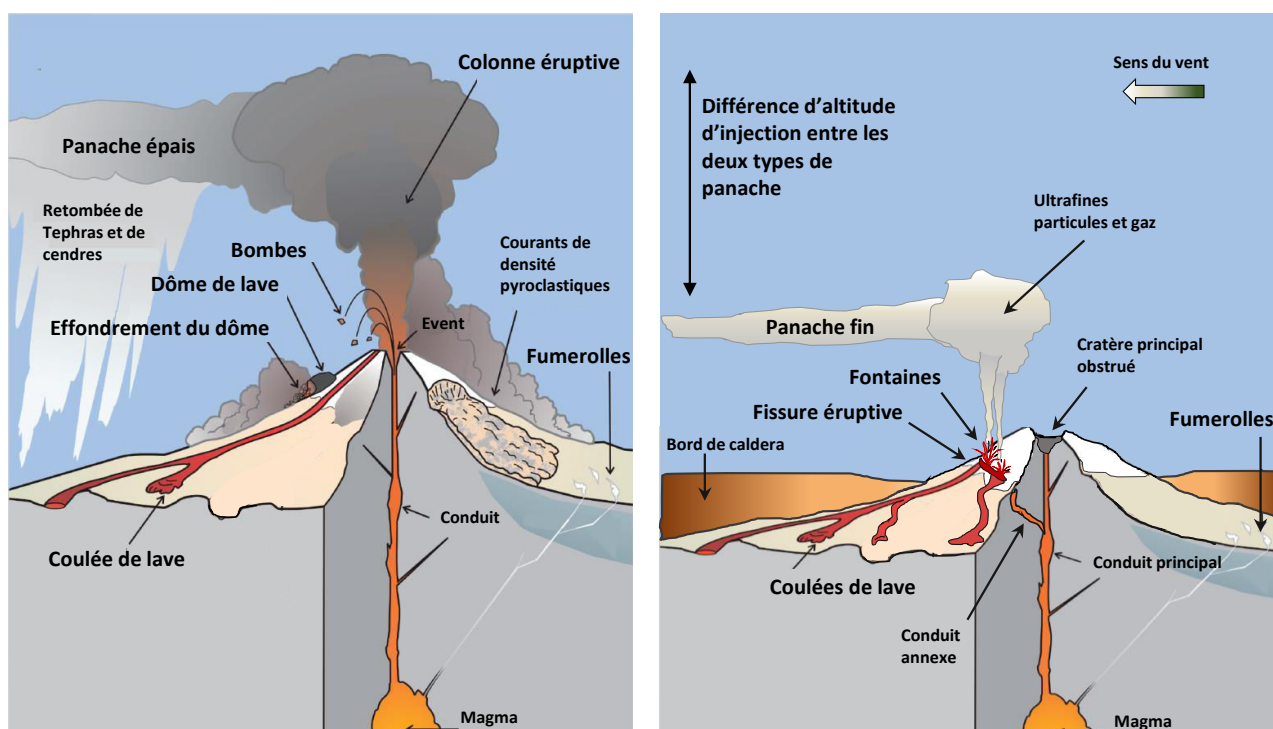


FIGURE 2.10 – Schéma représentant les différents contextes éruptifs ainsi que leurs structures et panaches atmosphériques associés. A gauche, le contexte éruptif des « volcans gris », à droite celui des « volcans rouges » (pour le cas d'un point chaud comme celui de la réunion). Source modifiée USGS

D'un autre côté, il est possible de regrouper le type strombolien (mixte) et hawaïen (effusif) parmi les « volcans rouges ». Ces derniers sont caractérisés par l'émission de laves relativement fluides sous forme de fontaines et de coulées. Les explosions de grandes

ampleurs sont atypiques et les panaches volcaniques sont principalement composés de gaz (SO_2) et de particules fines. C'est le cas du volcan du Piton de la Fournaise.

Entre les éruptions, il est possible d'observer des émanations de gaz par l'intermédiaire de fumerolles ou de fissures qui témoignent de la présence de magma en profondeur. Ce dégazage peut se traduire à la surface par la présence de fumerolles autour desquelles des cristaux, le plus souvent de soufre, peuvent se former. Ces émanations forment ce que l'on appelle le dégazage passif et les panaches qui en résultent ont des compositions chimiques et des structures différentes de ceux observés lors des éruptions.

L'origine des gaz volcaniques est celle du magma dans lequel de nombreuses espèces peuvent être dissoutes. Ces espèces sont plus précisément appelées composés volatils magmatiques en raison de leur tendance à former des bulles de gaz à une pression relativement basse. La quantité de composés volatils pouvant se dissoudre dans le mélange silicaté augmente avec la pression. Au fur et à mesure que la lave remonte vers la surface, la pression diminue ce qui engendre également une diminution de la solubilité des substances volatiles et les fait sortir du mélange pour former des bulles. L'eau et le dioxyde de carbone sont les composés volatils les plus fréquemment observés au sein des émissions volcaniques. À de fortes profondeurs et de fortes pressions, la majeure partie de l'eau et du dioxyde de carbone sont dissous dans le magma. Ils jouent alors un rôle importants lors de la cristallisation et modifient également la température, la densité et la viscosité. Dans le manteau supérieur, où les magmas basaltiques sont générés par la fusion partielle, les substances volatiles affectent la composition du matériel fondu et la séparation physique des minéraux résiduels du manteau. Après H_2O et CO_2 , les substances volatiles les plus abondantes sont le soufre (S), le chlore (Cl) et le fluor (F). Le soufre est particulièrement important pour comprendre la composition et les flux du gaz volcanique, et les trois peuvent être importants dans la formation des gisements de minerai. Beaucoup d'autres volatiles, tels que l'hélium (He), l'azote (N), l'argon (Ar) et le brome (Br) peuvent se dissoudre dans les magmas mais sont généralement moins abondants. Les gaz nobles par exemple, sont habituellement présents à des niveaux de concentration <1 ppm (0,0001 % en poids). Malgré ces faibles concentrations, les compositions isotopiques des gaz nobles ont fait l'objet d'études approfondies en raison de leur importance dans la compréhension du dégazage globale terrestre et de la formation de l'atmosphère. Finalement, les émissions volcaniques sont principalement composés de :

- Vapeur d'eau (50 à 90 %)
- CO_2 ou dioxyde de carbone (5 à 25 %)
- SO_2 ou dioxyde de soufre (3 à 25 %)

Les éruptions du Piton de la Fournaise

Les éruptions du Piton de la Fournaise sont atypiques. Elles débutent par l'apparition d'une ligne de fissures plus ou moins longues (de dizaines de mètres à parfois plusieurs kilomètres) d'où jaillissent des fontaines de lave. Ces fontaines peuvent atteindre plusieurs dizaines à quelques centaines de mètres de hauteur. C'est pendant cette période que les débits maximum de lave sont observés. Au bout d'un moment (minutes ou heures), l'éruption se concentre en un ou quelques points, le(s) événement(s) (cf figure 2.11). En ces points de sortie, la lave est propulsée de manière plus ou moins saccadée au rythme des coups de pression. Une partie de la lave libérée peut rester fluide et se répandre vers l'aval depuis la zone égueulée du (des) édifice(s). Elle dévale alors les pentes sous forme de coulées de surface. Lorsqu'un événement s'obstrue (effondrements dans la partie égueulée), le magma piégé (formation d'un petit lac de lave) s'échappe de manière souterraine par l'intermédiaire de tunnels. La lave projetée via les fontaines se fige (refroidissement) au contact de l'air et en retombe sur sol sous la forme de téphras (ou lapillis). Ceci engendre l'édification de cônes de projections appelés localement pitons. Une même éruption peut connaître plusieurs phases successives avec l'apparition de nouvelles fissures et de nouveaux points de sortie.

D'un point de vue de l'atmosphère et du panache volcanique, on distingue deux domaines. Le domaine convectif, au dessus de l'événement, qui est caractérisé par de très fortes concentrations en eau et en dioxyde de soufre. Pour l'instant, aucune mesure (observation) d'aérosols (ou particules ultrafines $< 0.5 \mu m$) n'a été réalisée dans ce domaine au Piton de la Fournaise mais leur présence est fortement suggérée. Il s'agit d'ailleurs d'un point capital de cette étude puisque cette dernière souligne la nécessité d'effectuer des mesures en champ proche. En outre, lors de phases intenses, il n'est pas rare d'observer des particules solides, fines et aérodynamiques telles que les cheveux de Pelé. Au dessus de ce domaine convectif ($\sim 1 km$), on observe généralement l'apparition d'un nuage appelé Pyrocumulus. Comme n'importe quel nuage, sa formation nécessite la présence de particules fines en suspension et d'un mouvement de convection atmosphérique. Lorsque l'air proche de la surface est plus chaud et humide que celui en altitude, un courant ascendant se crée emportant des particules. L'air subit une détente adiabatique, ce qui refroidit sa température et augmente l'humidité relative. Quand l'air devient saturé, la vapeur d'eau condense sur les noyaux de condensation (Cloud Condensation Nuclei ou CCN) pour former une gouttelette nuageuse. Les processus qui conduisent à cette formation sont appelés processus hétérogènes. Les noyaux sont issus de l'agrégation des particules pré-existantes mises en suspension dans l'atmosphère (aérosols). Les aérosols volcaniques ajoutent un très grand nombre de particules à celle déjà présentes ce qui augmente la probabilité de

formation d'un nuage. Ici, le Pyrocumulus est donc un bon indicateur de la présence d'ultrafines particules volcaniques. Enfin, le domaine dispersif est caractérisé par une couche d'aérosol de plusieurs dizaines à centaines de mètres d'épaisseur. Cette couche est confinée dans la zone d'inversion des alizés qui se situe entre 2000 et 3000 m en moyenne à La Réunion.

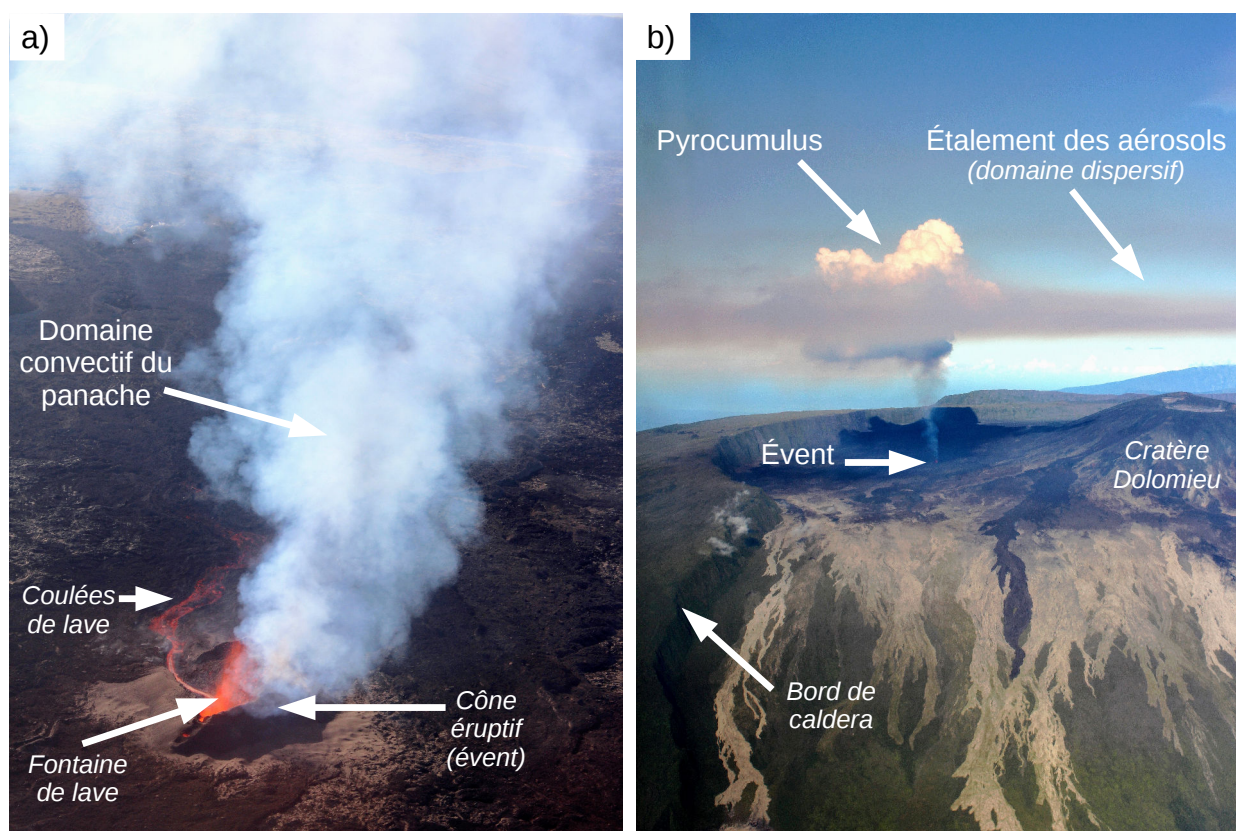


FIGURE 2.11 – Photos aériennes de l'éruption du piton de la Fournaise le 31 Janvier 2017. A gauche, une vue rapprochée du cône éruptif (a) montrant le domaine convectif du panache volcanique. A droite (b) une vue éloignée montrant une partie de l'enclos Fouqué, le pyrocumulus et le domaine dispersif du panache.

Chapitre 3

Observation de la Formation de Nouvelles Particules à l'observatoire du Maïdo en l'absence et en présence de panache volcanique



*Vue aérienne de l'observatoire du Maïdo (photo crédit : service communication
Université de La Réunion)*

Selon nos connaissances actuelles, la formation de nouvelles particules par nucléation homogène ou hétérogène nécessitent des conditions atmosphériques spécifiques (Kulmala et al. (2014)). Dans la dernière décennie, de nombreux travaux de revue ont vu le jour. Ils rassemblent alors les multiples études consacrées à l’observation et à la description de ces phénomènes (Kulmala et al. (2004), O’Dowd and Hoffmann (2006), Curtius (2006), Holmes (2007), Kazil et al. (2008), Kulmala and Kerminen (2008), Hegg and Baker (2009), Bzdek and Johnston (2010), Kerminen et al. (2010) Hirsikko et al. (2011), Kulmala et al. (2012), Vehkamäki and Riipinen (2012), Zhang et al. (2011), Kulmala et al. (2014), Li et al. (2015), Kulmala et al. (2016), Wang et al. (2017), Nieminen et al. (2018) et Kerminen et al. (2018)). Dans celle de Kerminen et al. (2018), qui est la plus récente, les auteurs ont choisi de rassembler des observations de la FNP atmosphérique en provenance de plusieurs pays du monde. Leur but étant de synthétiser l’ensemble des caractéristiques propre au phénomène, mises en avant dans chaque publication. Dans un premier temps, ils répertorient les articles qui mettent en évidence l’influence des paramètres météorologiques ou physique sur la FNP à savoir, l’irradiance solaire, l’humidité relative ambiante, la température ambiante, la concentration du précurseur gazeux majeur SO_2 (donc H_2SO_4) et celle des vapeurs organiques. Dans un second temps, ils listent les études qui mettent en exergue les caractéristiques temporelles (journalières, saisonnières et annuelles) et spatiales (horizontal et vertical) du phénomène. Enfin, dans un troisième temps, ils classent les analyses par environnements et présentent une carte mondiale (figure 3.1) des observations à l’instar de ce qui avait été réalisé dans les travaux de Kulmala et al. (2004). Ils discernent alors les zones rurales et continentales reculées, les environnements urbain, les terres polaires (arctique et antarctique), les milieu marins et les sites d’altitude (montagne). Sur la carte 3.1 on peut directement appréhender le manque d’observation dans l’hémisphère sud ainsi que dans les régions tropicales et sub-tropicales. Pourtant ces zones présentent de vraies spécificités en terme de température, d’humidité relative, de types d’émission et de dynamique atmosphérique. Les saisons y sont également inversées et parfois définies différemment. La nécessité d’instrumenter ces zones fût par conséquent une des motivations qui on conduit à la réalisation de cette étude. Le marqueur vert qui pointe l’île de La Réunion dans l’océan Indien (21°) correspond à l’analyse des observations effectuées à l’observatoire du Maïdo en 2015 et issues de la campagne STRAP (Synergie Transdisciplinaire pour Répondre aux Aléas des Panaches volcanique, Tulet et al. (2017)). Cette analyse a fait l’objet d’une publication qui est incluse dans ce manuscrit en section 3.2.

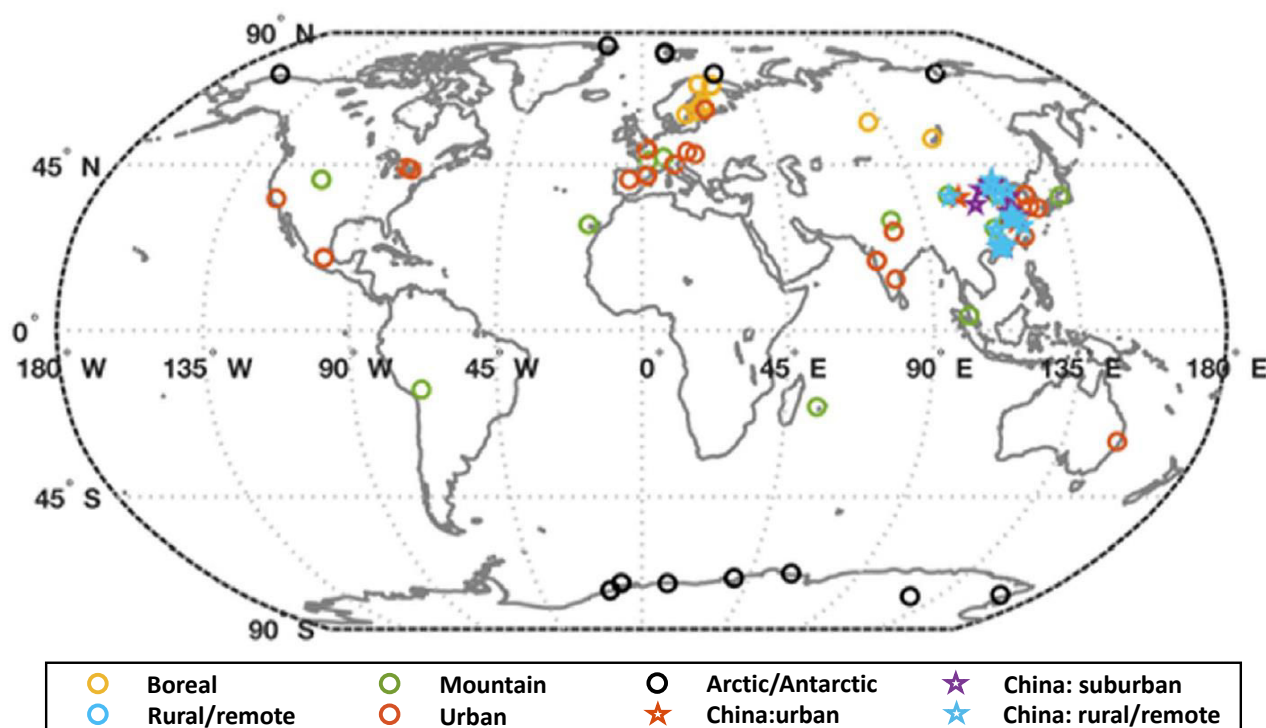


FIGURE 3.1 – Distribution spatiale des observations de la FNP dans le monde en fonction des différents environnements selon [Kerminen et al. \(2018\)](#).

De plus, il est important de remarquer que les auteurs de la publication de [Kerminen et al. \(2018\)](#) ne mentionnent pas les caractéristiques de la FNP pour les environnements volcaniques. Ceci met en exergue la rareté des publications dans la littérature qui concernent ce point. Pourtant les éruptions volcaniques sont l’une des plus importantes sources naturelles de gaz et d’aérosols atmosphériques. Lors de ces éruptions, les émanations de dioxyde de soufre dans l’atmosphère sont souvent conséquentes et les mécanismes liés à la formation de nouvelles particules ont longtemps été suspectés dans les panaches volcaniques ([Deshler et al., 1993](#); [Robock, 2000](#)). En revanche elle n’a été que très rarement observée. En effet, la seule observation de ce phénomène au sein d’un panache volcanique publiée à ce jour est celle de [Boulon et al. \(2011\)](#) et a été effectuée au Puy de Dôme en 2010 lors de l’éruption de l’Eyjafjallajökull. En effet, dans leurs travaux, les auteurs ont établi un lien entre des taux de formation significativement élevés de nouvelles particules et des concentrations inhabituellement fortes d’acide sulfurique. En outre, ces mesures ont été réalisées à des milliers de kilomètres de l’événement et ne donnent pas de quantification de la nucléation en champ proche. La rareté de ces observations et notre faible connaissance du phénomène dans ces milieux, notamment à proximité de l’événement constituent la seconde et principale motivation de cette étude. Pour répondre à la

carence d'information, une analyse de la FNP a été réalisée sur une trentaines de jours caractérisés par la présence du panache volcanique à l'observatoire du Maïdo. Une fois de plus cette dernière se base sur les données de la campagne STRAP récoltées lors des éruptions du Piton de la Fournaise en 2015. Les résultats qui en découlent font l'objet d'une seconde publication également incluse dans le manuscrit en section 3.3.

3.1 Objectifs

Les objectifs principaux de cette première partie découlent directement des remarques introduites précédemment et sont multiples :

1. Répondre à la carence d'observation de la formation de nouvelles particules dans l'hémisphère sud et plus particulièrement dans une région sub-tropicale.
2. De ces observations, effectuer une analyse détaillée de la FNP à l'observatoire du Maïdo en étudiant la fréquence et l'intensité du phénomène.
3. Apporter de nouvelles observations de la FNP au sein d'un panache volcanique.
4. De ces observations, effectuer une seconde analyse du phénomène portant exclusivement sur les conditions spécifiques d'un milieu volcanique.
5. En comparant les deux analyses déterminer l'influence d'un panache volcanique sur la FNP.

Les objectifs 1 et 2 permettent également de répondre à d'autres problématiques. Entre autre, une analyse des caractéristiques de la FNP à l'observatoire du Maïdo présente l'opportunité d'apporter des précisions concernant les sites d'altitude et côtiers. De plus, elle permet aussi de mettre en évidence la dynamique locale et d'effectuer des hypothèses quant aux apports de molécules (source) et particules (puits) à l'observatoire. Enfin, une fois ces objectifs remplis les résultats engendrés sont importants puisqu'ils servent de base et de comparaison à la seconde analyse. Les objectifs 3, 4 et 5 permettent d'apporter de nouvelles connaissances sur les processus de la FNP dans les milieux volcaniques mais plus précisément pour des panaches issus d'un volcan rouge et exclusivement troposphériques. Ils servent également d'appui à la partie II qui porte sur la modélisation.

3.2 Forte fréquence d'événement de FNP à l'observatoire du Maïdo, sur l'île de la Réunion (Article)

3.2.1 Description de l'article

Cet article remplit directement les objectifs 1 et 2 fixés précédemment. Ainsi, il reporte les résultats de l'analyse de la fréquence et de l'intensité des événements de formation de nouvelles particules pour un site côtier d'altitude (2150 m) situé dans la zone intertropicale de l'hémisphère sud (21.080 °S, 55.383 °E), l'observatoire du Maïdo. L'étude se base sur les données issues de la campagne STRAP qui s'étendent de mai 2014 à décembre 2015. Lors de cette période la distribution en taille des particules entre 10 et 500 nm a été mesurée via un DMPS (Differential Mobility Particle Sizer) qui résulte de l'association d'un DMA et (Differential Mobility Analyzer) et d'un compteur de particule, le CPC (Condensation Particle Counter). Celle pour les particules en dessous de 10 nm a été déduite d'un AIS (Air Ion Spectrometer) qui mesure les particules chargées et les ions. De plus, les concentrations en CO et carbone suie (BC) ainsi que différents paramètres météorologiques (pression, température, humidité relative, rayonnement) ont également été mesurés dans le but d'identifier les conditions favorables au déclenchement de la nucléation dans cet environnement spécifique. L'un des résultats majeurs est que la fréquence annuelle d'événement de FNP à l'observatoire du Maïdo est de 65 % s'agissant de l'une des plus importantes valeurs de l'hémisphère sud. Les variations moyennes de la fréquence de FNP montrent une variation bimodale avec des maximums observés lors des périodes de transitions (automne et printemps). Un fort taux de grossissement (GR_{12-19}) médian annuel de 15.6 nm.h^{-1} est également mis en avant. Sa variation annuelle montre des maximums en juillet et en novembre. Les médianes annuelles des taux de formation de particules J_{12} et J_2 sont respectivement de $9.31 \times 10^{-2} \pm 1.15$ et $1.53 \times 10^{-2} \pm 2.06 \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$. Leur variation saisonnière montre également un cycle avec des valeurs maximum lors de la saison sèche en Juillet et en Septembre correspondant à des valeurs de températures basses et d'humidité relative typiques mais également à de fortes concentrations BC. Dans cet article, nous montrons également que le puis de condensation (CS en s^{-1}) dépassant une valeur seuil ($1.04 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) est caractérisé par une variation annuelle similaire à celle de la fréquence d'événements de FNP ce qui suggère que le déclenchement du processus est déterminé par la présence des particules condensables dans la zone notamment apportées de manière simultanée aux particules pré-existantes depuis les basses altitudes. Un paragraphe en français est également consacré à la présentation des résultats dans la section 5.1.

3.2.2 Article



High occurrence of new particle formation events at the Maïdo high-altitude observatory (2150 m), Réunion (Indian Ocean)

Brice Foucart^{1,2}, Karine Sellegri², Pierre Tulet¹, Clémence Rose², Jean-Marc Metzger³, and David Picard²

¹Laboratoire de l'Atmosphère et des Cyclones (LACy-UMR 8015, CNRS, Université de La Réunion, Météo-France), 97744 Saint Denis de La Réunion, France

²Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP-UMR 6016, CNRS, Université Blaise Pascal), 63178, Aubière, France

³Observatoire des Sciences de l'Univers de La Réunion, UMS 3365 (CNRS, Université de La Réunion), 97744 Saint Denis de La Réunion, France

Correspondence: Brice Foucart (brice.foucart@univ-reunion.fr) and Karine Sellegri (k.sellegri@opgc.univ-bpclermont.fr)

Received: 5 September 2017 – Discussion started: 27 September 2017

Revised: 18 May 2018 – Accepted: 31 May 2018 – Published: 3 July 2018

Abstract. This study aims to report and characterise the frequent new particle formation (NPF) events observed at the Maïdo observatory, Réunion, a Southern Hemisphere site located at 2150 m (a.s.l.) and surrounded by the Indian Ocean. From May 2014 to December 2015, continuous aerosol measurements were made using both a differential mobility particle sizer (DMPS) and an air ion spectrometer (AIS) to characterise the NPF events down to the lowest particle-size scale. Carbon monoxide (CO) and black carbon (BC) concentrations were monitored, as well as meteorological parameters, in order to identify the conditions that were favourable to the occurrence of nucleation in this specific environment. We point out that the annual NPF frequency average (65 %) is one of the highest reported so far. Monthly averages show a bimodal variation in the NPF frequency, with a maximum observed during transition periods (autumn and spring). A high yearly median particle growth rate (GR) of 15.16 nm h^{-1} is also measured showing a bimodal seasonal variation with maxima observed in July and November. Yearly medians of 2 and 12 nm particle formation rates (J_2 and J_{12}) are 0.858 and $0.508 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectively, with a seasonal variation showing a maximum during winter, that correspond to low temperature and RH typical of the dry season, but also to high BC concentrations. We show that the condensation sink exceeds a threshold value ($1.04 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) with a similar seasonal variation than the one of the NPF event frequency, suggesting that the occurrence of the NPF process might be determined by the availability of condensable vapours, which are likely to be trans-

ported together with pre-existing particles from lower altitudes.

1 Introduction

Aerosol concentrations in the atmosphere influence the Earth's radiative balance, and the formation and lifetime of clouds (Seinfeld and Pandis, 2016; Makkonen et al., 2012). Unlike the primary sources of aerosols, such as soil erosion, sea salt, and volcanic ash, nucleation is a gas-to-particle conversion process leading to the formation of new secondary aerosol particles. Nucleation and subsequent growth are responsible for new particle formation (NPF) events, observed in various environments around the world (Kulmala et al., 2004) but still rarely in the Southern Hemisphere. The frequency, intensity, and duration of NPF events is highly variable according to the location where they are observed. The occurrence and characteristics of NPF episodes depend on various factors, including the emission strength of precursors, the number concentration of the pre-existing aerosol population, and meteorological parameters (in particular solar radiation, temperature, and relative humidity), which directly influence photo-chemical processes (Kulmala, 2003; Martin et al., 2010; Hallar et al., 2016). However, the relationship between these environmental parameters and the characteristics of NPF events is not fully understood and it is still a challenge to predict when an NPF event will take place and how intense it will be (Kulmala et al., 2004; Yu

et al., 2008). Consequently, there is still a need to report and describe NPF in environments that have not yet been investigated, notably in the Southern Hemisphere in general and more particularly for both marine and high-altitude tropical sites. These kinds of environments present true specificity in terms of RH variability, emission types (volatile organic compounds, VOCs, and marine sources), and atmospheric dynamics. Previous studies that have been conducted in the Southern Hemisphere relate to South Africa (Hirsikko et al., 2012), with a low-latitude medium-altitude (1400 m) site; South America (Rose et al., 2015b) and Australia (Bates et al., 1998), with medium-latitude high-altitude sites; and Antarctica (Koponen et al., 2003) as a high-latitude area. Hirsikko et al. (2012) published the highest NPF frequency ever reported, of about 86 %, explaining that both the local sources (strong mining pollution) and regional conditions affected the NPF variation. Recently, Rose et al. (2015b) proposed a low-latitude zone analysis of NPF at Chacaltaya (CHC) in Bolivia, which is one of the highest in situ measurement sites in the world (5240 m). They too found a very high NPF frequency of about 63.9 %. This value has been partly explained by lower concentrations of pre-existing particles than at lower altitudes, leading to smaller loss of gaseous precursors, while photochemical activity is enhanced by higher radiation. In addition, at high-altitude stations, turbulence at the interface between the boundary layer (BL) and the free troposphere (FT) might promote nucleation and growth processes (Hamburger et al., 2011). In general, high-altitude sites report relatively high NPF event frequencies, such as 35 % at the Nepal Climate Observatory (5079 m; Venzac et al., 2008) or 35.9 % at the Puy de Dôme station (1465 m; Boulon et al., 2011a).

Réunion, which is located at low latitude (21° S) in an inter-tropical area surrounded by the Indian Ocean, is still poorly documented. The island, which was partly shaped by the active basaltic volcano of Piton de la Fournaise (PdF), is characterised by angular landforms and steep slopes. The interaction of the high, mountainous terrain with the synoptic flow induces large variability in wind fields at the local scale. The maritime and tropical location of the island combined with the complexity of the terrain and wind exposure implies a multitude of local circulations and weather, marked by large variations in temperature and precipitation. These complex atmospheric dynamics added to a large variety of primary and secondary NPF sources (marine, organic and anthropogenic) gives special interest to this study. The Maïdo observatory is located at 2150 m a.s.l., under the influence of the marine BL during daytime and of the FT during nighttime. The main objective of this study is to reinforce the observations of NPF events in the Southern Hemisphere and more particularly for a site that is both marine and at high altitude. We first describe how NPF was observed at the site by differential mobility particle sizer (DMPS) and air ion spectrometer (AIS) interpolation (Sect. 4.1). Based on a more than one-year data set of clusters and aerosol size

distributions, secondly we report the frequency (Sect. 4.2), the intensity (Sect. 4.3), and the characteristics of the events, and describe their seasonality. Thirdly, we analyse their annual variations with respect to the meteorological parameters (Sect. 4.4) and the pre-existing particle concentration (Sect. 4.5).

2 Characteristics of the Maïdo observatory

2.1 Geographical location and networks

Maïdo observatory (21.080° S, 55.383° E) is situated on Réunion in the Indian Ocean. There are very few multi-instrumented stations in the tropics, and particularly in the Southern Hemisphere (Baray et al., 2013), so the Maïdo observatory was built in 2012 to respond to the needs of major international networks like NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change; <http://www.ndacc.org>, last access: 25 June 2018) and ACTRIS (Aerosols, Clouds, and Trace gases Research Infra-Structure network). It is a high-altitude station (2150 m), which opens up new perspectives in upper troposphere and lower stratosphere studies. Belonging to the Global Atmosphere Watch regional network (GAW), it also conducts in situ measurements to characterise the atmospheric composition of the lower troposphere. The facility dominates the natural amphitheatre of Mafate, characterised by lush tropical vegetation, to the east and the highland tamarind forests to the west. The nearest urban areas are the coastal cities of Saint-Paul and Le Port with 105 000 and 40 000 inhabitants located 13 and 15 km away from the Maïdo observatory, respectively (Fig. 1).

2.2 Large- and local-scale atmospheric dynamics

On a large scale, the island is located in the descending part of the south Hadley cell (Baldy et al., 1996). It is subject to the intertropical zone atmospheric circulation, which is characterised by a trade wind flow from the south-east in this lower layer, induced by the Hadley cell and accentuated by more zonal driving by the Walker circulation. This lower layer flow is limited in altitude (about 3 km) by westerly winds (westerlies), which constitute the return of the Hadley–Walker circulation. In terms of rainfall, Réunion is characterised by two seasons: the hot, wet season from January to March (southern summer) and the cold, dry season (southern winter), which is longer, lasting from May to November (Baray et al., 2013). April and December are transition months that can be rainy or dry. In the southern summer, the Inter-Tropical Convergence Zone (ITCZ) is situated in the Southern Hemisphere and sometimes reaches Réunion. Over the inversion layer, the westerly flow (between 30° N and 30° S) and west winds weaken and are strongly affected by the context of heavy rains. During the southern winter, the subtropical high pressures are more powerful than during the southern summer and maintain the synoptic subsidence (de-

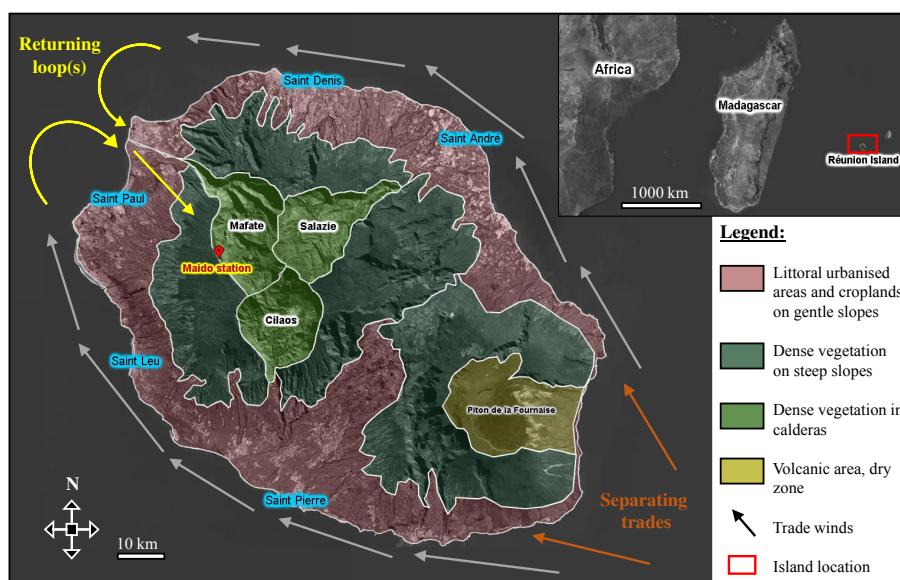


Figure 1. Map of Réunion and its location. Different terrain types are represented as well as a simplification of the local atmospheric dynamic pattern around the island.

scending branch of the Hadley cell) that generates and feeds both the stream of faster moving trade winds on the Mascarene region and the subtropical jet at high altitudes.

On a local scale, it is possible to observe two major atmospheric phenomena on both sides of the island. Trade winds coming from the south-east are separated (Fig. 1) by the high topography of Réunion, which acts as an obstacle (Lesouëf et al., 2011). They are confined under the inversion layer and forced to bypass the island, forming two branches (Soler, 2000). During the day, a returning loop (Fig. 1) forms in the north-east when the winds converge. The inversion of the circulation then brings the winds under the cities of Saint-Paul and Le Port up to the heights towards the Maïdo station. Moreover, the interaction between the trade winds and the abrupt relief of Réunion creates strong climate asymmetry and many microclimates. The warming of mountain slopes by solar radiation during the day, or radiative cooling overnight, is transmitted to the surrounding air layers and creates a complex local circulation. The nocturnal surface radiative cooling induces a cold katabatic wind on the slopes and clears the atmosphere at the Maïdo station, leaving the observatory in the FT, disconnected from the anthropogenic pollution. Thus there are few clouds during the nighttime. After midday, the sea breeze cumulated in the returning loop wind direction generates upward winds on the slopes which transport particles to the high station, accompanied by orographic and slope cloud formation. The surface radiative warming tends to create convection and then form vertical clouds located at the top of the relief. The number of nights with clear sky is then very large in comparison with the coastal site of Saint-Denis, where lidars were operated from 1994 to 2011 (Baray et al., 2013).

2.3 Volcanic activity

Several studies have provided evidence that high SO_2 concentrations and high radiation levels favour the formation of large amounts of H_2SO_4 , which in turn contribute to particle formation (Hyvönen et al., 2005; Mikkonen et al., 2006; Petäjä et al., 2009) and growth (Boy et al., 2005; Sihto et al., 2006; Mikkonen et al., 2011). Except for some altitude cases where the role of sulfuric acid in nucleation is limited (Boulon et al., 2011a; Rose et al., 2015b; Bianchi et al., 2016), H_2SO_4 is thought to be among the major precursors of NPF due to its low saturating vapour pressure under conventional atmospheric temperature conditions (Kulmala and Kerminen, 2008). The Maïdo observatory can be on the pathway of sporadic SO_2 volcanic plumes emitted from the Piton de la Fournaise (PdF) volcano, located to the south of the island (Fig. 1). In 2015, four eruptions were observed (Peltier et al., 2016) and multidisciplinary tracking of a volcanic gas and aerosol plume was conducted by Tulet et al. (2017). Unfortunately, H_2SO_4 was not measured but their results indicated that the Maïdo station was reached by the plume many times, as evidenced by the detection of SO_2 concentration peaks (Fig. A1). Specifically in a volcanic plume environment, Boulon et al. (2011b) directly observed NPF events within the Eyjafjallajökull volcanic plume that reached the Puy de Dôme station, and related them to the presence of high H_2SO_4 concentrations. During the PdF eruption that took place in April 2007, Tulet and Villeneuve (2011) used OMI and CALIOP space sensor data to estimate a total SO_2 release of 230 kt, 60 kt of which was transformed into H_2SO_4 , mostly above the Indian Ocean at 6 km a.s.l. As a first analysis, we focus on the parameters influencing

NPF processes at the Maïdo station outside the very specific conditions encountered during a volcanic plume advection, which will be the topic of a separate study. Data were therefore screened for the presence of the Piton de la Fournaise plume at the station. The volcanic plume was considered to be present when the SO_2 concentration reached values higher than 1 ppb (hourly average), which is the 97th percentile estimated on non-eruptive days. According to Boulon et al. (2011b), this threshold also represented a lower limit of the presence of the plume at the Puy de Dôme station. Consequently, 47 daytime plume days that occurred during three eruptive periods (Fig. A1) were listed and removed from the 2015 data set.

2.4 Instrumentation

The aerosol and ion size distributions used in the present study were measured continuously from 1 January to 31 December 2015 at the Maïdo observatory. The size distribution of the 10–500 nm aerosol particles was measured with a differential mobility particle sizer (DMPS) while the size distribution of the 0.8–42 nm ions was measured with an air ion spectrometer (AIS). Here we use ion size distributions below 10 nm as tracers for the presence of neutral particles below 10 nm in size that could not be detected directly. Additional DMPS measurements conducted between May and December 2014 will also be discussed briefly in Sect. 4.1 to evaluate the interannual variability of the nucleation frequency.

The DMPS was custom-built with a TSI-type differential mobility analyzer (DMA) operating in a closed loop and a condensation particle counter (CPC, TSI model 3010). Particles were charged to equilibrium using an Ni-63 bipolar charger at 95 MBq. The quality of the DMPS measurements was checked for flow rates and RH according to the AC-TRIS recommendations (Wiedensohler et al., 2012). DMPS measurements were performed down a whole air inlet with a higher size cut-off of 25 μm (under average wind speed conditions of 4 m s^{-1}).

The AIS was developed by Airel, Estonia, for in situ high time-resolution measurements of ions and charged particles (Mäkelä et al., 1996; Mirme et al., 2007). The device consists of two DMA arranged in parallel, which allows for the simultaneous measurement of both negatively and positively charged particles. Each of the two analysers operates with a total flow of 90 L min^{-1} : 30 L min^{-1} of air to be sampled and 60 L min^{-1} of clean air (or carrier gas) circulating in a closed loop. The AIS was directly connected to ambient air through a 30 cm long copper inlet 2.5 cm in diameter, to limit cluster ion losses along the sampling line.

The global radiation was measured using a sunshine pyranometer (SPN1, Delta-T Devices Ltd.) with a resolution of 0.6 W m^{-2} . The auxiliary measurements used in the present study were the wind direction, the wind speed, the air temperature, the barometric pressure, and the relative humidity. They were measured using the Vaisala weather transmit-

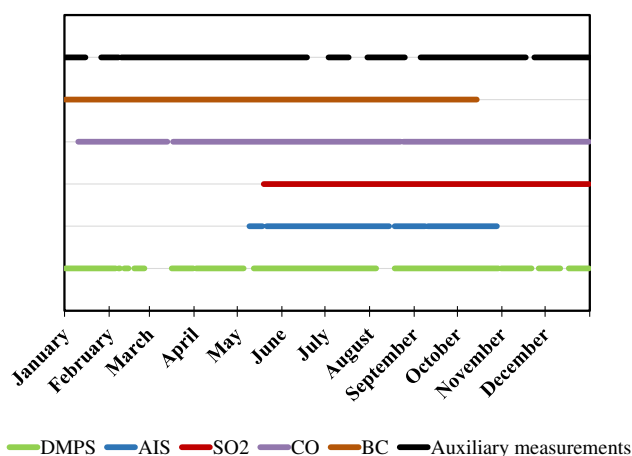


Figure 2. Data set from the 2015 Maïdo campaign. Devices recorded data simultaneously from May to November.

ter WXT510 (<http://www.vaisala.com>, last access: 25 June 2018).

The analyser used to measure sulfur dioxide (SO_2) concentrations uses the ultraviolet fluorescence method, standard NF EN 14212. The molecules are excited under the action of intense, constant UV radiation (214 nm). Sulfur dioxide then de-energises very quickly by emitting higher wavelength radiation (between 320 and 380 nm) than the excitation step. SO_2 concentration was finally calculated by means of a photomultiplier. Data sets were provided by the Observatoire Réunionnais de l'Air (ORA). The SO_2 analyser resolution was about 0.5 ppb, and outside eruptive periods it never exceeded this threshold (Fig. A1). The corresponding data were used only to list days that were characterised by the presence of the volcanic plume at the Maïdo observatory.

CO monitoring was performed using a PICARRO G2401 analyzer which is compliant with international atmospheric monitoring networks, including the World Meteorological Organization (WMO) and the Integrated Carbon Observation System (ICOS; <https://www.icos-ri.eu/>, last access: 25 June 2018). It was the property of BIRA-IASB (Belgian Institute for Space Aeronomy).

Figure 2 shows the availability of data for the main aerosol and gas-phase parameters used in this study. The best instrument synchronisation period was from May to November.

3 Calculations

The classification of event days was achieved visually using the contour plot of the DMPS size distribution. The positive and negative ion size distributions provided by the AIS confirmed the status of the event when available. Days were classified and separated into three main groups: undefined, (UN) non-event (NE), and event (E) days according to Dal Maso et al. (2005).

The monthly event frequency, f_m , was calculated as the ratio of event to numbers of days in months, after having excluded undefined, missing and plume days (PD) according to Eq. (1):

$$f_m = \frac{\text{no. of E}}{\text{no. of days in month} - (\text{missing data days} + \text{PD})} \times 100, \quad (1)$$

The condensation sink (CS; s^{-1}), which represents the loss rate of vapours on pre-existing particles, was calculated from the DMPS size distributions according to Kulmala et al. (2001) Eq. (2):

$$\text{CS} = 4\pi D_{\text{vap}} \int_0^{\infty} r\beta(r)N(r)dr, \quad (2)$$

where D_{vap} is the condensable vapour diffusion coefficient, r the particle radius, and $N(r)$ the concentration of particles of radius r . Coefficient $\beta(r)$ was calculated from the Knudsen number and is given by Eq. (3):

$$\beta(r) = \frac{1 + Kn(r)}{1 + Kn(r)\left(\frac{4}{3\alpha} + 0.337\right) + \frac{4}{3\alpha}Kn(r)^2}, \quad (3)$$

where $Kn(r)$ is the Knudsen number given by $Kn(r) = \lambda/r$, with λ corresponding to the particle free path (depending on pressure and temperature) and the accommodation coefficient α , usually set at 1. The condensation sink was calculated with a 5 min time resolution. As the particles are dried in the DMPS, we are aware that the CS, which depends on the diameter of wet particles, was underestimated.

The particle growth rate (GR; nm h^{-1}) was determined using the “maxima” method of Hirsikko et al. (2005). The method searches, usually over the AIS channel size, for the time that corresponds to the maximum concentration in each size channel. As the DMPS offers a much more extended data set than the AIS, we applied the method to the DMPS 12–19 nm size range for which the lower limit (12 nm) was defined by the smallest channel of the device. In order to detect the concentration maximum, a normal distribution was fitted to the time evolution of the concentration for each channel. GR corresponded to the slope of the linear regression on the time–diameter pairs.

The formation rate of 12 nm particles, J_{12} , ($\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) was calculated using the following Eq. (4) given by Kulmala et al. (2007):

$$J_{12} = \frac{dN_{12-19}}{dt} + \text{CoagS}_{12} \times N_{12-19} + \frac{\text{GR}_{12-19}}{7 \text{ nm}} \times N_{12-19}, \quad (4)$$

where N_{12-19} is the concentration corresponding to 12 to 19 nm particle diameters, CoagS_{12} represents the coagulation of 12–19 nm particles on pre-existing larger diameter particles and GR_{12-19} corresponds to the growth rate estimated between 12 and 19 nm. It was then possible to derive

the nucleation rates of particles 2 nm in size, J_2 , from the J_{12} previously calculated from DMPS and the growth rate of particles between 12 and 19 nm, following the method first introduced by Kerminen and Kulmala (2002) and improved by Lehtinen et al. (2007) with Eq. (5):

$$J_2 = \frac{J_{12}}{\exp\left(-\gamma \times d_2 \times \frac{\text{CoagS}_{(d_2)}}{\text{GR}_{12-19}}\right)}, \quad (5)$$

where

$$\gamma = \frac{1}{m+1} \left[\left(\frac{d_{12}}{d_2}\right)^{m+1} - 1 \right] \quad (6)$$

and

$$m = \frac{\log(\text{CoagS}_{(d_{12})}) - \log(\text{CoagS}_{(d_2)})}{\log(d_{12}) - \log(d_2)}. \quad (7)$$

4 Results and discussion

4.1 Dynamics of the NPF events at the Maïdo observatory

The origin of the newly formed particles at a given site can be attributed to the local environment only if newly formed particles are detected at the smallest size range, when clusters just formed and had no time yet to grow. Thus, we used both the AIS and DMPS size distribution to investigate the evolution of NPF event at Maïdo. The AIS covers the size range between 0.90 and 46.2 nm while the DMPS covers the size range between 11.78 and 706.77 nm. Temporal interpolation was first performed to harmonise the DMPS and the AIS data sets to a 5 min resolution. For visual inspection of the consistency of the two data sets, hybrid plots were drawn up showing the AIS negative ion concentration up to 12 nm and then the particle concentration from the DMPS for larger sizes. Figure 3a shows an example of an NPF event followed by the two devices on 6 July 2015. Typically, NPF events observed at the Maïdo observatory show an increase in small ion concentrations (2–5 nm) at dawn (06:00 UTC, corresponding to 10:00 LT). These small ions are tracers for small particles of the same size that rapidly grow to the first DMPS size classes within the next hour. The initiation of the formation of new particles at 06:00 UTC (10:00 LT) is followed by the appearance of accumulation mode particles. Further growth of the newly formed particles is generally accompanied by the simultaneous growth of the accumulation mode particles, starting around 07:00 UTC (11:00 LT), that are likely representative of the updraught of BL air to the station. We computed the diurnal variation in BC, a good indicator of any anthropogenic, hence BL, influence. The corresponding diurnal variation in both BC (ng m^{-3}) and CO (ppm) are shown in Fig. 3b. BC and CO concentrations clearly increase from 06:30 UTC (when ignoring early sharp peaks that may be due

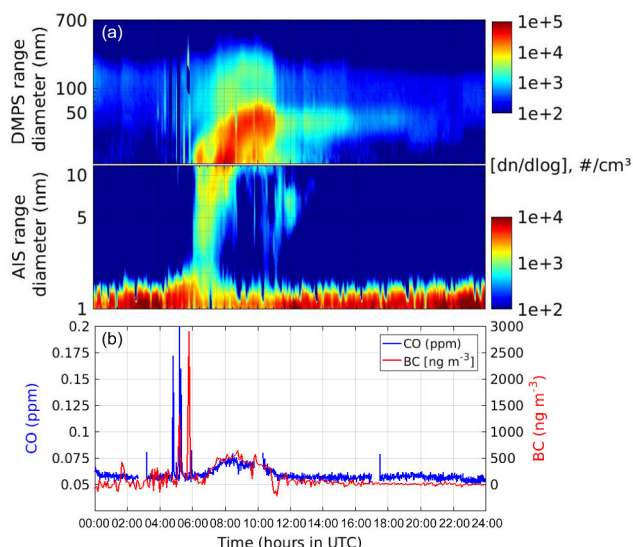


Figure 3. The 6 July 2015 diurnal variation in (a) negative ions (1–10 nm) and (10–700 nm) aerosol particle size distribution (note the different concentration scales for ion number and particle concentrations) and (b) both BC and CO concentration variations in ng m^{-3} and ppm respectively.

to local contamination), which is 30 min later than the occurrence of the cluster mode particles. We observe this common delay for all of the other NPF event figures that are available in the appendix. Thus, we suggest that nucleation is not initiated within the BL but at the interface between the BL and FT where a mixing of air masses of different composition may be promoting nucleation. Hence, we can hypothesise that boundary air convection to the site is a trigger for NPF events, most particularly when the interface BL–FT is sampled. At 07:00 UTC, as the accumulated particle concentration increase from 2000 to 8000 particles cm^{-3} , the BC and CO concentrations also increase to reach 630 ng m^{-3} and 0.075 ppm at 09:00, when the BL is fully sampled at the site. At the end of the afternoon, the accumulation mode particle concentrations drop to less than 1000 particles cm^{-3} and tracer concentrations drop to low values. Most high-altitude stations are strongly influenced by FT air during nighttime regardless of the season, but mostly during wintertime (Ven-zac et al., 2008; Rose et al., 2015a). This is also true for stations located in complex terrains such as Jungfrau-joch station in the Swiss Alps (Herrmann et al., 2015) and at the Chacaltaya station in the Andes (Rose et al., 2015b). These are indicators that the station lays in the FT at night. The Aitken mode particles (from 20 to 100 nm) present during nighttime at the station are hence likely present in the FT and are sampled at the site in subsiding air masses (Tulet et al., 2017).

These features can also be observed, on average, both for the summer and winter seasons. BC average diurnal profiles (Fig. 4a), together with the average diurnal variation in the number concentrations of particles larger than 100 nm

($N_{>100}$) (Fig. 4b), and the number concentration of nucleation mode particles with a diameter smaller than 30 nm ($N_{<30}$) (c) are shown in Fig. 4. We observe that, on average, BC concentrations increase in the morning at the same time as $N_{>100}$ and $N_{<30}$, confirming the influence of the BL on the occurrence of NPF events at the scale of the season. Moreover, we can note that during winter, BC concentrations are higher during nighttime (from 16:00 to 06:00 UTC) than during summer. This observation is also true for $N_{>100}$ with higher values from 17:00 to 02:00 UTC during winter compared to summer. We assume that during winter, trade winds favour the large-scale remote primary particle transport to the Maïdo station.

4.2 Nucleation and frequency analysis

Over the measurement period in 2015, 47 volcanic plume days were excluded and data were missing on 61 days. Among the 257 remaining days, 167 days (65 %) were classified as event days, 55 (21 %) as non-event days, and 35 (14 %) as undefined. As a result, the event frequency was high for the Maïdo station, with an annual average of 65 % (med: 65.2 %; 25th percentile: 52.0 %; 75th percentile: 80.0 %) for 2015. This frequency is one of the highest values reported so far, with the exceptions of the South African plateau, where NPF was reported to occur 86 % of the time according to Hirsikko et al. (2012), and savannah, with 69 % of the time (Vakkari et al., 2011). Figure 5 shows the seasonal variation in the monthly event frequency, f_m .

As shown in Fig. 5, similar seasonal variations were observed for the nucleation frequency in 2014 and part of 2015. High NPF frequencies were observed during the transition months being on average 72.5 % for October and November (spring), and even slightly higher, 89.4 %, for March to May (autumn). During the southern winter and summer seasons (from June to August and from January to February), NPF was lower. As examples of high and low frequency NPF months, continuous DMPS spectra of April (93.1 % occurrence) and June (46.7 % occurrence) are available in the appendix though (Fig. A4).

4.3 Particle formation, growth, and nucleation rates

The yearly average particle growth rate for 12–19 nm particles was $19.4 \pm 12.69 \text{ nm h}^{-1}$ (Table 1), which is above the typical range of GRs reported in the literature for a quite-similar size class of 7–20 nm (GR_{7-20}). The review by Yli-Juuti et al. (2011) of GR_{7-20} , obtained at different measurement sites located in various environments, reports a yearly average of $6.66 \pm 3.41 \text{ nm h}^{-1}$ (19 values). However, higher GRs have been observed for a coastal environment in Australia, with an average GR_{7-20} of 19 nm h^{-1} , (Modini et al., 2009) and for a polluted urban environment in Tecámac, with an 18 nm h^{-1} average $\text{GR}_{3.7-25}$ (Iida et al., 2008). It is noteworthy that, at high altitudes, the conditions of spa-

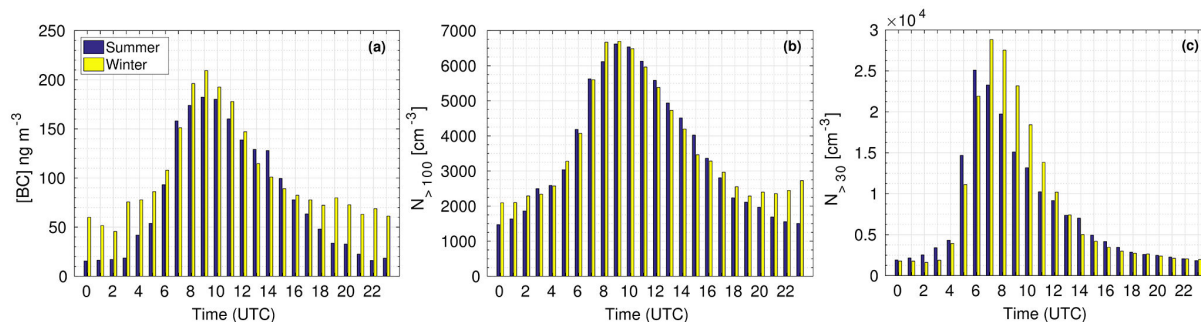


Figure 4. Average diurnal variation during winter and summer of the (a) BC concentration, (b) number concentration of particles with diameters larger than 100 nm ($N_{>100}$), and (c) number concentration of particles with diameters smaller than 30 nm ($N_{<30}$).

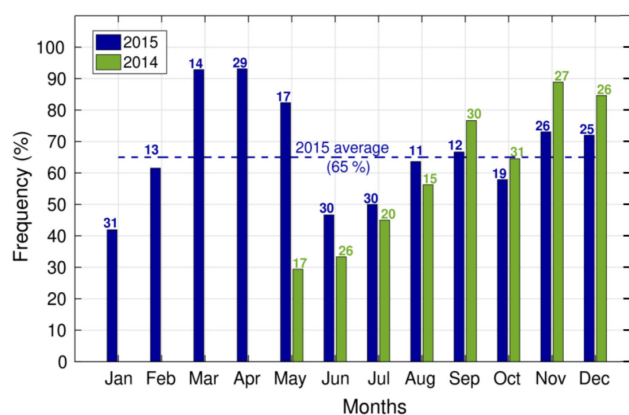


Figure 5. Monthly event frequency (%) variation during 2014 (green) and 2015 (blue). Values at the top of the bars correspond to the number of days that were taken into account for calculation.

tially homogeneous air masses and a steady state, necessary to calculate a realistic growth rate, are not verified since air masses are progressively advected to the site from lower altitudes. Thus the GRs that are reported here are “apparent” growth rates that may be overestimated due to the transport of particles that have already nucleated and grown at lower altitudes at the same time. Nevertheless, the particle GR calculated for the Maïdo station is higher than the average GRs reported by Rose et al. (2015b) for the CHC station (7.62 nm h^{-1}), Boulon et al. (2011a) for the Puy de Dôme station (6.20 nm h^{-1}), and Venzac et al. (2008) for Nepal (1.8 nm h^{-1}).

In our calculation, 19 events were not taken into account because of the special characteristics of the extreme value of GR. The beginning of the NPF was characterised by a clear verticality in the spectrum during the first hours of the event and the corresponding GR was generally very high (100 to 150 nm h^{-1}). Two examples of DMPS spectra belonging to this special class of growth rates are shown in Fig. A2. Most of them were observed in December (8 cases). Dal Maso (2002) and O’Dowd and De Leeuw (2007) obtained such

values (100 nm h^{-1}) at Mace Head, a coastal site in western Ireland. They can be explained by the simultaneous transport of nucleated and already grown particles to the sampling site, from seaweed fields. In the case of coastal marine NPF events, the spatial homogeneity of the emission field is not verified, as for high-altitude sites.

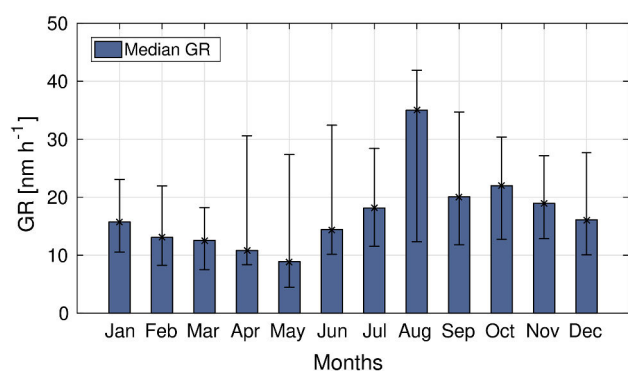
Figure 6 highlights a clear seasonal variation in GR_{12-19} , with the highest monthly averages in August (35 nm h^{-1}) and the lowest in May (8.9 nm h^{-1}). These variations in the GR differ from those reported in the literature for other high-altitude sites. Boulon et al. (2011a) did not find a significant seasonal pattern in the GR variation at the Puy de Dôme. In Chacaltaya, Rose et al. (2015b) showed that, on average, the GRs were enhanced during the wet period, which is not in agreement with the present study, as we find high medians during the dry period (22.82 nm h^{-1} averaged from July to November). Several reasons may explain these discrepancies, such as the topography of each station relative to cloud location during the wet season or the seasonal variation in condensable species responsible for the particle growth.

Formation rates were calculated for 12 and 2 nm particles when the GR_{12-19} was available. The yearly average formation rates J_{12} and J_2 in Table 1 are respectively 0.931 ± 1.15 and $1.53 \pm 2.06 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. These formation rates are in the upper range of the values reported by Kulmala et al. (2004) from measurements performed in more than 100 locations in the BL ($J_3 = 0.01\text{--}10 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$). They are of the same order of magnitude as the ones reported for the CHC (1.02 and $1.90 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ for the wet and dry seasons respectively; Rose et al., 2015b).

J_2 seasonal variation follows the J_{12} seasonal variation (Fig. 7) but with higher values due to losses by coagulation during the growth process. We observe a clear seasonal cycle with maximum values during the dry season, particularly between July and September ($J_{12} = 1.60 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $J_2 = 2.39 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ respectively, averaged over 3 months). These observations are consistent with those reported for CHC, where J_2 were reported to be twice as high during the dry season as in the wet season (Rose et al., 2015b). The lowest values are obtained around the transition months of De-

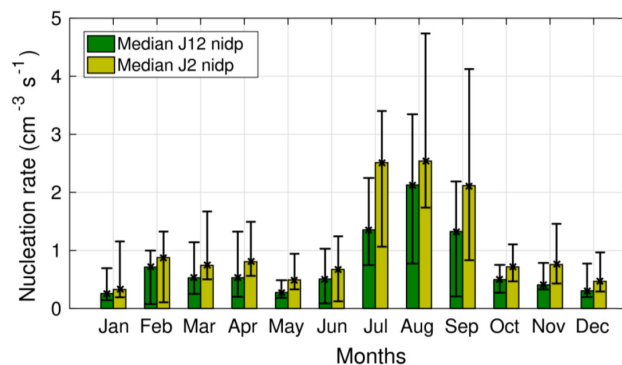
Table 1. Annual statistical values for GR_{12-19} , J_{12} , J_2 , CS and CS_2 calculated on daily averages.

	GR_{12-19} (nm h ⁻¹)	J_{12} (cm ⁻³ s ⁻¹)	J_2 (cm ⁻³ s ⁻¹)	CS (s ⁻¹)	CS_2 (s ⁻¹)
Averages	19.455	0.931	1.531	2.43×10^{-3}	1.86×10^{-3}
Standard deviation	12.689	1.153	0.920	2.06×10^{-3}	2.53×10^{-3}
Medians	15.16	0.508	0.858	1.97×10^{-3}	1.15×10^{-3}
25th percentile	9.58	0.223	0.385	1.19×10^{-3}	6.55×10^{-4}
75th percentile	27.69	1.131	1.756	2.96×10^{-3}	2.00×10^{-3}

**Figure 6.** Monthly median growth rates in 2015. Error bars in black represent 25th percentile (top) and 75th percentile (base). To build these representation, 146 growth rates were estimated on 167 days classified as event days.

cember, with $J_{12} = 0.32 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $J_2 = 0.52 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (averaged between November and January), and April, with $J_{12} = 0.44 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $J_2 = 0.66 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (averaged between April and June). The seasonal variation in the growth rate reported in Fig. 6 also shows highest values around August but the seasonal variation in nucleation rates shows features different from those of the GR. Formation rates reach their maxima slightly earlier in the dry season (July) than the growth rates, and the contrast between July–August–September and the rest of the year is also stronger. This indicates that the condensable vapours necessary for nucleating new particles might not have exactly the same seasonal variation as the ones required for growing the newly formed particles. In addition, high particle formation and growth rates obtained in July–August do not coincide with the highest nucleation frequencies, suggesting that, during these months, NPF might be less frequent but occur in the form of stronger events.

Several factors have previously been reported to influence the seasonal variation in the NPF event frequency, GR, and nucleation rates; they include (i) the availability of condensable gases involved in the formation of new particles, (ii) the number concentration of pre-existing particles transported to the site, and (iii) thermodynamical properties of the atmosphere, such as radiation, temperature, and relative humidity.

**Figure 7.** Monthly median nucleation rates in 2015 for 2 and 12 nm sizes. Error bars in black represent 25th percentile (top) and 75th percentile (base).

In the following sections, we will explore the seasonal variation in the last two factors (ii and iii).

4.4 Meteorological parameters and onset of NPF

A summary of incidental radiation, relative humidity, temperature, and pressure monthly averages is available in Table A1. Austral seasons are reflected regarding both the daily averaged temperature and radiation represented in Fig. 8a. We also computed in Table 2 the existing relationships between the monthly average meteorological parameters and the ones of the main characteristics of the NPF events. We observe that radiation is highest between September and November (272.19 W m^{-2} on average), coinciding with one period of high NPF frequency (Fig. 4), but not with the maximum frequency of occurrence (March to May) nor with any high values of the GR or J_2/J_{12} (Figs. 6 and 7). As a consequence, no correlation is observed between radiation and the NPF variables. Hence, the availability of light for photochemistry is not the only parameter influencing the NPF frequency nor the formation rates or growth. The temperature averages are higher from November to April ($14.02 \text{ }^\circ\text{C}$). We find a significant (at the 95 % confidence level) anti-correlation between temperature and the nucleation rate and GR. However, the seasonal temperature variations are similar to the seasonal variation in the NPF event frequency even if the correlation is not significant at the 95 % confidence level.

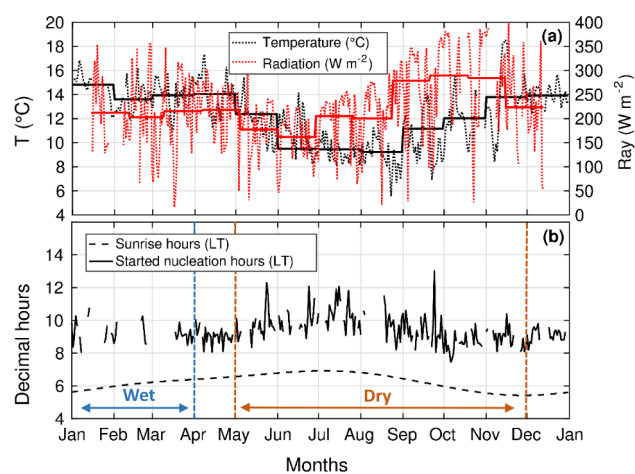


Figure 8. (a) Temperature ($^{\circ}\text{C}$) and incident radiation (W m^{-2}) variations during 2015 at Maïdo station given by daily UTC (fine) and monthly (bold) averages; (b) seasonal variation in sunrise and time of NPF onset in local time (LT). The dry and wet seasons are also delimited in orange and blue, respectively.

Emissions of terpenes is favoured at higher temperatures (Yu et al., 2017) while higher radiation is favouring the isoprene emissions. Some studies have shown that high concentration of isoprene relative to monoterpene can inhibit new particle formation while favouring particle growth (Kiendler-Scharr et al., 2009; Kanawade et al., 2011; Freney et al., 2018). This effect could partly explain how higher temperatures favour the nucleation frequency occurrence but lead to lower growth rates. Other factors such as a direct effect of temperature on the saturation vapour pressure of condensable gases can also influence this result.

The relative humidity values are typical of an intertropical island with peaks in summer, between December and March (76.79 % on average), and the lowest values obtained in July and September. Cloudy conditions were previously shown to inhibit formation of new particles, by scavenging newly formed clusters (Venzac et al., 2008). They might also decrease photochemical processes at the origin of the formation of condensable species contributing to the growth of clusters to stable particles. At Chacaltaya, Bolivia (5200 m a.s.l.), Rose et al. (2015b) reported high frequencies during the southern winter, which coincide with the dry season. For the Maïdo station, frequency variations are not fully synchronised with the dry or wet periods as defined in Fig. 8b. However, there is some uncertainty both in the dry/wet season segregation and with the exact identification of maxima/minima in the seasonal variation in the NPF frequency. When considering relative humidity, we do not find any link between RH and the nucleation frequency (Table 2) but a significant anti-correlation with the formation rate: low RH values correspond to the July–August–September nucleation peak. This would be in agreement with the results from the

Table 2. R correlation coefficients giving the relationships between NPF parameters (occurrence, GR, and J s) and influencing factors (Ray, RH, T , P , CS_2 , $\text{CS}_{2\text{prop}}$, CO, BC, CO_{nuc} , and BC_{nuc}).

R	NPF %	GR _{12–19}	J_{12}	J_2
RAY	0.096	0.284	0.012	0.062
RH	0.056	0.406	0.528	<i>0.689</i>
T	0.411	0.536	<i>0.717</i>	<i>0.732</i>
P	0.051	0.426	0.524	<i>0.597</i>
CS_2	0.217	0.020	0.179	0.167
$\text{CS}_{2\text{prop}}$	0.546	0.152	0.079	0.124
CO	0.234	<i>0.638</i>	0.326	0.389
BC	0.103	0.418	<i>0.576</i>	<i>0.601</i>
CO_{nuc}	0.254	<i>0.627</i>	0.317	0.381
BC_{nuc}	0.266	0.249	0.419	0.456

Correlations have been calculated with the twelve 2015 monthly averages for each parameter. Taking a degrees-of-freedom value of 10 and a risk $\alpha = 0.05$ (95 % of confidence), we obtained a lower limit value of 0.576 according to the Pearson table. The italic R values in the table are above the limit value meaning that the variables are significantly dependent.

CHC station. Figure 8b shows that the appearance time of the ultrafine particle seasonal variation is well correlated to the sunrise. During the southern summer, NPF starts between approximately 08:00 and 10:00 LT and between 09:00 and 10:00 during the southern winter. This correlation may be due to the need for sunlight to be available to start photochemical processes, and/or to the start of advection of precursor gases from lower-altitude sources in the BL.

4.5 Condensation sink

In addition to the meteorological parameters, the seasonal variation in the NPF characteristics might also be influenced by the presence of pre-existing particles, known to inhibit the NPF processes by increasing the competition for available condensable gases. We averaged the CS for 2 hours before the nucleation started (CS_2) to properly characterise its influence on the occurrence of an NPF event. In Fig. 8b, nucleation onset times are averaged for each season (08:00 LT for southern summer and 09:00 LT for southern winter). The yearly average condensation sink has been calculated to be $2.43 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $1.86 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for CS_2 . These values are similar to the ones reported for the high-altitude stations of Chacaltaya (Rose et al., 2015b) and Nepal (Venzac et al., 2008), which are 2.4×10^{-3} and $2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectively, and also for the Mace Head coastal station (Dal Maso, 2002), which is about $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Monthly averages of the CS_2 were calculated for event days and non-event days and are shown for 2015 in Fig. 9a, together with the NPF event monthly frequency f_m . This representation highlights monthly averaged CS_2 peaks for February ($2.65 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), May ($3.74 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), and September ($4.72 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). The September value is similar to the South African savannah yearly average (Vakkari

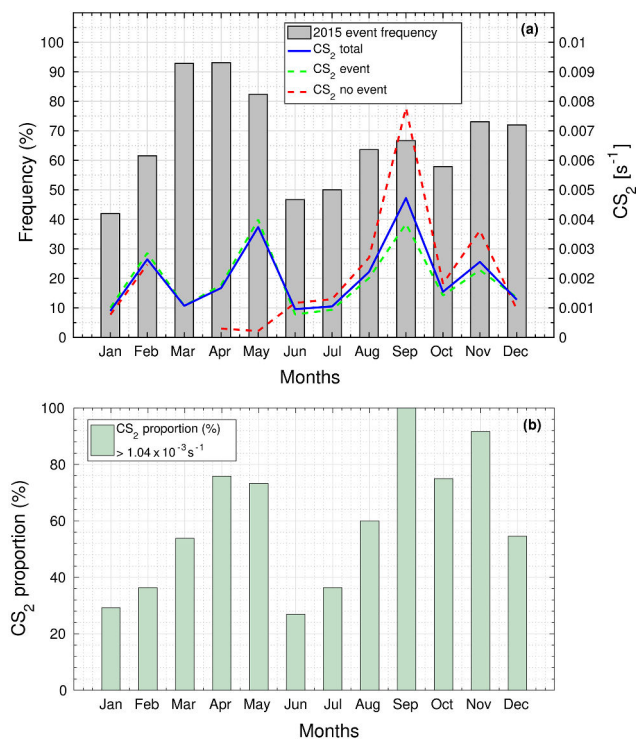


Figure 9. (a) Monthly CS_2 (blue) calculated 2 hours before NPF onset (scale at the right in s^{-1}) and monthly event frequency f_m (scale at the left in percentage). Averages have been calculated for event days (green), non-event days (red), and all days (blue). (b) Monthly CS_2 proportion exceeding the average of CS_{2ev} and CS_{2noev} medians ($1.04 \times 10^{-3} s^{-1}$).

et al., 2011), which was about $4.3 \times 10^{-3} s^{-1}$. It attests to a considerable presence of pre-existing particles at the Maïdo station for this period. However, the NPF frequency seasonal pattern does not match that of low CS_2 . May and September CS_2 peaks are associated with f_m peak values while January and June CS_2 low averages (0.89 and $0.96 \times 10^{-3} s^{-1}$ respectively) are correlated to weak NPF occurrence.

Moreover, we calculated that the annual CS_{2ev} (event) median ($1.2 \times 10^{-3} s^{-1}$) was significantly higher than the annual CS_{2noev} (no event) median ($8.5 \times 10^{-4} s^{-1}$). The previous observations thus suggest that the condensation sink does not inhibit NPF at Maïdo, as previously reported for other high-altitude stations (Manninen et al., 2010; Boulon et al., 2010; Rose et al., 2015b). At these sites, the occurrence of the NPF process might be determined rather by the availability of condensable vapours, which are likely to be transported together with pre-existing particles from lower altitudes. In order to further investigate this aspect, we evaluated whether the frequency of nucleation was correlated to a frequency of exceeding a CS threshold. Hence, we calculated a monthly average frequency for which the CS_2 exceeded a threshold value of $1.04 \times 10^{-3} s^{-1}$. The threshold was chosen arbitrarily as a value intermediate between the annual

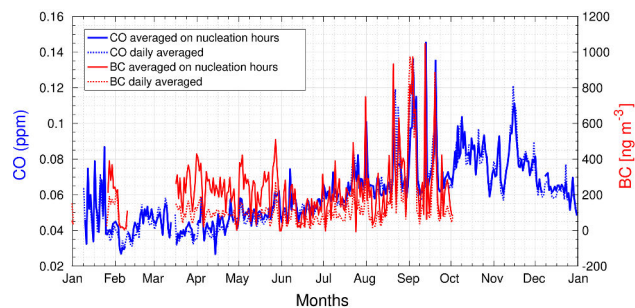


Figure 10. Annual variation in daily (dotted lines) and between the $-2/+2$ period around the nucleation onset (solid lines) of the BC ($ng m^{-3}$) and CO (ppm) concentration over the year 2015.

CS_{2ev} and CS_{2noev} medians. We started our investigation by choosing the median CS over the whole year as a threshold value. We then used an iteration process to fix the threshold so we have a reasonable seasonal variation in days exceeding this threshold values. Choosing other threshold values within CS_{2ev} and CS_{2noev} medians range would have led to less pronounced variability but would not have changed the shape of the seasonal trend. The resulting frequency at which CS_2 exceeded the threshold (Fig. 9b) had a clear seasonal variation with maxima during the transitional periods. For April–May, and September–November, more than 60 % of the CS_2 were higher than $1.04 \times 10^{-3} s^{-1}$, while for January, June, and July the frequency was lowest. Hence, we actually find a similar seasonal variation between the frequency of CS exceeding a threshold value and the frequency of occurrence of NPF events (also shown by Table 2). This strengthens the hypothesis that there are precursors potentially transported simultaneous to aerosols from lower altitudes.

4.6 Black carbon as a tracer of the anthropogenic contribution

Potential precursors may be of anthropogenic origin and we investigated their potential contribution by using BC as a tracer. Figure 10 shows the annual variations in daily concentrations of BC ($ng m^{-3}$) and CO (ppm) over the year 2015, together with the annual variation in the BC_{nuc} and CO_{nuc} averaged over the $-2/+2$ h period of time around nucleation onset. CO concentrations are more stable throughout the day than BC and the diurnal averages of CO concentrations are very similar to the average CO_{nuc} concentrations calculated over the $-2/+2$ time period around nucleation onset. For BC, we notice a difference in the April-to-June period when BC concentrations are higher during the nucleation hours than when averaged during the whole day. The best similarity between the seasonal variations of BC and the ones of NPF parameters is found for the nucleation rate (Table 2). This may indicate that air masses influenced by a larger contribution of anthropogenic compounds are favourable to more intense NPF events, but not necessarily more frequent.

Indeed, moderately high NPF frequencies are observed for high BC monthly mean values during the spring period, but the high frequencies of NPF event occurrence observed during the autumn period are not associated to very large BC monthly mean concentrations, and thus other contributors are expected during autumn. Moreover, BC_{nuc} is less correlated to the nucleation rates than BC is, due to the difference in monthly concentrations of BC and BC_{nuc} during autumn. This would confirm that during this period, precursors other than the anthropogenic ones are possibly participating in the nucleation process. The growth rate of newly formed particles is best correlated to CO concentrations (Table 2). This suggests that CO and BC do not have the exact same sources. CO may originate from sources other than combustion processes, such as marine source. This result also confirms that condensable species necessary to form new particles are likely different from the ones responsible for their further growth.

5 Conclusions

In the present study, we provide a new NPF observations for a high-altitude site of the Southern Hemisphere, the Maïdo observatory. We report a remarkably high frequency of occurrence of NPF events at the Maïdo observatory (65 %) with a bimodal seasonal variation in this frequency, characterised by high values during spring and autumn. We show that the condensation sink exceeds a threshold value ($1.04 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) with a similar seasonal variation than the one of the NPF event frequency, suggesting that, similarly to other altitude sites, the condensation sink does not inhibit NPF at Maïdo, but the occurrence of the NPF process might be determined rather by the availability of condensable vapours, which are likely to be transported together with pre-existing particles from lower altitudes during the day. This indicates an influence of the BL dynamics, confirmed by daily variations in BL tracers ($N_{>100}$ and BC). The daily average BC concentrations, taken as one anthropogenic tracer, has a main peak during winter and hence they match only a fraction of NPF frequency. Thus, anthropogenic precursors may contribute to some of the springtime NPF occurrence, but the high NPF occurrence during the autumn season is likely initiated by other contributors. The seasonal variations of the formation rate and growth rate are not correlated to the NPF frequency seasonal variation. High formation rates correspond to high BC concentrations, low relative humidity conditions, and low temperatures. While annual average J_{12} and J_2 are in the typical ranges found in the literature ($9.31 \times 10^{-2} \pm 1.15$ and $1.53 \pm 2.06 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ respectively), GR_{12-19} values are higher than the typical range of GRs reported in the literature ($19.4 \pm 12.69 \text{ nm h}^{-1}$). At Réunion, the identification of different sources contributing to the gas phase composition of the atmosphere is not well established. To complete this work, it would be valuable to have direct measures of the

cluster ion composition that would provide indication of the anthropogenic, vegetation, or marine source contributions to nucleation at the site. In addition and although they are complex, modelling methods such as a detailed back-trajectory analysis should be used to understand the origin of the local air masses and source contributions at the Maïdo observatory.

Data availability. DMPS data are already available on the EBAS data center. AIs data will be made available on request for the moment, until a clear data submission protocol is provided by the AC-TRIS community.

Appendix A

Sulfur dioxide concentrations allow us to distinguish days when NPF can be affected by the presence of the volcanic plume. Based on a 1 ppb threshold, which was the 97th percentile of the series, we considered that 47 days were plume days at the Maïdo station and removed them. The eruptive periods are clearly visible in this figure.

Table A2 is given to help in the comparison of NPF parameters as a function of the different types of environments. A few stations are listed here. The values of the present study are summarised in the last line and the closest ones are highlighted (bold). Réunion seems to present NPF characteristics of several environment types. The GRs and J s listed in the table are in a similar range to those estimated in the present study.

As the CS parameter varies throughout the day, we have also chosen to show the average daily variation in CS for summer (Fig. A3a) and for winter (Fig. A3b). Averages were calculated on undefined (CS_{un}), no-event (CS_{noev}), event (CS_{ev}), and all days. Maximum of CS all and CS_{ev} are reached at 09:00 UTC for both seasons but are higher for winter ($CS_{all} = 5.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $CS_{ev} = 6.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) than summer ($CS_{all} = 4.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $CS_{ev} = 5.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). The CS_{ev} really begins to increase at 04:00 UTC for summer but 05:00 UTC for winter. This corresponds to the moment when CS_{noev} becomes lower than CS_{ev} . Before these times, CS_{noev} is 10^{-4} higher than CS_{ev} , implying that CS_{noev} is too large to trigger new particle formation. Consequently, and thanks to this daily representation, we assume that CS affects the new particle formation trigger for both seasons in 2015. Moreover, it can be seen that CS_{un} curves follow the CS_{noev} curves better than CS_{ev} so it is possible that no-event days were not well recognised.

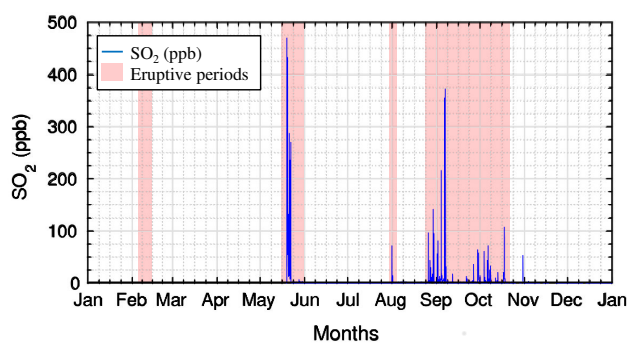


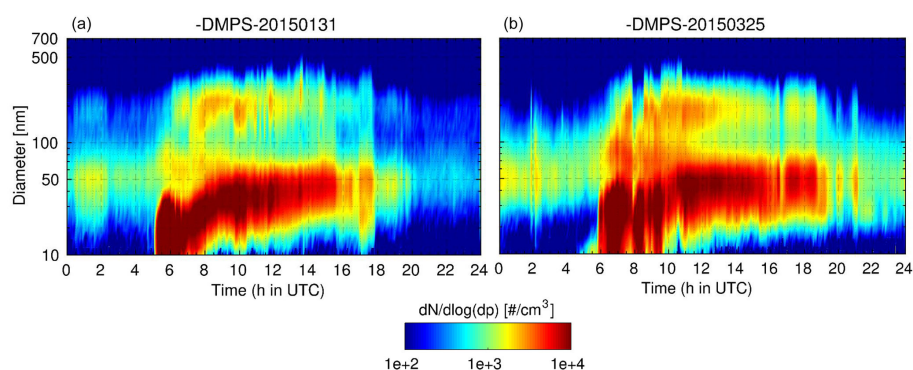
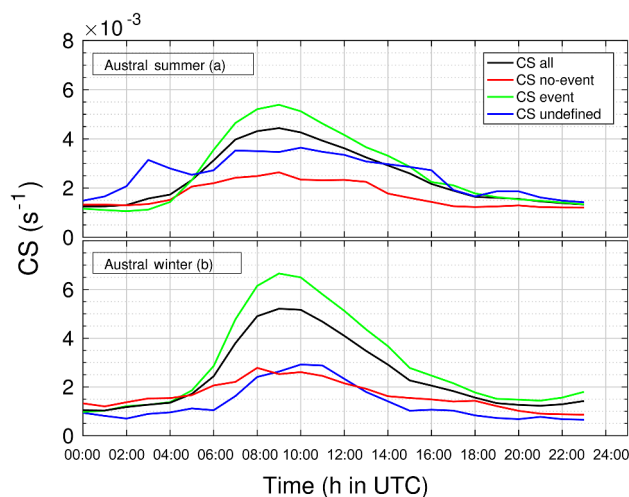
Figure A1. SO_2 concentration (ppb) at Maïdo station in 2015, showing the occurrence of three eruptive periods in red (17 to 30 May, 31 July to 2 August, and 24 August to 18 October).

Table A1. Meteorological parameter averages.

	Ray ($W m^{-2}$)	RH (%)	T ($^{\circ}C$)	P (hPa)
January	212.07	78.77	14.82	787.21
February	202.98	77.17	13.60	788.85
March	215.42	74.11	13.93	789.45
April	218.26	66.70	14.05	789.41
May	177.43	72.20	12.38	791.51
June	161.91	70.00	9.50	790.90
July	205.30	53.78	9.46	792.52
August	200.18	64.46	9.23	791.93
September	278.64	50.02	11.17	791.02
October	289.73	63.55	12.04	791.92
November	248.20	56.26	13.80	789.91
December	223.63	77.10	13.92	790.16
Yearly average	222.48	67.01	12.32	790.40

Table A2. Comparison of NPF frequency, GR, J and CS values.

Study	Location	Environment	NPF (%)	GR (nm h ⁻¹)	J (cm ³ s ⁻¹)	CS (s ⁻¹)
Dal Maso (2002)	Ireland	Coastal	–	15 to 180	300 to 10 000	2 × 10⁻³
Koponen (2003)	Antarctica	Coastal	–	1–2	0.5	–
Iida (2008)	Mexico	Urban	–	18	1900 to 3000	–
McMurry (2003)	Atlanta, GA	Urban	–	2–6	20 to 70	–
Venzac (2008)	Nepal	Altitude	35 %	2	<0.2	2.1 × 10⁻³
Modini (2009)	Australia	Coastal	65 %	19	–	–
Vakkari (2011)	South Africa	Remote, altitude, savannah	69 %	2.1 to 30	0.1 to 28	4.3 × 10 ⁻³
Boulon (2011)	France	Altitude	35.9 %	6.20	1.382	3.7 × 10 ⁻³
Hirsikko (2012)	South Africa	Remote, altitude, savannah	86 %	8.0 ± 4.1	4.5 ± 6.1	0.8 × 10 ⁻²
Rose (2015)	Bolivia	Altitude	63.9 %	7.62	–	2.4 × 10⁻³
Our study	Réunion	Coastal, altitude	65 %	GR _{12–19} = 19.455	J ₁₂ = 0.931, J ₂ = 1.531	2.43 × 10 ⁻³

**Figure A2.** DMPS spectra for 31 January on the left and 25 March on the right. This is an evolution of the size distribution (left scale in nanometres) and of the aerosol concentration (colour scale) with time (from 00:00 to 24:00 UTC).**Figure A3.** Diurnal variation in CS for (a) summer and (b) winter.

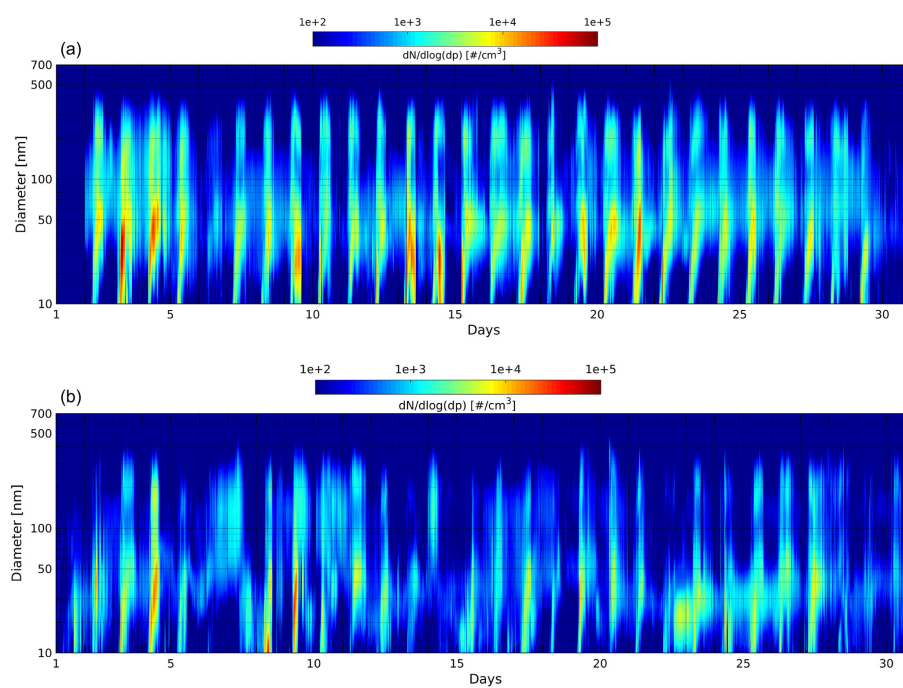


Figure A4. DMPS spectra for (a) April and (b) June months. We can clearly observe an event number difference between the two months according to the different NPF occurrence averages which are 93.1 % for April and 46.7 % for June.

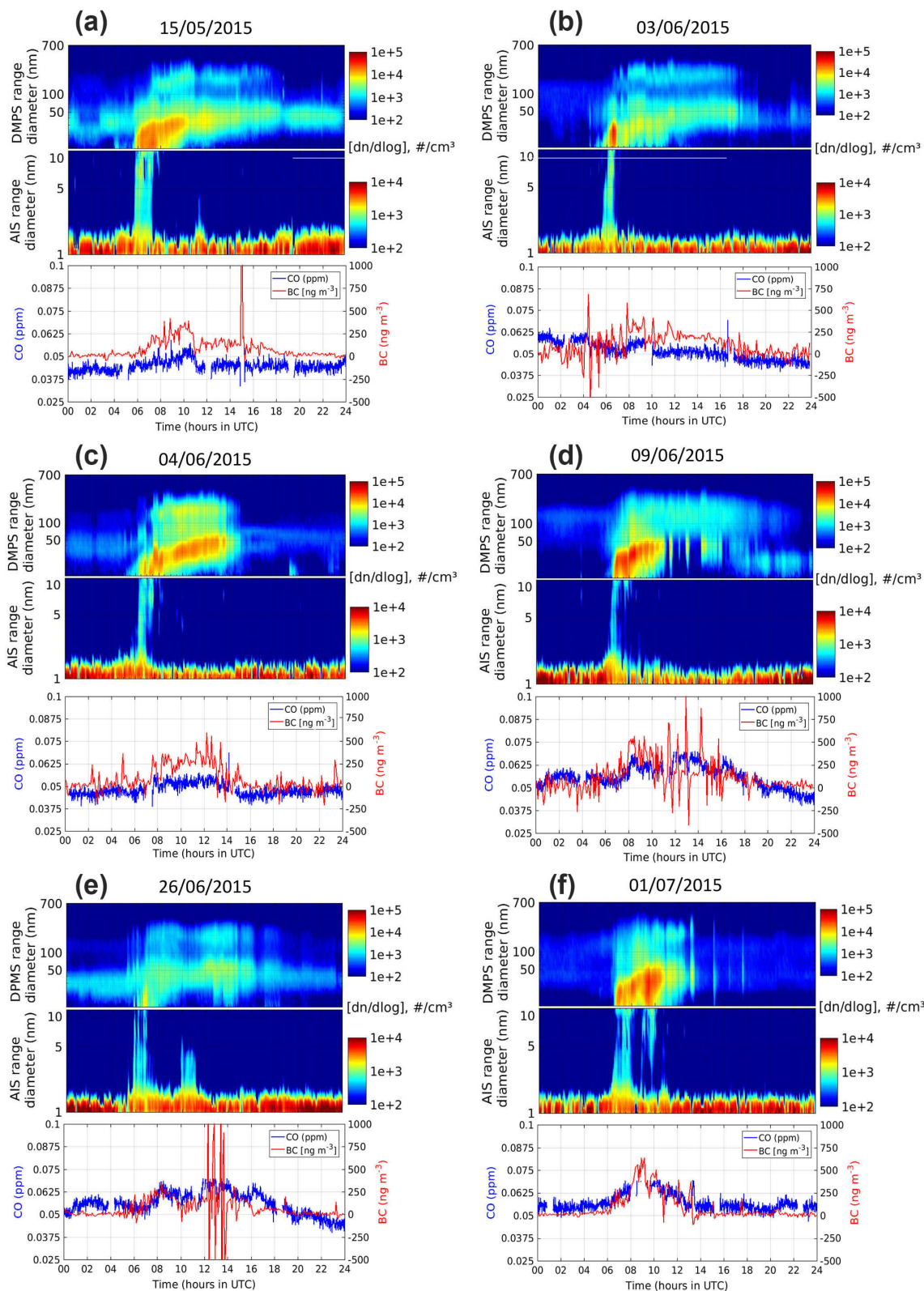


Figure A5. Diurnal variation in (upper two subpanels) negative ions (1–10 nm) and (10–700 nm) aerosol particle size distribution (note the different concentration scales for ion number and particle concentrations) and (lower subpanels) both BC and CO concentration variations in ng m^{-3} and ppm, respectively, for (a) 15/05/2015, (b) 03/06/2015, (c) 04/06/2015, (d) 09/06/2015, (e) 26/06/2015, and (f) 01/07/2015.

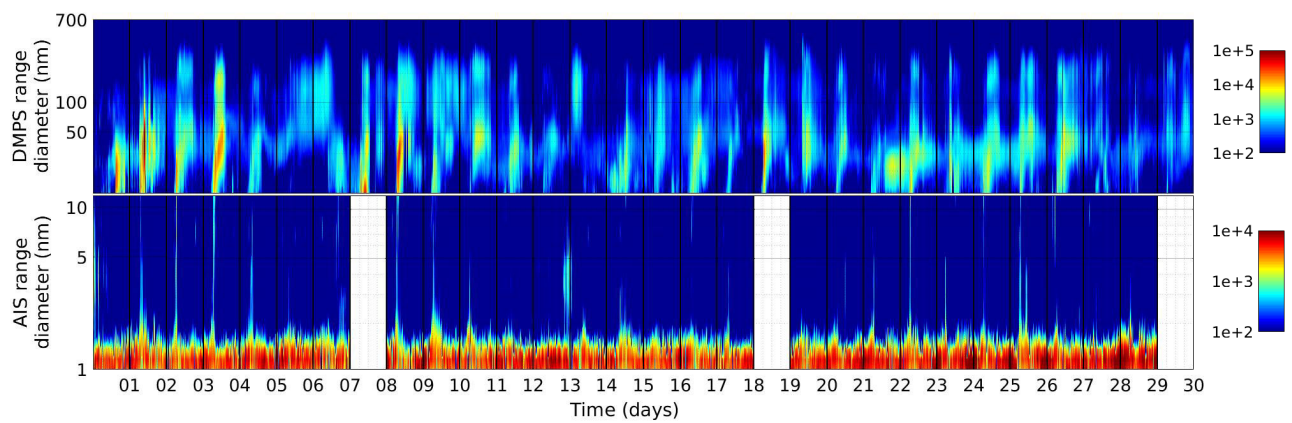


Figure A6. DMPS and AIS spectra for June 2015. We can see that 8th, 19th, and 30th June were not available because of missing data.

Competing interests. The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgements. This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 654109 (ACTRIS-2), from the French programme SNO-CLAP, and from the OMNCG/OSU-R programme of La Réunion University. We also wish to thank the ORA (Observatoire Réunionnais de l'Air) for providing the SO₂ data set as Jean Sciare who provides the processed data from the aethalometer.

Edited by: Fangqun Yu

Reviewed by: Fangqun Yu and two anonymous referees

References

- Baldy, S., Ancellet, G., Bessafi, M., Badr, A., and Luk, D. L. S.: Field observations of the vertical distribution of tropospheric ozone at the island of Reunion (southern tropics), *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 101, 23835–23849, <https://doi.org/10.1029/95JD02929>, 1996.
- Baray, J.-L., Courcoux, Y., Keckhut, P., Portafaix, T., Tulet, P., Cammas, J.-P., Hauchecorne, A., Godin Beekmann, S., De Mazière, M., Hermans, C., Desmet, F., Sellegri, K., Colomb, A., Ramonet, M., Sciare, J., Vuillemin, C., Hoareau, C., Dionisi, D., Dufлот, V., Vérémes, H., Porteneuve, J., Gabarrot, F., Gaudo, T., Metzger, J.-M., Payen, G., Leclair de Bellevue, J., Barthe, C., Posny, F., Ricaud, P., Abchiche, A., and Delmas, R.: Maïdo observatory: a new high-altitude station facility at Reunion Island (21° S, 55° E) for long-term atmospheric remote sensing and in situ measurements, *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 2865–2877, <https://doi.org/10.5194/amt-6-2865-2013>, 2013.
- Bates, T. S., Kapustin, V. N., Quinn, P. K., Covert, D. S., Coffman, D. J., Mari, C., Durkee, P. A., De Bruyn, W. J., and Saltzman, E. S.: Processes controlling the distribution of aerosol particles in the lower marine boundary layer during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1), *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 103, 16369–16383, <https://doi.org/10.1029/97JD03720>, 1998.
- Bianchi, F., Tröstl, J., Junninen, H., Frege, C., Henne, S., Hoyle, C. R., Molteni, U., Herrmann, E., Adamov, A., Bukowiecki, N., Chen, X., Duplissy, J., Gysel, M., Hutterli, M., Kangasluoma, J., Kontkanen, J., Kürten, A., Manninen, H. E., Münch, S., Peräkylä, O., Petäjä, T., Rondo, L., Williamson, C., Weingartner, E., Curtius, J., Worsnop, D. R., Kulmala, M., Dommen, J., and Baltensperger, U.: New particle formation in the free troposphere: A question of chemistry and timing, *Science*, 352, 1109–1112, 2016.
- Boulon, J., Sellegri, K., Venzac, H., Picard, D., Weingartner, E., Wehrle, G., Collaud Coen, M., Bütikofer, R., Flückiger, E., Baltensperger, U., and Laj, P.: New particle formation and ultrafine charged aerosol climatology at a high altitude site in the Alps (Jungfraujoch, 3580 m a.s.l., Switzerland), *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 9333–9349, <https://doi.org/10.5194/acp-10-9333-2010>, 2010.
- Boulon, J., Sellegri, K., Hervo, M., Picard, D., Pichon, J.-M., Fréville, P., and Laj, P.: Investigation of nucleation events vertical extent: a long term study at two different altitude sites, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 5625–5639, <https://doi.org/10.5194/acp-11-5625-2011>, 2011a.
- Boulon, J., Sellegri, K., Hervo, M., and Laj, P.: Observations of nucleation of new particles in a volcanic plume, *P. Natl. Acad. Sci.*, 108, 12223–12226, 2011b.
- Boy, M., Kulmala, M., Ruuskanen, T. M., Pihlatie, M., Reissell, A., Aalto, P. P., Keronen, P., Dal Maso, M., Hellen, H., Hakola, H., Jansson, R., Hanke, M., and Arnold, F.: Sulphuric acid closure and contribution to nucleation mode particle growth, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 863–878, <https://doi.org/10.5194/acp-5-863-2005>, 2005.
- Dal Maso, M.: Condensation and coagulation sinks and formation of nucleation mode particles in coastal and boreal forest boundary layers, *J. Geophys. Res.*, 107, <https://doi.org/10.1029/2001JD001053>, 2002.
- Dal Maso, M., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P. P., and Lehtinen, K. E.: Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland, *Boreal Environ. Res.*, 107, AAC 10-1-PAR 9-11, 2005.
- Frenay, E., Sellegri, K., Chrit, M., Adachi, K., Brito, J., Waked, A., Borbon, A., Colomb, A., Dupuy, R., Pichon, J.-M., Bouvier, L., Delon, C., Lambert, C., Durand, P., Bourianne, T., Gaimoz, C., Triquet, S., Féron, A., Beekmann, M., Dulac, F., and Sartelet, K.: Aerosol composition and the contribution of SOA formation over Mediterranean forests, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 7041–7056, <https://doi.org/10.5194/acp-18-7041-2018>, 2018.
- Hallar, A. G., Petersen, R., McCubbin, I. B., Lowenthal, D., Lee, S., Andrews, E., and Yu, F.: Climatology of New Particle Formation and Corresponding Precursors at Storm Peak Laboratory, *Aerosol Air Qual. Res.*, 16, 816–826, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.05.0341>, 2016.
- Hamburger, T., McMeeking, G., Minikin, A., Birmili, W., Dall'Osto, M., O'Dowd, C., Flentje, H., Henzing, B., Junninen, H., Kristensson, A., de Leeuw, G., Stohl, A., Burkhardt, J. F., Coe, H., Krejci, R., and Petzold, A.: Overview of the synoptic and pollution situation over Europe during the EUCAARI-LONGREX field campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1065–1082, <https://doi.org/10.5194/acp-11-1065-2011>, 2011.
- Herrmann, E., Weingartner, E., Henne, S., Vuilleumier, L., Bukowiecki, N., Steinbacher, M., Conen, F., Collaud Coen, M., Hammer, E., and Jurányi, Z.: Analysis of long-term aerosol size distribution data from Jungfraujoch with emphasis on free tropospheric conditions, cloud influence, and air mass transport, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 120, 9459–9480, 2015.
- Hirsikko, A., Laakso, L., Hörrak, U., Aalto, P. P., Kerminen, V., and Kulmala, M.: Annual and size dependent variation of growth rates and ion concentrations in boreal forest, *Boreal Environ. Res.*, 10, 357–369, 2005.
- Hirsikko, A., Vakkari, V., Tiitta, P., Manninen, H. E., Gagné, S., Laakso, H., Kulmala, M., Mirme, A., Mirme, S., Mäbaso, D., Beukes, J. P., and Laakso, L.: Characterisation of sub-micron particle number concentrations and formation events in the western Bushveld Igneous Complex, South Africa, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 3951–3967, <https://doi.org/10.5194/acp-12-3951-2012>, 2012.
- Hyvönen, S., Junninen, H., Laakso, L., Dal Maso, M., Grönholm, T., Bonn, B., Keronen, P., Aalto, P., Hiltunen, V., Pohja, T., Lau-

- niainen, S., Hari, P., Mannila, H., and Kulmala, M.: A look at aerosol formation using data mining techniques, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 3345–3356, <https://doi.org/10.5194/acp-5-3345-2005>, 2005.
- Iida, K., Stolzenburg, M. R., McMurry, P. H., and Smith, J. N.: Estimating nanoparticle growth rates from size-dependent charged fractions: Analysis of new particle formation events in Mexico City, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 113, <https://doi.org/10.1029/2007JD009260>, 2008.
- Kanawade, V. P., Jobson, B. T., Guenther, A. B., Erupe, M. E., Pressley, S. N., Tripathi, S. N., and Lee, S.-H.: Isoprene suppression of new particle formation in a mixed deciduous forest, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 6013–6027, <https://doi.org/10.5194/acp-11-6013-2011>, 2011.
- Kerminen, V.-M. and Kulmala, M.: Analytical formulae connecting the “real” and the “apparent” nucleation rate and the nuclei number concentration for atmospheric nucleation events, *J. Aerosol Sci.*, 33, 609–622, [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(01\)00194-X](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(01)00194-X), 2002.
- Kiendler-Scharr, A., Wildt, J., Maso, M. D., Hohaus, T., Kleist, E., Mentel, T. F., Tillmann, R., Uerlings, R., Schurr, U., and Wahner, A.: New particle formation in forests inhibited by isoprene emissions, *Nature*, 461, 381–384, <https://doi.org/10.1038/nature08292>, 2009.
- Koponen, I. K., Virkkula, A., Hillamo, R., Kerminen, V.-M., and Kulmala, M.: Number size distributions and concentrations of the continental summer aerosols in Queen Maud Land, Antarctica, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 108, <https://doi.org/10.1029/2003JD003614>, 2003.
- Kulmala, M.: ATMOSPHERIC SCIENCE: How Particles Nucleate and Grow, *Science*, 302, 1000–1001, <https://doi.org/10.1126/science.1090848>, 2003.
- Kulmala, M. and Kerminen, V.-M.: On the formation and growth of atmospheric nanoparticles, *Atmos. Res.*, 90, 132–150, <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2008.01.005>, 2008.
- Kulmala, M., Maso, M. D., Mäkelä, J. M., Pirjola, L., Väkevä, M., Aalto, P., Miiikkulainen, P., Hämeri, K., and O’Dowd, C. D.: On the formation, growth and composition of nucleation mode particles, *Tellus B*, 53, 479–490, <https://doi.org/10.3402/tellusb.v53i4.16622>, 2001.
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.-M., Birmili, W., and McMurry, P. H.: Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations, *J. Aerosol Sci.*, 35, 143–176, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2003.10.003>, 2004.
- Kulmala, M., Riipinen, I., Sipilä, M., Manninen, H. E., Petäjä, T., Junninen, H., Maso, M. D., Mordas, G., Mirme, A., Vana, M., Hirsikko, A., Laakso, L., Harrison, R. M., Hanson, I., Leung, C., Lehtinen, K. E. J., and Kerminen, V.-M.: Toward Direct Measurement of Atmospheric Nucleation, *Science*, 318, 89–92, <https://doi.org/10.1126/science.1144124>, 2007.
- Lehtinen, K. E. J., Dal Maso, M., Kulmala, M., and Kerminen, V.-M.: Estimating nucleation rates from apparent particle formation rates and vice versa: Revised formulation of the Kerminen–Kulmala equation, *J. Aerosol Sci.*, 38, 988–994, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2007.06.009>, 2007.
- Lesouëf, D., Gheusi, F., Delmas, R., and Escobar, J.: Numerical simulations of local circulations and pollution transport over Reunion Island, *Ann. Geophys.*, 29, 53–69, <https://doi.org/10.5194/angeo-29-53-2011>, 2011.
- Mäkelä, J. M., Riihelä, M., Ukkonen, A., Jokinen, V., and Keskinen, J.: Comparison of mobility equivalent diameter with Kelvin-Thomson diameter using ion mobility data, *J. Chem. Phys.*, 105, 1562–1571, <https://doi.org/10.1063/1.472017>, 1996.
- Makkonen, R., Asmi, A., Kerminen, V.-M., Boy, M., Arneth, A., Hari, P., and Kulmala, M.: Air pollution control and decreasing new particle formation lead to strong climate warming, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1515–1524, <https://doi.org/10.5194/acp-12-1515-2012>, 2012.
- Manninen, H. E., Nieminen, T., Asmi, E., Gagné, S., Häkkinen, S., Lehtipalo, K., Aalto, P., Vana, M., Mirme, A., Mirme, S., Hörrak, U., Plass-Dülmer, C., Stange, G., Kiss, G., Hoffer, A., Töro, N., Moerman, M., Henzing, B., de Leeuw, G., Brinkenberg, M., Kouvarakis, G. N., Bougiatioti, A., Mihalopoulos, N., O’Dowd, C., Ceburnis, D., Arneth, A., Svenningsson, B., Swietlicki, E., Tarozzi, L., Decesari, S., Facchini, M. C., Birmili, W., Sonntag, A., Wiedensohler, A., Boulon, J., Sellegri, K., Laj, P., Gysel, M., Bukowiecki, N., Weingartner, E., Wehrle, G., Laaksonen, A., Hamed, A., Joutsensaari, J., Petäjä, T., Kerminen, V.-M., and Kulmala, M.: EUCAARI ion spectrometer measurements at 12 European sites – analysis of new particle formation events, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7907–7927, <https://doi.org/10.5194/acp-10-7907-2010>, 2010.
- Martin, S. T., Andreae, M. O., Artaxo, P., Baumgardner, D., Chen, Q., Goldstein, A. H., Guenther, A., Heald, C. L., Mayol-Bracero, O. L., McMurry, P. H., Pauliquevis, T., Pöschl, U., Prather, K. A., Roberts, G. C., Saleska, S. R., Silva Dias, M. A., Spracklen, D. V., Swietlicki, E., and Trebs, I.: Sources and properties of Amazonian aerosol particles, *Rev. Geophys.*, 48, RG2002, <https://doi.org/10.1029/2008RG000280>, 2010.
- Mikkonen, S., Lehtinen, K. E. J., Hamed, A., Joutsensaari, J., Facchini, M. C., and Laaksonen, A.: Using discriminant analysis as a nucleation event classification method, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 5549–5557, <https://doi.org/10.5194/acp-6-5549-2006>, 2006.
- Mikkonen, S., Romakkaniemi, S., Smith, J. N., Korhonen, H., Petäjä, T., Plass-Duelmer, C., Boy, M., McMurry, P. H., Lehtinen, K. E. J., Joutsensaari, J., Hamed, A., Mauldin III, R. L., Birmili, W., Spindler, G., Arnold, F., Kulmala, M., and Laaksonen, A.: A statistical proxy for sulphuric acid concentration, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 11319–11334, <https://doi.org/10.5194/acp-11-11319-2011>, 2011.
- Mirme, A., Tamm, E., Mordas, G., Vana, M., Uin, J., Mirme, S., Bernotas, T., Laakso, L., Hirsikko, A., and Kulmala, M.: A wide-range multi-channel Air Ion Spectrometer, *Boreal Environ.*, 12, 247–264, 2007.
- Modini, R. L., Ristovski, Z. D., Johnson, G. R., He, C., Surawski, N., Morawska, L., Suni, T., and Kulmala, M.: New particle formation and growth at a remote, sub-tropical coastal location, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 7607–7621, <https://doi.org/10.5194/acp-9-7607-2009>, 2009.
- O’Dowd, C. D. and De Leeuw, G.: Marine aerosol production: a review of the current knowledge, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, 365, 1753–1774, 2007.
- Peltier, A., Beauducel, F., Villeneuve, N., Ferrazzini, V., Di Muro, A., Aiuppa, A., Derrien, A., Jourde, K., and Taisne, B.: Deep fluid transfer evidenced by surface deformation during the 2014–2015 unrest at Piton de la Four-

- naise volcano, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 321, 140–148, <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2016.04.031>, 2016.
- Petäjä, T., Mauldin III, R. L., Kosciuch, E., McGrath, J., Nieminen, T., Paasonen, P., Boy, M., Adamov, A., Kotiaho, T., and Kulmala, M.: Sulfuric acid and OH concentrations in a boreal forest site, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 7435–7448, <https://doi.org/10.5194/acp-9-7435-2009>, 2009.
- Rose, C., Sellegri, K., Asmi, E., Hervo, M., Freney, E., Colomb, A., Junninen, H., Duplissy, J., Sipilä, M., Kontkanen, J., Lehtipalo, K., and Kulmala, M.: Major contribution of neutral clusters to new particle formation at the interface between the boundary layer and the free troposphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 3413–3428, <https://doi.org/10.5194/acp-15-3413-2015>, 2015a.
- Rose, C., Sellegri, K., Velarde, F., Moreno, I., Ramonet, M., Weinhold, K., Krejci, R., Ginot, P., Andrade, M., Wiedensohler, A., and Laj, P.: Frequent nucleation events at the high altitude station of Chacaltaya (5240 m a.s.l.), Bolivia, *Atmos. Environ.*, 102, 18–29, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.11.015>, 2015b.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Third edition, John Wiley & Sons, New York, 2016.
- Sihto, S.-L., Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Dal Maso, M., Petäjä, T., Riipinen, I., Korhonen, H., Arnold, F., Janson, R., Boy, M., Laaksonen, A., and Lehtinen, K. E. J.: Atmospheric sulphuric acid and aerosol formation: implications from atmospheric measurements for nucleation and early growth mechanisms, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 4079–4091, <https://doi.org/10.5194/acp-6-4079-2006>, 2006.
- Soler, O.: *Atlas climatique de La Réunion* (study report, 77 p.), 2000.
- Tulet, P. and Villeneuve, N.: Large scale modeling of the transport, chemical transformation and mass budget of the sulfur emitted during the April 2007 eruption of Piton de la Fournaise, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 4533–4546, <https://doi.org/10.5194/acp-11-4533-2011>, 2011.
- Tulet, P., Di Muro, A., Colomb, A., Denjean, C., Duflo, V., Arellano, S., Foucart, B., Brioude, J., Sellegri, K., Peltier, A., Aiuppa, A., Barthe, C., Bhugwant, C., Bielli, S., Boissier, P., Boudoire, G., Bourriane, T., Brunet, C., Burnet, F., Cammas, J.-P., Gabarrot, F., Galle, B., Giudice, G., Guadagno, C., Jeamblu, F., Kowalski, P., Leclair de Bellevue, J., Marquestaut, N., Mékies, D., Metzger, J.-M., Pianezze, J., Portafaix, T., Sciare, J., Tournigand, A., and Villeneuve, N.: First results of the Piton de la Fournaise STRAP 2015 experiment: multidisciplinary tracking of a volcanic gas and aerosol plume, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 5355–5378, <https://doi.org/10.5194/acp-17-5355-2017>, 2017.
- Vakkari, V., Laakso, H., Kulmala, M., Laaksonen, A., Mabaso, D., Molefe, M., Kgabi, N., and Laakso, L.: New particle formation events in semi-clean South African savannah, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3333–3346, <https://doi.org/10.5194/acp-11-3333-2011>, 2011.
- Venzac, H., Sellegri, K., Laj, P., Villani, P., Bonasoni, P., Marinoni, A., Cristofanelli, P., Calzolari, F., Fuzzi, S., Decesari, S., Facchini, M. C., Vuillermoz, E., and Verza, P. G.: High frequency new particle formation in the Himalayas, *P. Natl. Acad. Sci.*, 105, 15666–15671, 2008.
- Wiedensohler, A., Birmili, W., Nowak, A., Sonntag, A., Weinhold, K., Merkel, M., Wehner, B., Tuch, T., Pfeifer, S., Fiebig, M., Fjåraa, A. M., Asmi, E., Sellegri, K., Depuy, R., Venzac, H., Villani, P., Laj, P., Aalto, P., Ogren, J. A., Swietlicki, E., Williams, P., Roldin, P., Quincey, P., Hüglin, C., Fierz-Schmidhauser, R., Gysel, M., Weingartner, E., Riccobono, F., Santos, S., Grünig, C., Faloon, K., Beddows, D., Harrison, R., Monahan, C., Jennings, S. G., O’Dowd, C. D., Marinoni, A., Horn, H.-G., Keck, L., Jiang, J., Scheckman, J., McMurry, P. H., Deng, Z., Zhao, C. S., Moerman, M., Henzing, B., de Leeuw, G., Löschau, G., and Bastian, S.: Mobility particle size spectrometers: harmonization of technical standards and data structure to facilitate high quality long-term observations of atmospheric particle number size distributions, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 657–685, <https://doi.org/10.5194/amt-5-657-2012>, 2012.
- Yli-Juuti, T., Nieminen, T., Hirsikko, A., Aalto, P. P., Asmi, E., Hörrak, U., Manninen, H. E., Patokoski, J., Dal Maso, M., Petäjä, T., Rinne, J., Kulmala, M., and Riipinen, I.: Growth rates of nucleation mode particles in Hyytiälä during 2003–2009: variation with particle size, season, data analysis method and ambient conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 12865–12886, <https://doi.org/10.5194/acp-11-12865-2011>, 2011.
- Yu, F., Wang, Z., Luo, G., and Turco, R.: Ion-mediated nucleation as an important global source of tropospheric aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2537–2554, <https://doi.org/10.5194/acp-8-2537-2008>, 2008.
- Yu, F., Luo, G., Nadykto, A. B., and Herb, J.: Impact of temperature dependence on the possible contribution of organics to new particle formation in the atmosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 4997–5005, <https://doi.org/10.5194/acp-17-4997-2017>, 2017.

3.3 Formation de nouvelles particules au sein du panache volcanique actif du Piton de La Fournaise : caractéristiques spécifiques issues d'une base de données constituée d'une trentaine de jours d'éruption (Article).

3.3.1 Description de l'article

Cet article remplit les objectifs 3, 4 et 5 fixés précédemment. Ainsi, il reporte les résultats de l'analyse de la fréquence et de l'intensité des événements de formation de nouvelles particules au sein du panache volcanique du Piton de la Fournaise. L'étude se base une nouvelle fois sur les données de la campagne STRAP et plus particulièrement sur les mesures effectuées à la station du Maïdo. S'agissant du même point d'observation que pour l'étude précédente, nous avons pu effectuer des comparaisons dans le but d'en extraire les caractéristiques de la FNP propres aux panaches volcaniques. Par ailleurs, les calculs réalisés sont les mêmes que pour l'analyse précédente (GR_{12-19} , J_{12} , J_2 et CS). Mes contributions pour cet article sont celles de l'analyse, des calculs et de la réalisation des figures. Mon travail a généré les résultats sur la fréquence de FNP (Sect 3.1.1), la formation de particule et les taux de grossissements (Sect 3.1.3), les effets de condensation sink (Sect 3.2.1) et le rôle de l'acide sulfurique (Sect 3.2.2). Les tendances qui en ont été extraites ont été affinées et précisées par Clémence Rose du LaMP, qui les a ensuite valorisées.

Vis à vis de la première étude, le principe de détection du panache volcanique au Maïdo a été amélioré. En effet, à la place d'inclure le critère de rayonnement, nous avons appliqué un filtre sur le timing de la nucléation. Ainsi, nous n'avons gardé que les valeurs de SO_2 comprises entre 06 et 11 LT (UTC +4), période qui correspond aux heures habituelles de nucléation au site. Avec cette nouvelle méthode, 38 jours de panaches ont été identifiés au lieu de 47 et ces jours avaient tous été sélectionnés dans la précédente analyse. L'écart vient surtout de la différence de fenêtre de temps choisie dans chaque analyse (les heures d'ensoleillement pour [Foucart et al. \(2018\)](#) contre les heures de nucléation pour [Rose et al. \(2019\)](#)). De plus, une catégorie spéciale appelée « strong plume days » a été ajoutée. Ces jours correspondent à des jours de panache au Maïdo pour lesquels 1) les conditions de panache sont présentes entre 06 et 11 LT, 2) la médiane des moyennes horaires de SO_2 est supérieure à 5 ppb. Cette concentration correspond à celle reportées pour les mégapoles polluées. Au total 14 jours appartiennent à cette catégorie. Sur les mois concernés par

les éruptions (mai, août, septembre et octobre), des événements de formation de nouvelles particules ont été observés pour 86 % des jours de panache au Maïdo. Dans la catégorie « strong plume days » 12 jours sur les 14 ont été classés comme événement. Contrairement aux jours marqués par l'absence du panache pour lesquels le processus de nucléation se déclenche généralement lorsque la dynamique locale se met en place (soit environ une heure après le levé du soleil), la nucléation se déclenche très peu de temps après le levé du soleil. Ceci est dû à la présence anticipée du précurseur gazeux SO_2 dans la zone, avant même que la dynamique convective se mette en place. A l'exception du mois de mai, les taux de grossissement estimés pour les jours de panache sont limités et leurs valeurs sont inférieures à celles des jours marqués par l'absence du panache. A l'inverse, et à l'exception du mois de septembre, les taux de formation de nouvelles particules de 12 et 2 nm (J_{12} et J_2) sont en moyenne plus élevés pour les jours de panache. Ces observations suggèrent qu'en dépit d'un effet limitant sur les taux de grossissements, les conditions de panache affectent la formation de nouvelle particule autant en terme de fréquence que d'intensité. L'analyse des spectres de distribution en taille de particules d'aérosols jusqu'à 600 nm et avant les heures de nucléation nous a donné l'opportunité unique de comparer la concentration moyenne, le rayon médian et la dispersion des modes d'aérosols en dehors et au sein du panache. Quatre modes ont été identifiés à savoir le mode de nucléation, le mode Aitken, le premier mode d'accumulation et le second mode d'accumulation. La concentration en nombre d'aérosols dans les deux modes d'accumulation est plus importante lors des jours de panache. L'hypothèse avancée est que ces particules se sont formées via des processus hétérogènes directement à l'événement. Cette hypothèse avait déjà été avancée par des études antérieures. Basé sur ces distributions nous avons déterminé la contribution des aérosols primaires et secondaires à chaque mode. Nous avons ainsi estimé que 4% de la population totale des aérosols dans le panache volcanique au Maïdo sont des primaires. Ces particules représentent alors 42 % et 14 % des modes 1 et 2 d'accumulation. Les modes de nucléation et d'Aitken observés sont majoritairement constitués de particules secondaires (100 % et 97 %). Dans une étape suivante, une attention particulière est accordée à la concentration des particules de diamètre supérieur à 50 nm (N_{50}), utilisées comme approximation de la population potentielle de CCN. La contribution des particules secondaires à l'augmentation de N_{50} est plus fréquente dans les conditions de panache, et l'ampleur de l'augmentation était également plus importante les jours de panache que les autres jours. Enfin, afin d'évaluer davantage l'effet des conditions du panache volcanique sur l'occurrence de la FNP, nous avons analysé les variations du puits de condensation (CS) et de la concentration en H_2SO_4 qui jouent un rôle clé dans ce processus. Au cours des mois étudiés, on observe des concentrations plus élevées de CS (calculées avant les

heures de nucléation) dans les conditions de panache qui coïncident avec des rapports de mélange élevés de SO_2 . Celles-ci compensent le taux de perte accru de vapeurs et favorise l'apparition de la NPF, ce qui suggère également un rôle clé de l'acide sulfurique dans le processus. Cette dernière hypothèse est validée par la corrélation entre le taux de formation des particules de 2 nm (J_2) et la H_2SO_4 . Ce dernier résultat est d'un grand intérêt puisqu'il démontre qu'en l'absence de mesure directe de la concentration de H_2SO_4 et de particules inférieures à 2 nm, les estimations de J_2 peuvent être obtenues uniquement à partir des concentration en SO_2 .

3.3.2 Article



New particle formation in the active volcanic plume of the Piton de la Fournaise: specific features from a long-term dataset

Clémence Rose¹, Brice Foucart², David Picard¹, Aurélie Colomb¹, Jean-Marc Metzger³, Pierre Tulet², Karine Sellegri¹

5 ¹Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP-UMR 6016, CNRS, Université Clermont Auvergne), 63178, Aubière, France.

²Laboratoire de l'Atmosphère et des Cyclones (LACy-UMR 8015, CNRS, Université de La Réunion, Météo France), 97744 Saint Denis de La Réunion, France.

³Observatoire des Sciences de l'Univers de La Réunion, UMS 3365 (CNRS, Université de La Réunion), 97744, Saint Denis de La Réunion, France.

10 *Correspondence to:* Clémence Rose (c.rose@opgc.univ-bpclermont.fr) and Karine Sellegri (k.sellegri@opgc.univ-bpclermont.fr)

Abstract

New particle formation (NPF) is a key atmospheric process which may be responsible for a major fraction of the total aerosol number burden at the global scale, including in particular cloud condensation nuclei (CCN). NPF has been observed in various environments around the world, but some specific conditions, such as those encountered in volcanic plumes, remain poorly documented in the literature. Yet, understanding such natural processes is essential to better define preindustrial conditions in climate model simulations, as those form the baseline to calculate the radiative forcing caused by anthropogenic emissions. Here we report observations of NPF performed at the high-altitude observatory of Maïdo (2165 m a.s.l., La Réunion Island) between 1st January and 31st December 2015. During this time period, 3 effusive eruptions of the Piton de la Fournaise, located ~ 39 km away from the station, were observed and documented, resulting in 36 days of measurement in volcanic plume conditions to be compared with 250 “non-plume days”. This dataset is, to our knowledge, the largest ever reported for the investigation of NPF in tropospheric volcanic plume conditions, and allowed for the first time a statistical approach to characterize the process and also assess its relevance with respect to non-plume conditions. NPF was observed on 86% of the plume days vs 71% of the non-plume days during the 4 months when the eruptions occurred. The events were on average detected earlier on plume days, most likely benefiting from larger amounts of precursors available at the site prior to nucleation hours compared to non-plume days, during which condensable species were in contrast transported from lower altitude by the mean of convective processes. Surprisingly, the overall effect of the plume conditions on the particle growth rate was limited. However, with the exception of September, particle formation rates were significantly higher on plume days. The signature of the volcanic plume on the aerosol spectra up to $d_p = 600$ nm was further investigated based on the analysis and fitting of the particle size distributions recorded in the different conditions. The spectra recorded prior to nucleation hours, in absence of freshly formed particles, featured a significant contribution of particles likely formed *via* heterogeneous processes at the vent of the volcano (and assimilated to volcanic primary particles) to the concentrations of the 2 accumulation modes on plume days. Later on in the morning, the concentrations of the nucleation and Aitken modes showed important variations on plume



days compared to event days outside of plume conditions. The spectra recorded on event days, in and off-plume conditions, were further used to provide an average size distribution of the particles of volcanic origin, which clearly highlighted the dominant contribution of secondary over primary particles (96%) to the total concentration measured on NPF event days within volcanic plume. In a next step, particular attention was paid to the concentration of particles with $d_p > 50$ nm (N_{50}), used as a proxy for potential CCN population. The contribution of secondary particles to the increase of N_{50} was the most frequent in plume conditions, and the magnitude of the increase was also more important on plume days compared to non-plume days. Last, in order to further evaluate the effect of volcanic plume conditions on the occurrence of NPF, we analysed the variations of the condensation sink (CS) and $[H_2SO_4]$, previously reported to play a key role in the process. Over the investigated months, higher CS (calculated prior to nucleation hours) were observed in plume conditions, and coincided with high SO_2 mixing ratios. Those most likely compensated for the strengthened loss rate of the vapour and favoured the occurrence of NPF, suggesting at the same time a key role of H_2SO_4 in the process. This last hypothesis was further supported by the correlation between the formation rate of 2 nm particles (J_2) and $[H_2SO_4]$, and by the fair approximation of J_2 that was obtained by the mean of a recent parameterisation of the binary nucleation of $H_2SO_4 - H_2O$. This last result was of high interest as it also demonstrated that in absence of direct measurement of $[H_2SO_4]$ and sub-2nm particles concentration, estimates of J_2 could be obtained from the knowledge of SO_2 mixing ratios only.

1 Introduction

Aerosol particles are a complex component of the atmospheric system which affects both air quality and climate. They have been the focus of a growing number of studies during the last decades, but our knowledge of their sources, properties, including their ability to interact with other atmospheric components and associated effects on the Earth's climate system, remains nonetheless incomplete. In specific, while particles are known to affect the formation of clouds, and in turn their properties (Albrecht, 1989; Rosenfeld et al., 2014), the radiative forcing associated to these effects (usually referred to as "indirect effect") still has a large uncertainty (Myhre et al., 2013). Better understanding and quantification of this indirect effect requires, in particular, more accurate information on secondary aerosol particle sources, and in turn on new particle formation (NPF). Indeed, measurements conducted in various environments suggest that NPF might be an important source of cloud condensation nuclei (CCN) (e.g. Kerminen et al., 2012; Rose et al., 2017), which is further supported by model investigations (Merikanto et al., 2009; Makkonen et al., 2012; Gordon et al., 2017). However, despite significant improvement of instrumental techniques for the characterisation of the newly formed particles and their precursors (Junninen et al., 2010; Vanhanen et al., 2011; Jokinen et al., 2012), model predictions are still affected by our limited understanding of NPF. In addition, the scarcity of observations makes it all the more uncertain in hard-to-reach environments, or in specific conditions, such as those encountered in volcanic plumes.

Volcanic eruptions are one of the most important natural sources of some specific gases and aerosol particles in the atmosphere. A variety of gaseous species have been identified in volcanic plumes, among which halogens (Aiuppa et al., 2009; Mather,



2015) and sulfur dioxide (SO₂), which can be further oxidized to sulfuric acid (H₂SO₄). SO₂ is released in significant amount, in particular during eruptive periods but also from passive degassing (Andres and Kasgnoc, 1998; Robock, 2000; Tulet et al., 2017), and it was reported that all together, volcanoes contribute significantly to the global sulfur budget, which is otherwise dominated by anthropogenic sources (Penner et al., 2001 and references therein; Seinfeld and Pandis, 2006). Volcanic aerosols are injected in the atmosphere both as primary or secondary particles. The former are fragments of ash which, despite their relatively large sizes (up to few microns) (Robock, 2000), can be transported over long distances in the atmosphere (Hervo et al., 2012), while the latter result from gas to particle conversion processes, including NPF.

The occurrence of NPF in volcanic plume conditions was suspected in several earlier studies (e.g. Deshler et al., 1992; Robock, 2000; Mauldin et al., 2003), but the first dedicated study was conducted by Boulon et al. (2011), during the eruption of the Eyjafjallajökull which happened in spring 2010. Indeed, using measurements performed at the high-altitude station of puy de Dôme (1465 m a.s.l., France), they linked the occurrence of NPF to unusually high levels of H₂SO₄ corresponding to model predictions of the Eyjafjallajökull plume transport to puy de Dôme, and highlighted a remarkably elevated particle formation rate in these conditions. While H₂SO₄ concentrations were derived from a proxy in this last study, Sahyoun et al. (in prep.) recently reported new evidence and quantification of the NPF process in the passive plumes of Etna and Stromboli, and supported the key role of H₂SO₄ using direct measurement performed with a state-of-the-art mass spectrometer onboard the French research aircraft ATR-42. The rarity of studies dedicated to the observation of NPF in volcanic plume conditions is illustrated by the absence of any related topic in the recent review by Kerminen et al. (2018), despite the need for understanding such natural processes. Indeed, those might have dominated NPF and CCN formation in the pristine preindustrial era, when anthropogenic emissions were much lower. Our incomplete knowledge of the preindustrial conditions is responsible for a significant fraction of the uncertainty on the impact of aerosols on climate, since these conditions form the baseline to calculate the radiative forcing caused by anthropogenic emissions in climate model simulations (Carslaw et al, 2013; Gordon et al, 2016, 2017). In specific, substantial uncertainties in the pre-industrial baseline cloud radiative state related to the activity of continuously degassing volcanoes were reported by Schmidt et al. (2012).

Despite providing new and highly valuable information, the studies by Boulon et al. (2011) and Sahyoun et al. (in prep.) however had some limitations. Indeed, they were both based on short datasets, which did not allow for any statistical approach to evaluate the relevance of the process nor proper comparison with the occurrence of NPF outside of plume conditions. Also, airborne measurements conducted in the close vicinity of Etna and Stromboli allowed Sahyoun et al. (in prep.) to investigate the presence of the newly formed particles soon after the emission of their precursors from the vent of the volcanoes up to few tens of kilometres. They were however unfortunately not able to document properly the evolution of the particle size distribution along the volcanic plumes, but analysed instead the particle concentration in relatively broad size ranges (2.5 – 10 nm, 10 – 250 nm). In addition, as mentioned earlier, this study was focussed on passive plumes, i.e. in the presence of a limited concurrent emission of primary particles by the volcanoes. Conducting similar investigation of active volcanic plumes is by the way more difficult due to the unexpected aspect of active eruptions. Taking the advantage of ground-based measurements and broader instrumental setup, Boulon et al. (2011) were in contrast able to study the time variation of the particle size



distribution between 2 nm and 20 μm , and, in turn, to evaluate the strength of the reported NPF events in terms of particle formation and growth rates. Measurements were however conducted after the active volcanic plume of Eyjafjallajökull had travelled several thousands of kilometres, and most likely underwent significant modifications due to the occurrence of chemical processes and dilution during transport.

5 In this context, the objectives of the present work were to provide new observations of NPF in an active volcanic plume with detailed analysis of the event characteristics, including the capacity of the newly formed particles to reach CCN sizes, and to assess the relevance of the process with respect to non-plume conditions. For that purpose, we used measurements of the particle number size distribution and SO_2 mixing ratios conducted at the Maïdo observatory (2165 m a.s.l., La Réunion island, Baray et al., 2013) between January 1st and December 31st 2015. During this period, 3 eruptions of the Piton de la Fournaise, 10 which is located in the south-eastern sector of the island (see Fig. 1.a from Tulet et al., 2017), were observed and documented, resulting in 36 days of measurement in plume conditions that could be compared with 250 “non-plume days”. This dataset is, to our knowledge, the largest ever reported for the investigation of NPF in volcanic plume conditions.

2. Measurements and methods

2.1 Measurements

15 Measurements were performed at the Maïdo observatory located on La Réunion Island, in the Indian Ocean (21.080° S, 55.383° E) between January 1st and December 31st 2015. This high-altitude station (2165 m a.s.l.) is surrounded by lush tropical vegetation on the east side (natural amphitheatre of Mafate) and highland tamarin forest on the west side, which dominates the coast where the nearest urban areas of Saint Paul and Le Port are located (105 000 and 40 000 inhabitants, 13 and 15 km away from the station, respectively). The observatory was built in 2012, and since then it has been progressively equipped with a 20 growing instrumental setup dedicated to the monitoring of the upper troposphere and the lower stratosphere, including both in-situ and remote sensing techniques. Measurements conducted at Maïdo are of great interest since the observatory is one of the very few multi-instrumented stations in the tropics, and more particularly in the Southern hemisphere. Evidence of this is the involvement of the station in several international networks such as NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) and ACTRIS (Aerosol Cloud and Trace gases Research Infrastructure), and in the GAW (Global 25 Atmospheric Watch) regional network, which all ensure the quality of the data collected at this site. In addition, the proximity of the Piton de la Fournaise, located in the south-eastern region of the island ~ 39 km away from Maïdo, gives a strategic position to the station for the particular investigation of volcanic plume conditions, which are in the scope of the present work. More detailed information about the facility can be found in Baray et al. (2013) and Foucart et al. (2018), including a description of the large and local scale atmospheric dynamics which affect the observations performed at the site. An overview 30 of the monitoring of the volcanic plume performed at Maïdo during the eruptions of the Piton de la Fournaise observed in 2015 is in addition available in Tulet et al. (2017).



The instrumental setup used in the present work was previously described in the companion study by Foucart et al. (2018). The aerosol size distribution between 10 and 600 nm was measured with a custom-built Differential Mobility Particle Sizer (DMPS), with a time resolution of 5 min. Particles are first charged to equilibrium using a Ni-63 bipolar charger, after which they enter the DMPS, which includes a TSI-type Differential Mobility Analyzer (DMA) operating in a closed loop and a
5 Condensation Particle Counter model TSI 3010. The instrument was operated behind a Whole Air Inlet (higher size cut-off of 25 μm for an average wind speed of 4 m s^{-1}), and measurement protocols were defined with respect to the ACTRIS recommendations regarding both the flow rates and RH (Wiedensohler et al., 2012). The particle size distributions measured with the DMPS were used to detect the occurrence of NPF and to calculate the event characteristics, such as the particle formation and growth rates (see Sect. 2.2), and to further evaluate the potential of the newly formed particles to reach CCN
10 relevant sizes. DMPS data was also used to calculate the condensation sink (CS), which describes the loss rate of gaseous precursors on pre-existing particles (Kulmala et al., 2012). In addition to DMPS, an Air Ion Spectrometer (Airel, Estonia, Mirme et al., 2007) was operated at Maïdo between May and October 2015. The AIS includes two DMA which allow simultaneous detection of negative and positive ions and charged particles in the mobility range 0.0013-3.2 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, corresponding to mobility diameter 0.8-42 nm in NTP-conditions (Mäkelä et al., 1996). Each analyser is working with a flow
15 rate of 90 L min^{-1} (sample flow rate of 30 L min^{-1} and sheath flow rate of 60 L min^{-1}) in order to reduce diffusion losses in the instrument, and measurements were conducted through an individual short inlet (30 cm) to further limit the loss of ions in the sampling line. AIS data was collected with a time resolution of 5 min and was analysed in the present work to get further insight into the timing of the early stages of the NPF process.

SO_2 mixing ratios used to monitor the occurrence of volcanic plume conditions at Maïdo were measured with a UV
20 fluorescence analyser (Thermo Environmental Instrument TEI 43) operated by ATMO-Réunion (formerly referred to as ORA, Observatoire Réunionnais de l'Air), with a time resolution of 15 min. The detection limit of the instrument was about 0.5 ppb, which is above the usual SO_2 mixing ratios encountered at Maïdo outside of the eruptive periods of the Piton de la Fournaise (see Fig. A1 in Foucart et al. 2018).

Finally, meteorological parameters recorded with a time resolution of 3 s were used as ancillary data. Global radiation was
25 measured with a Sunshine Pyranometer (SPN1, Delta-T Dvices Ltd., resolution 0.6 W m^{-2}), and other variables of interest including temperature, wind speed and direction and relative humidity (RH) were recorded using a Vaisala Weather Transmitter WXT510.

An overview of the data availability for all abovementioned instruments between January 1st and December 31st 2015 is provided in Foucart et al. (2018, Fig. 2).

30 2.2 Particle formation and growth rates

As previously reported in Foucart et al. (2018), the formation rate of 12 nm particles (J_{12}) expressed in $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ was calculated based on DMPS data following Kulmala et al. (2012):



$$J_{12} = \frac{dN_{12-19}}{dt} + CoagS_{12} \times N_{12-19} + \frac{GR_{12-19}}{7 \text{ nm}} \times N_{12-19} \quad (1)$$

where N_{12-19} (cm^{-3}) is the number concentration of particles in the diameter range 12-19 nm, $CoagS_{12}$ (s^{-1}) represents the coagulation sink of 12 nm particles on larger particles and GR_{12-19} (nm h^{-1}) is the particle growth rate between 12 and 19 nm. The second and third terms on the right-hand side of Eq. (1) thus represent the loss rate of particles in the range 12-19 nm due to coagulation on pre-existing larger particles and condensational growth outside of the size range, respectively. Together with the production term J_{12} , these loss terms determine the time evolution of the particle concentration in the range 12-19 nm, denoted as $\frac{dN_{12-19}}{dt}$. GR_{12-19} was estimated from DMPS data based on the “Maximum method” introduced by Hirsikko et al. (2005). Briefly, the times t_m when the maximum concentration successively reached each of the DMPS size bins between 12 and 19 nm were first determined by fitting a normal distribution to the concentration time series of each bin. GR_{12-19} was then obtained by fitting a linear least square fit through the t_m values previously identified.

In order to get further insight into the early stages of the NPF process, and in absence of direct measurement of sub-3 nm particles, J_{12} and GR_{12-19} were used to derive the formation rate of 2 nm particles (J_2) following the equation from Lehtinen et al. (2007):

$$J_2 = \frac{J_{12}}{\exp\left(-\gamma \times 2 \text{ nm} \times \frac{CoagS_2}{GR_{12-19}}\right)} \quad (2)$$

where,

$$\gamma = \frac{1}{m+1} \left[\left(\frac{12 \text{ nm}}{2 \text{ nm}} \right)^{m+1} - 1 \right] \quad (3)$$

and,

$$m = \frac{\log(CoagS_{12}) - \log(CoagS_2)}{\log(12 \text{ nm}) - \log(2 \text{ nm})} \quad (4)$$

In Eq. (2) and (4), $CoagS_2$ represents the coagulation sink of 2 nm particles on larger particles.

2.3 Detection of the volcanic plume

Four eruptions of the Piton de la Fournaise were observed in 2015: the first in February, the second in May, the third at the very beginning of August, and, the last, from the end of August to late October. More details about the exact dates and characteristics of the eruptions can be found in Tulet et al. (2017). The Maïdo was considered to be in volcanic plume conditions when at least one of the hourly averages of the SO_2 mixing ratio measured between 06:00 and 11:00 LT (UTC +4) was ≥ 1 ppb, which corresponds to the 97th percentile of SO_2 mixing ratio on non-eruptive days. The relatively low SO_2 mixing ratios observed outside of the eruptive periods reflect the low pollution levels characteristic of this insular station, located at high altitude in a region rarely subject to significant influence of pollution from continental origin. The specific time period



between 06:00 and 11:00 LT was chosen because it includes the usual nucleation hours at the site (see Sect. 3.1.2 and Foucart et al., 2018), as the main purpose of the present work is to evaluate the effect of volcanic plume conditions on NPF. This last criterion slightly differs from that introduced earlier by Foucart et al. (2018), who did not restrict the plume detection to morning hours, but focussed instead on daytime values, i.e. when global radiation $> 50 \text{ W m}^{-2}$. Also, in order to avoid any misclassification of the days, all data between 4th and 17th of February were excluded from the analysis, since the lack of SO₂ measurement prevented from a proper identification of the plume conditions at Maïdo during this eruptive period. Consequently, only the last three eruptions of the year 2015, which occurred in May and over the period August-October, are discussed in the present work.

In total, 38 days were classified as “plume days” following the abovementioned criteria, among which 2 were excluded from further analysis due to DMPS malfunctioning. All these 36 days were previously classified as plume days by Foucart et al. (2018), who identified 45 plume days in total. The difference in the classifications arises from the different time windows investigated in the two studies, i.e. morning nucleation hours (this study) vs daytime (Foucart et al., 2018). In fact, plume conditions were detected after 11:00 LT on the 8 additional plume days reported by Foucart et al. (2018). The majority of the 36 plume days (29/36) were identified during the longest of the eruptions of the Piton de la Fournaise observed in 2015, which occurred between end of August and late October. Six of the remaining plume days were detected in May, and the last day was identified during the very short eruption observed in late July – early August.

In addition to the abovementioned classification, we further analysed the characteristics of the plume days in terms of 1) the duration of the plume conditions detected at Maïdo (from 1 to 5 hours between 06:00 and 11:00 LT) and 2) the level of the hourly average SO₂ mixing ratios measured during the same time period. The plume was detected during the 5 hours of the time window of interest on 20 of the 36 days, and during 4 and 3 hours on 5 and 4 days, respectively. More sporadic appearance of plume conditions during 1 or 2 hours were only observed on 7 days, indicating that 80% of the plume days were characterized by plume conditions lasting during at least 3 hours between 06:00 and 11:00 LT. Concerning the SO₂ levels, they varied significantly from day to day. As an indicator of the “strength” of the plume, we calculated for each plume day the median of the SO₂ hourly averages ≥ 1 ppb identified between 06:00 and 11:00 LT. For 12 of the 36 plume days, the median SO₂ level was found between 1 and 2 ppb, and 18 days showed median level relatively homogeneously distributed in the range between 2 and 14 ppb. Higher median SO₂ mixing ratios were observed on the remaining days, up to 249 ppb on the 20th of May. Based on this analysis, and in order to evaluate more specifically the effect of “strong” plume conditions on NPF (regarding both the duration of the plume conditions and the magnitude of the SO₂ levels), we further defined a sub-class of plume days, hereafter referred to as “strong plume days”. The strong plume days were defined as plume days for which 1) the plume conditions lasted from 06:00 to 11:00 LT, with 2) the median of the SO₂ hourly averages ≥ 5 ppb. In total, 14 days were classified as strong plume days based on these criteria. Note that these days were included in the statistics reported for plume days in the next sections, and were in addition highlighted separately. The threshold of 5 ppb was chosen as it led to a fair compromise between the number of days to be classified as strong plume days, which we wanted to keep significant for the



relevance of our analysis, and a mixing ratio of SO₂ significantly higher than that measured during non-eruptive periods. For comparison, 5 ppb corresponds to intermediate mixing ratios reported for polluted megacities (Mallik et al., 2014).

2.4 Sulfuric acid concentration in the gas phase

In the absence of direct measurements, we used a proxy to estimate the concentration of gaseous sulfuric acid. To our knowledge, there is no specific proxy dedicated to the rather unusual volcanic plume conditions, so we considered instead the expressions from Petäjä et al. (2009) and Mikkonen et al. (2011), which have already been widely used in nucleation studies. The two proxies have the common feature to consider the oxidation of SO₂ by OH as the only source of H₂SO₄, and do not include the contribution of other oxidants possibly emitted together with SO₂ in the volcanic plume, and possibly prone to contribute to H₂SO₄ production, as discussed earlier by Berresheim et al. (2014) for the coastal atmosphere. The two proxies however differ in their construction, as Petäjä et al. (2009) used data collected solely in the boreal forest, while Mikkonen et al. (2011) used measurements from different locations, including the urban area of Atlanta, where, to a certain extent, SO₂ mixing ratios are resembling those measured at Maïdo in plume conditions. Besides the variety of measurement conditions, the expression from Mikkonen et al. (2011) also considers more parameters, including the temperature dependant reaction rate between SO₂ and OH as well as the relative humidity, which can fluctuate a lot and reach high values at mountain sites such as Maïdo. Given the above, the proxy developed by Mikkonen et al. (2011) was finally used in the present work.

3. Results

3.1 NPF analysis in the volcanic plume

3.1.1 Frequency of occurrence

As mentioned in Section 2.3, 36 plume days were identified at Maïdo as a consequence of the 3 eruptions of the Piton de la Fournaise which could be documented in 2015. Besides the plume days, 250 days with no influence of the volcanic plume were identified and included in the analysis (days with plume conditions detected in the afternoon were excluded, 8 days in total, see Sect. 2.3 for more details); these days will be hereafter referred to as “non-plume days”. Figure 1 shows the monthly NPF frequency separately for plume and non-plume days, with a specific focus on May, August, September and October 2015, when the eruptions were observed. Note that statistics for non-plume days were previously reported for all months in 2015 by Foucart et al. (2018). Our results suggest that volcanic plume conditions favour the occurrence of NPF at Maïdo since all the plume days were classified as NPF event days with the exception of 5 days classified as undefined in September, leading to higher NPF frequencies in plume conditions compared to non-plume days over the months highlighted on Fig. 1 (86% vs 71%). Focussing on the strong plume days, 12 were classified as event days and the remaining two days were classified as undefined. At the annual scale, i.e. when including all months in the calculation, the NPF frequency was raised from the already remarkably high value of 66.8% when excluding the plume days to 69.2% when considering both plume and non-plume days.



Such values are among the highest in the literature, similar to those previously reported for the high-altitude station of Chacaltaya (5240 m a.s.l., Bolivia) (64%, Rose et al., 2015) and the South African savannah (69%, Vakkari et al., 2011), slightly lower compared to that reported for the South African plateau, where NPF events are observed on 86% of the days (Hirsikko et al., 2012).

5 In addition, a quick analysis was also performed on the 8 days for which the volcanic plume was detected after the morning hours during which nucleation is usually initiated (see Section 3.1.2 for more details about the timing of NPF). With the exception of one day classified as undefined in October, all other days were classified as NPF event days, but there was no clear evidence of an effect of the “late” plume conditions on the ongoing events, triggered earlier during the day. High SO₂ mixing ratios (up to 78 ppb) associated to plume conditions were also measured during the night, but they were not
10 accompanied by any obvious particle formation nor growth process at Maïdo, supporting a determinant role of photochemistry in these secondary particle formation processes.

3.1.2 Timing of the events

As a first investigation of the specificities of NPF in plume conditions, we performed a simple analysis of the starting time of the NPF events on plume and non-plume days. The starting time of an event was defined by a visual inspection as the time
15 when the 1.5-2.5 nm ions concentration measured with the AIS significantly increased. Only the events simultaneously detected with the AIS and the DMPS were included in this analysis, and the dataset was not limited to May-August-September-October, but included instead all available AIS data between mid-May and end of October. In total, 37 events observed on non-plume days and 14 events detected in plume conditions were documented.

The median starting time of NPF in non-plume conditions was found at 08:32 LT [25th percentile: 08:14 LT; 75th percentile: 09:06 LT]. Earlier rising time of the cluster concentration was observed on plume days, around 07:48 LT [07:21 LT; 08:24 LT]. In addition, we also calculated the median time laps between sunrise and beginning of NPF, since the starting time of NPF was most likely affected by the change in sunrise time over the course of the investigated period. Median time laps between sunrise and rising time of the cluster concentration was 2h10 [1h49 ; 2h26] on non-plume days, with a minimum of 35 min observed on October 28th, and was about half an hour shorter in plume conditions, being 1h32 [1h03 ; 2h00], with a
25 minimum of 29 min obtained on August 28th. These observations suggest that on plume days, when precursors related to volcanic plume conditions were available prior to sunrise in a sufficient amount, photochemistry was the limiting factor for NPF to be triggered. In contrast, on non-plume days, NPF was certainly limited by the availability of condensable species, which were most likely transported from lower altitude by the mean of convective processes taking place after sunrise. Further discussion on the precursors involved in the process is reported in Sec. 3.2.2.

30 3.1.3 Particle formation and growth rates

Figure 2 shows the formation rate of 2 and 12 nm particles (J_2 and J_{12} , respectively), as well as the particle growth rate between 12 and 19 nm (GR_{12-19}). Note that statistics reported for plume days do include data from the strong plume days, which are



in addition highlighted separately. Besides the high values observed on some of the strong plume days, which exceed those measured on regular plume days, GR_{12-19} showed an important variability, and with the exception of May, the monthly medians of GR_{12-19} were higher on non-plume days compared to plume days (Fig. 2.a). The overall effect of the plume conditions on the particle growth thus appeared to be limited. However, assessing the real effect of these specific conditions on the particle growth is challenging. Indeed, as previously highlighted in the companion study by Foucart et al. (2018), the particle growth rates calculated from high altitude stations such as Maïdo are “apparent” due to the complex atmospheric dynamics around these sites, and may in particular be overestimated due to the concurrent transport of growing particles to the site.

In contrast, the effect of plume conditions was more pronounced on the particle formation rates, both for J_2 and J_{12} (Fig. 2.b and c). Indeed, with the exception of September, when comparable median values were found on plume and non-plume days, the particle formation rates were on average increased on plume days, with the most important difference observed in May, when median J_2 and J_{12} were increased by a factor of ~17 and 7.5, respectively, in plume conditions. However, most of the values obtained on strong plume days were similar to those measured during regular plume days of the same month.

These observations suggest that, despite a limited effect on particle growth, plume conditions do affect NPF, both in terms of frequency of occurrence and particle formation rate. Influence of the volcanic plume on larger particles, including CCN relevant sizes, is further investigated in Sect. 3.3., while the next section is focussed on the analysis of key atmospheric components previously reported to influence NPF.

3.2 Effect of key atmospheric components on the NPF process

3.2.1 Condensation sink

As recalled in Sect. 2.1, the condensation sink represents the loss rate of precursor vapours on pre-existing larger particles, and is thus expected to affect directly the amount of precursors available for NPF. In order to further investigate the effect of this parameter on the occurrence of NPF and avoid any interference with the CS increase caused by the newly formed particles themselves, we focus here on the CS observed prior to usual nucleation hours, between 05:00 and 07:00 LT.

Figure 3.a. shows the monthly median of the CS calculated over the abovementioned time period, separately for plume, strong plume and non-plume days, event and non-event days. Note that strong plume days were included in the statistics reported for plume days, and were also highlighted separately. The comparison of non-plume NPF event and non-event days did not highlight any clear tendency over the months of interest for this study. Indeed, comparable median CS were observed in August regardless the occurrence of NPF later during the day, higher values were in contrast obtained on non-event days in May, while the opposite was observed in September and October, most likely related to biomass burning activity in South Africa and Madagascar during austral spring (Clain et al., 2009; Dufлот et al., 2010; Vigouroux et al., 2012). The overall number of non-event days included in the statistics was however limited, and using comparable time window Foucart et al. (2018) reported that CS was on average higher on NPF event days compared to non-event days when including all the data from 2015. These



contrasting results are representative of the observations from high altitude observatories at a larger scale, where both the location of the sites, their topography and the fast changing conditions related to complex atmospheric dynamics are likely to influence the effect of the CS on the occurrence of NPF. Indeed, Boulon et al. (2010) and Rose et al. (2015) reported that CS was on average positively correlated with the occurrence of NPF at Jungfrauoch (3580 m a.s.l., Switzerland) and Chacaltaya, respectively. These observations suggest that the availability of the precursors was often limiting the process at these sites, which seemed to be fed with vapours transported together with pre-existing particles contributing to the CS. In contrast, the CS was observed to be on average lower on NPF event days compared to non-event days at puy de Dôme (1465 m a.s.l., France), which could be in a less precursor-limited environment due to its lower altitude.

Despite an important variability of the reported values, the median CS obtained on plume days were on average higher than those observed on non-plume days, with the largest difference in May. The CS reported for strong plume days were even higher, with median values on average increased by one order of magnitude compared to non-plume event days (up to 30 times higher in May). One might have expected those enhanced CS to inhibit NPF at Maito, which was instead more frequent in plume conditions compared to non-plume days (Sect. 3.1.1). This non-intuitive result is most likely explained by the increased mixing ratios of SO₂ (Fig. 3.b), and in turn [H₂SO₄] (see Fig. 4.b), which were concurrently measured on strong plume days. Assuming that H₂SO₄ was contributing to NPF in such conditions, as previously suggested by Boulon et al. (2011) and Sahyoun et al. (in prep.), increased SO₂ emissions probably compensated for the strengthened loss rate of the vapours on plume days, and eventually let NPF occur. The involvement of H₂SO₄ in the NPF process is further investigated in the next section.

The origin of the particles responsible for increased CS prior to nucleation hours on plume event days remains uncertain, but the high SO₂ mixing ratios which were measured concurrently suggest a volcanic origin for these accumulation mode particles (see Section 3.3.1 for more details about the shape of the particle number size distribution). The presence of accumulation mode particles emitted as primary ash have seldomly been reported in the literature, as the instrumentation used for volcanic studies are not adapted for measuring such small sizes. In the case of the Piton de la Fournaise, the existence of such particles was however very unlikely. Indeed, this basaltic volcano was reported to only emit negligible amount of ash, which were observed in the form of Pele's hairs during very specific eruptions (Di Muro et al., 2015); if present, we would have expected the fragments of ash to also cause an increase of the particle mass in the coarse mode, which was not obvious during the eruptions observed in 2015 (Tulet et al., 2017). Other nocturnal sources of aerosols at the vent of the volcano and transport of these particles to Maito were in contrast more probable. A first possible production pathway is related to the fact that the Piton de la Fournaise is characterized by an usual water loading, reflected by high H₂O/SO₂ ratios (Tulet et al., 2017). In specific, there is continuous formation of liquid water at the vent of the volcano; gaseous SO₂ can thus be dissolved into the droplets, leading to aqueous formation of H₂SO₄, which likely further condense onto pre-existing particles after evaporation of the cloud in the vicinity of the Piton de la Fournaise (Tulet et al., 2017). Catalytic oxidation of SO₂ inside the volcanic dome was also reported as a potential source of H₂SO₄ by Zelenski et al. (2015) based on measurements conducted at Bezymianny volcano. Finally, heterogenous formation of H₂SO₄ from H₂S occurring at the vent of the volcano, at high temperature, might also contribute to the observed particle loading. The abovementioned particles, originally formed or transformed *via* heterogeneous



mechanisms occurring in the very close vicinity of the vent, will be, despite the transformations they probably further undergo during their transport, referred to as volcanic primary particles hereafter, as opposed to secondary particles resulting from gas to particle conversion processes. These so-called primary particles are also likely to participate in daytime particle concentration, together with photochemically-driven secondary formation pathways.

5 3.2.2 The role of sulfuric acid

As previously mentioned in Sect. 2.4, sulfuric acid concentrations were obtained from SO₂ mixing ratios using the proxy by Mikkonen et al. (2011). H₂SO₄ has often been reported to play a key role in the early stage of atmospheric NPF (Sipilä et al., 2010; Kulmala et al., 2013; Yan et al. 2018), and in particular in sulfur-rich volcanic plume conditions (Mauldin et al., 2003; Boulon et al., 2011; Sahyoun et al., in prep.), thus motivating our specific interest in this study.

- 10 Figure 4.a shows all J_2 derived during the NPF events detected in plume conditions as a function of [H₂SO₄]. Highest [H₂SO₄] were mostly observed on strong plume days and coincided with the highest J_2 . In order to further investigate the relationship between the cluster particle formation rate and the abundance of H₂SO₄, J_2 was fitted with a simple power model $J_2 = k \times [\text{H}_2\text{SO}_4]^a$, in a similar way as previously done in earlier studies (Kulmala et al., 2006; Sihto et al., 2006; Kuang et al., 2008; Sahyoun et al., in prep.). When considering all data in the fitting procedure, i.e. including strong plume days, parameters
- 15 k and a were found to be 6.75×10^{-10} and 1.07, respectively. When focussing on strong plume days only, slightly different fitting parameters were obtained, being 4.47×10^{-18} and 1.97 for k and a , respectively. In both cases the correlation between J_2 and [H₂SO₄] was moderate, especially when limiting the analysis to strong plume days ($R^2 = 0.21$ and 0.11, for all plume days and strong plume days only, respectively), but still significant, as indicated by the corresponding p -values ($p = 5.77 \times 10^{-25}$ and 0.01, for all plume days and strong plume days only, respectively). As a reminder, the p -value is commonly used to quantify
- 20 the statistical significance, and indicates in the context of this study the maximum probability for the correlation observed between J_2 and [H₂SO₄] to result from a coincidence. Our results suggest that different mechanisms were likely to explain the observed formation rates across the investigated [H₂SO₄] range, with stronger dependence on [H₂SO₄] above $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ observed on strong plume days, as one might have expected. Further investigation of this aspect and comparison with non-plume days was unfortunately not possible since SO₂ mixing ratios were mostly below the detection limit of the instrument
- 25 outside of the eruptive periods of the Piton de la Fournaise.

- The values calculated for k and a using all data (i.e. including strong and regular plume days) were slightly different from those reported by Kuang et al. (2008) for a set of 7 stations, including 2 insular marine sites in the Pacific Ocean and 5 urban or rural continental sites located in Northern America and Europe, where the authors systematically found a in the range 1.98-2.04 and k between $\sim 10^{-14}$ and 10^{-11} . These values were however calculated from a limited number of events for each site (from
- 30 1 to 9 events per site), and were derived from the correlation between J_1 (instead of J_2 in the present work) and measured [H₂SO₄] (instead of proxy-derived in ours study). Also, none of the NPF events investigated by Kuang et al. (2008) occurred in volcanic plume conditions. Overall, the values derived on plume days at Maïdo were in contrast more consistent with those



recently reported by Sahyoun et al. (in prep.) based on aircraft measurements conducted in the passive plume of Etna ($k = 1.84 \times 10^{-8}$, $a = 1.12$), despite slight differences in the analysis. Indeed, Sahyoun et al. (in prep.) used direct measurements of $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ and investigated the link between $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ and $J_{2.5}$ instead of J_2 . Also, instead of fitting all derived $J_{2.5}$, the dataset was first binned with respect to $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (bins of equal length, $0.25 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$), after which median $J_{2.5}$ were calculated for each bin and finally fitted using a power model. As a sensitivity study, and in order to provide a more consistent comparison with the results reported by Sahyoun et al. (in prep.), we applied similar fitting method; only difference was in the binning procedure, as we used bins with an equal number of data points instead of equal length. The results of this analysis are shown on Fig. A1, in Appendix A. Applying the fit on median J_2 led to comparable fitting parameters ($k = 1.27 \times 10^{-9}$, $a = 1.00$), but the resulting correlation between J_2 and $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ appeared to be significantly stronger ($R^2 = 0.91$, $p = 1.57 \times 10^{-5}$). We also investigated the impact of the number of bins on the final parameters and goodness of the fit (Table A1 in Appendix A), but varying the number of bins between 10 and 30 did not led to major differences.

In addition, we also compared J_2 derived from DMPS measurements with those predicted by the recent parameterization developed by Määttä et al. (2018), which describes neutral and ion-induced $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ particle formation. We used the Fortran code included in the supplementary electronic material of the paper, and, for each NPF event, we run the model using measured values for temperature and relative humidity, CS values derived for DMPS measurements and $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ calculated with the proxy by Mikkonen et al. (2011). We used an average value of $3 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ for the ion pair production rate, consistent with previously reported values from different sites, including the high-altitude station of puy de Dôme (Rose et al. 2013 and references therein). Otherwise, all settings and parameters were those set by default in the Fortran code. Figure 4.b shows, for the same dataset as in Fig. 4.a, the ratio between J_2 derived from DMPS measurements (referred to as J_{meas}) and J_2 predicted by the parameterization (referred to as J_{param}), which included both neutral and ion-induced nucleation pathways. In addition, we also binned the data with respect to $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (10 bins with equal number of points) and calculated the median ratio J_{meas}/J_{param} in each bin. As evidenced on Fig. 4.b, 60% of the calculated ratios were < 1 , which was unexpected since particle formation rates resulting from the binary nucleation of $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ should not exceed J_{meas} . This result was most likely related to 1) the use of proxy-derived $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ in the calculation of J_{param} and 2) the fact that J_{meas} was not derived from direct measurement of 2 nm particles but from J_{12} and GR_{12-19} , which might have led to additional uncertainty. However, despite this inconsistency, Fig. 4.b illustrates our ability to predict J_2 from SO_2 mixing levels with a relatively fair accuracy, especially for $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ in the range between 1.5×10^8 and $6 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$. Indeed, the medians of J_{meas}/J_{param} highlighted on Fig. 4.b indicates that J_{param} was on average within a factor of 5 of J_{meas} for $[\text{H}_2\text{SO}_4] < 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Higher discrepancies were in contrast observed for $[\text{H}_2\text{SO}_4] > 10^9 \text{ cm}^{-3}$, which may stem from a reduced predictive ability of the proxy by Mikkonen et al. (2011) for the highest SO_2 mixing ratios, since such values were not used in the construction of the proxy, or from the binary nucleation parameterization not being fully adapted to the volcanic plume environment. Nonetheless, despite the abovementioned limits, we believe that the last results are of high interest, because they show that in absence of direct measurement of $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ and sub-2nm particles concentration, the knowledge of SO_2 mixing ratios can lead to a fair approximation of J_2 .



All together, these results suggest that higher SO₂ mixing ratios observed on plume days did contribute to the NPF events observed in such conditions, in agreement with earlier results from Boulon et al. (2011) and Sahyoun et al. (in prep.). However, the contribution of other compounds to the process could not be excluded based on the available dataset, and additional measurements would be needed to further investigate this aspect, including in specific direct measurement of the chemical composition of the clusters as well as their precursors.

3.3 Particle growth up to climate relevant sizes in the volcanic plume

The previous section was dedicated to the analysis of NPF occurrence and characteristics in volcanic plume conditions. In this section, we further investigate the effect of such process on the shape of the particle size distribution, first including all sizes between 10 and 600 nm, and then focussing more specifically on large-enough particles to act as CCN.

3.3.1 General features of aerosol particle size distributions

The effect of NPF and/or plume conditions on the particle number size distribution was investigated based on the hourly median particle spectra measured with the DMPS in different conditions between 07:00 and 16:00 LT (Fig. 5). This time period was selected as, besides usual NPF hours, it also includes one hour prior to nucleation hours, which allowed to study the main features of the particle size distribution in the different conditions (plume and non-plume) without fresh influence of NPF, as well as several hours to investigate the change of the spectra caused by particle growth processes. Note that in order to increase the statistical relevance of the results (especially for non-event days), the analysis was not restricted to May-August-September-October, and all available data was included in the analysis. All median spectra were in addition fitted with four Gaussian modes, including nucleation, Aitken and 2 accumulation modes, which parameters are shown on Fig. 6 and also reported in Table B1 of Appendix B. The spectra measured on strong plume days were included in the statistics reported for plume days and are also displayed separately on Fig. 5, but were however not independently fitted with Gaussian modes. Indeed, the uncertainty related to this procedure (and thus on the mode parameters themselves) was significantly increased because of 1) the limited number of days and 2) the important variability of the atmospheric conditions during these specific days.

As previously mentioned, the median spectra recorded at 07:00 LT, i.e. prior to nucleation hours, gave a unique opportunity to compare the main features of the particle number size distributions recorded in plume and non-plume conditions in absence of freshly nucleated particles. The spectra measured on non-plume days (both event and non-event days) displayed comparable shapes as well as similar concentrations, while higher concentrations were in contrast measured in plume conditions, and more specifically on strong plume days. As discussed in Section 3.2.1, these differences, which were the most pronounced for the 2 accumulation modes, were most likely explained by the presence of particles originating from heterogeneous processes occurring at high temperatures at the vent during the eruptive periods, and assimilated to volcanic primary particles. Indeed, in plume conditions the population of the first accumulation mode (modal diameter ~100 nm) was on average around 235 cm⁻³, against 55-80 cm⁻³ on non-plume days, indicating the presence of 155-180 cm⁻³ additional primary particles originating from



the volcano on plume days. Following similar reasoning, the contribution of volcanic primary particles to the concentration of the second accumulation mode (modal diameter ~ 190 nm) was around $68\text{--}82\text{ cm}^{-3}$. Hence, there was more than a threefold increase in the accumulation modes particle number concentration due to the emission of primary volcanic particles. Regarding the diameters of the modes, they did not appear to be significantly affected by the different atmospheric conditions.

5 Despite some variations of the particle concentration in the different modes, the shape of the spectrum observed at 07:00 LT remained the same throughout the investigated time window on non-event days. The concentrations of the Aitken and first accumulation modes were increased by a factor of ~ 2 between 07:00 LT and 13:00 LT, from 130 to 310 cm^{-3} and 55 to 112 cm^{-3} , respectively, and concurrently the concentration of the second accumulation mode was multiplied by ~ 4 , from 32 to 142 cm^{-3} , probably due to the transport of pre-existing particles from lower altitude. Surprisingly, the most important variation was

10 observed for the concentration of the nucleation mode, with a 5-fold increase from 18 to 80 cm^{-3} between 07:00 LT and 12:00 LT despite the absence of NPF. These concentrations were however significantly lower compared to those observed on NPF event days, up to 5800 cm^{-3} in plume conditions. Also, in contrast with NPF event days, the diameters of the modes, including in specific that of the nucleation mode, remained stable throughout the investigated time window (modal diameter ~ 15 nm, ~ 36 nm, ~ 83 nm and ~ 164 nm for the nucleation, Aitken, first and second accumulation modes, respectively), indicating the absence

15 of a growth process characteristic of NPF.

Consistent with previous observations reported in Sect. 3.1.2, the starting of NPF was seen at 08:00 LT on event days (regardless the occurrence of plume conditions) from a visual analysis of the spectra, and was further confirmed by the increase of the particle concentration in the nucleation mode, which lasted until 11:00 LT. The most significant change was observed in plume conditions, with a thousand-fold increase of the nucleation mode particle concentration in 4 hours, from 5 to 5800

20 cm^{-3} , i.e. two orders of magnitude stronger than that observed on non-plume days (from 25 to 1700 cm^{-3}), consistent with the higher particle formation rates observed on plume days (see Sec. 3.1.2). After 11:00 LT, the particle concentration in the nucleation mode was observed to decrease, down to 290 cm^{-3} and 990 cm^{-3} at 16:00 LT, on plume and non-plume days, respectively, most likely because of the growth of particles outside of the mode, as well as their loss on larger particles through coagulation processes. Concurrent increase of the modal diameter was also observed between 07:00 and 13:00 LT on plume

25 days, from 12 to 25.5 nm, and slightly later, between 09:00 and 16:00 LT, on non-plume days, from 10 to 30 nm, further illustrating the simultaneous formation and growth of the particles.

Still focussing on NPF event days, the changes observed in the parameters of the Aitken and 2 accumulation modes were less pronounced than for the nucleation mode. With the exception of the slight difference observed at 07:00 LT, the Aitken mode displayed similar diameters on plume and non-plume days, with only limited variations over the investigated time window,

30 especially on non-plume days ($31\text{--}45$ nm and $38\text{--}46.5$ nm, on plume and non-plume days, respectively). Also, the initial concentrations of the Aitken mode measured in the different conditions were similar, $\sim 200\text{ cm}^{-3}$, indicating that no primary particles of this size were produced by the volcano. The increase of the particle concentration observed until 13:00–14:00 LT was in contrast more pronounced on plume days (~ 10 -fold increase in plume conditions, up to 2100 cm^{-3} , vs ~ 4 -fold increase on non-plume days, up to 750 cm^{-3}), indicating the presence of $\sim 1350\text{ cm}^{-3}$ additional particles in the Aitken mode due to the



presence of the plume. This observation was consistent with the enhanced production of particles previously reported for lower sizes in plume conditions, as the particles in the Aitken mode most likely resulted from the growth of smaller particles originating from the nucleation mode. As already mentioned, the concentrations of the 2 accumulation modes measured at 07:00 LT were both significantly higher on plume days (235 and 100 cm⁻³, for the first and second accumulation mode, respectively) compared to non-plume days (80 and 18 cm⁻³, respectively), most likely due to additional sources of particles at the vent of the volcano during eruptive periods (see Section 3.2.1). Later on, the transport of primary particles originating from the urban areas located at lower altitude as well as the growth of the newly formed particles most likely contributed to the concentration increase observed for the accumulation modes during the course of the nucleation period, up to 660 and 620 cm⁻³, respectively, on plume days, against 445 and 130 cm⁻³ on non-plume days. With the hypothesis that vertical transport from the boundary layer was the same on plume and non-plume days, we could evaluate that the volcanic plume secondary aerosol formation contributed to ~ 220 cm⁻³ and ~ 490 cm⁻³ in the 1st and 2nd accumulation modes, respectively. Concerning the diameter of the modes, that of the second accumulation mode showed limited variations on plume days (188-203 nm), being closed to that observed on non-plume days (191 nm). In contrast, the initial diameter of the first accumulation mode was higher on non-plume days (97 vs 81.5 nm) and also showed a more pronounced increase up to 146 nm over the investigated time period.

Altogether, one can infer from these measurements a distribution of the particles of volcanic origin, including the contributions of both primary and secondary aerosols. Following the above analysis, the concentration of the so called volcanic primary particles was calculated for each mode as the difference between the concentrations measured at 07:00 LT on plume and non-plume days, and the values obtained at 07:00 LT in plume conditions were used for the other characteristics of the modes (i.e. sigma and modal diameter). In addition, the concentration of secondary aerosol particles of volcanic origin was calculated for each mode as the difference between the maximum concentration observed on plume event days and that observed on non-plume event days; the values obtained at 12:00 LT in plume conditions, when the effect of secondary aerosol formation on the spectrum was on average the most pronounced, were used for the other characteristics of the modes. Resulting aerosol spectrum is reported on Fig. 7, with the detailed contributions of volcanic primary and secondary particles for each mode. Secondary aerosol particles formed due to the presence of the plume contributed 96% of the total concentration observed on plume event days, clearly dominating all the modes but the first accumulation mode, for which the contribution of volcanic primary particles was more significant.

3.3.2 Investigation of the formation of potential CCN during NPF events

The increase of potential CCN concentration during NPF was investigated using DMPS measurements, in a similar way as done earlier by Rose et al. (2017) for the high-altitude station of Chacaltaya, following the approach originally developed by Lihavainen et al. (2003). It is based on the hypothesis that the lower cloud droplet activation diameter d_{act} of aerosol particles is in the range 50 – 150 nm for the typical supersaturations (SS) encountered in natural clouds, including those forming at high altitude (Jurányi et al., 2011; Hammer et al., 2014). For instance, direct CCN measurements conducted at the high altitude



station of puy de Dôme with a dedicated chamber (Roberts and Nenes, 2005) showed that particles in the range 50-150 nm were activated at SS 0.24%, also reported to be representative of in-cloud SS at the site (Asmi et al., 2012). Following this basic assumption, the concentration of potential CCN can be assimilated to the particle concentration $N_{>d_{act}}$ measured above any given d_{act} in the range 50 - 150 nm. Sensitivity studies are usually performed using multiple activation diameters, which reflect the effect of both the properties of the particle itself (such as the chemical composition) and atmospheric conditions (such as the supersaturation) on the ability of a particle to activate into a cloud droplet (e.g. Kerminen et al. 2012 and references therein). We used in a first approach the same activation diameters (50, 80 and 100 nm) as Rose et al. (2017), and we based our analysis on both the time series of the concentration of particles larger than these thresholds (hereafter referred to as N_{50} , N_{80} and N_{100} , for 50, 80 and 100 nm, respectively) and the overall shape of the event reflected by the corresponding surface plot. This indirect method based on DMPS measurements only provides estimations of potential CCN concentrations instead of real concentrations as measured by CCN chambers (Roberts and Nenes, 2005); however, for simplicity, we refer to these potential CCN as CCN hereafter.

This last analysis was not restricted to the months when the volcanic activity was detected, and all 198 NPF event days identified in 2015 were included in the analysis (167 non-plume days and 31 plume days). As reported earlier by Foucart et al. (2018), the growth of particles > 80 – 100 nm was observed as a common feature of a large majority of the investigated days besides NPF, regardless the occurrence of plume conditions. In addition, high background concentrations were frequently seen above ~ 50 nm, most likely caused by the transport of pre-existing particles to the station. The influence of these phenomena on the variations of N_{80} and N_{100} was obvious, and often hindered the identification of a concurrent impact of NPF on the particle concentration increase at these sizes. In contrast, the background concentration was often significantly lower at 50 nm, which made it easier to unambiguously assess the growth of the newly formed particles up to 50 nm. Further evaluation of the contribution of NPF to the formation of CCN was thus finally performed using this single activation diameter, assuming N_{50} was a good proxy for the concentration of particles likely to act CCN, or to become CCN after experiencing further growth. The increase of N_{50} observed during the events was attributed (at least partly) to NPF on 75 days, 20 of them being plume days, among which 8 strong plume days, and the remaining 55 being non-plume days. On the other 123 event days included in the analysis, the contribution of NPF to the increase of N_{50} was more uncertain, but could not be excluded. Resulting frequencies of NPF contributing to the increase of > 50 nm CCN were thus 33.2% for non-plume days, 64.5% for plume days (including strong plume days) and 66.7% for strong plume days alone (Fig. 8.a). The increase of N_{50} observed during NPF was in addition quantified: N_{50-MAX} , the maximum of N_{50} observed during the event was compared to N_{50-REF} , calculated as the two-hour average of N_{50} between 05:00 and 07:00 LT, prior to nucleation hours. Note that for a given NPF event, the identification of N_{50-MAX} was limited to the time period 07:00 - 19:00 LT, because of the fast change of air masses and / or wind direction which is often observed at Maïdo after 19:00 LT (see Fig. C1 in Appendix C). The absolute increase of N_{50} was further calculated as the difference between N_{50-MAX} and N_{50-REF} , and the median CCN productions observed in the different conditions are reported on Fig. 8.b. The median of the N_{50} absolute increase observed on non-event days was around



420 cm^{-3} , and was significantly enhanced on event days, being around 1600 cm^{-3} on non-plume days and 2530 cm^{-3} in plume conditions, reaching up to 3170 cm^{-3} when focussing on strong plume days only. The more pronounced concentration increase observed on event days, and in specific in plume conditions, was explained by the multiplication of the sources of such particles on those specific days. Indeed, on non-event days, the variations of N_{50} observed at Maïdo were probably caused exclusively by the transport of pre-existing large particles originating from the nearest urban areas. This process was itself tightly connected to the dynamics of the boundary layer and associated wind pattern, resulting in maximum concentrations around 13:00 LT (i.e. 09:00 UTC), as evidenced on Fig. 8.d. On event days, the diurnal variation of N_{50} was strengthened due to the concurrent formation of secondary aerosols, i.e. including the formation and growth of new particles as well as the growth of pre-existing larger particles mentioned earlier (Fig. 8.d). Additional contribution of large particles formed *via* heterogeneous processes close to the vent of the volcano (and denoted as volcanic) primary particles in the present work was finally highly probable in plume conditions, as discussed in Sections 3.2.1 and 3.3.1. This last hypothesis was further supported by the increased level of N_{50} observed during the night on plume days, and especially on strong plume days, compared to other days (Fig. 8.d).

In a similar way as done previously by Rose et al. (2017), we made an attempt to decouple the contributions of the abovementioned CCN sources on event days. For that purpose, the transport of pre-existing large particles from the boundary layer was first assumed to have similar magnitude on event and non-event days, regardless the occurrence of plume conditions. We also made the assumption that the contribution of volcanic primary particles did not vary significantly along the day in plume conditions, and was thus systematically removed when calculating the difference between N_{50-MAX} and N_{50-REF} . Following these hypotheses, the contribution of secondary aerosols to the observed CCN population was estimated from the difference between the median of the N_{50} absolute increase observed on event days (i.e. resulting from transport of particles from the boundary layer and secondary aerosol formation) and that of non-event days (resulting from transport only). Resulting concentrations attributed to secondary aerosols were $\sim 1180 \text{ cm}^{-3}$, $\sim 2110 \text{ cm}^{-3}$ and $\sim 2750 \text{ cm}^{-3}$ for non-plume, plume and strong plume event days, respectively, and dominated the increase of N_{50} observed on event days. From these average concentrations we could also infer the formation of secondary aerosols prone to act as CCN in plume conditions, with $\sim 930 \text{ cm}^{-3}$ additional particles detected on regular plume days and $\sim 1570 \text{ cm}^{-3}$ on strong plume days compared to non-plume days.

This stronger increase of the CCN concentration was most likely explained by the larger amount of condensable vapours available in plume conditions, including in specific sulfuric acid, as evidenced on Fig. 8.c. Indeed, the most significant N_{50} increases coincided with high $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, suggesting that the growth of the newly formed particles to CCN relevant sizes was favoured during NPF events occurring in the presence of large amount of H_2SO_4 caused by the eruptions. The increase of N_{50} due to secondary aerosol formation in the presence of the plume was also consistent and of the same order of magnitude as the increase of the particle concentration reported in similar conditions for the Aitken and accumulation modes in the previous section.



4. Conclusion

We investigated the occurrence of NPF in volcanic plume conditions at the Maïdo observatory based on measurements conducted between January 1st and December 31st 2015. During this time period, 4 effusive eruptions of the Piton de la Fournaise, located ~39 km away from the station, were observed, and we were able to detect volcanic plume conditions at Maïdo during 3 of the 4 eruptions. In total, 36 “plume days” were identified according to SO₂ mixing ratios measured during morning hours (06:00 – 11:00 LT, i.e. including usual nucleation hours), among which 14 days classified as “strong plume days”, and were compared with 250 “non-plume days”. This dataset is, to our knowledge, the largest ever reported for the investigation of NPF in volcanic plume conditions, and allowed for the first time a statistical approach to characterize the process and also assess its relevance with respect to non-plume conditions.

Focussing on the months during which the volcanic plume was detected at Maïdo (May, August, September and October), NPF was observed on 86% of the plume days vs 71% of the non-plume days. On plume days, when higher amounts of precursors (such as SO₂) were available prior to sunrise due to the occurrence of plume conditions, NPF seemed to be mainly limited by photochemistry, and was triggered early after sunrise. The process was in contrast observed later on non-plume days, most likely due to the lack of precursors before their transport from lower altitudes after sunrise, as a result of convection. Despite high values of GR_{12-19} reported on strong plume days, the overall effect of plume conditions on particle growth between 12 and 19 nm appeared to be limited. In contrast, with the exception of September, particle formation rates, both J_{12} and J_2 , were on average significantly increased on plume days.

Signature of the volcanic plume on the aerosol spectra up to 600 nm was further investigated based on the analysis and fitting of the particle size distributions recorded in the different conditions. The spectra measured prior to nucleation hours (07:00 LT) gave a unique opportunity to compare the main features of the particle number size distributions recorded in plume and non-plume conditions in absence of freshly nucleated particles. Main differences were observed for the two accumulation modes (modal diameter ~ 100 and 190 nm, respectively), which were more densely populated in plume conditions compared to non-plume days, most likely because of the contribution of particles formed *via* heterogeneous processes at the vent of the volcano during eruptive periods, and assimilated to primary volcanic particles in the present work. The particle size distribution only experienced limited changes on non-event days, but significant variations of the particle concentration were in contrast observed for the nucleation and Aitken modes on NPF event days between 08:00 and ~11:00 LT, especially in plume conditions. An average size distribution of the particles of volcanic origin was further inferred from the measurements performed on event days in and off-plume conditions. The contribution of secondary particles to the total concentration was around 96%, and clearly dominated that of primary particles for all but the first accumulation mode concentration, for which primary particles contributed significantly (52%).

Specific attention was further paid to the concentration of particles > 50 nm (N_{50}), assuming they could be used as a proxy for potential CCN population. The variations of N_{50} were limited on non-event days, and attributed mainly to the vertical transport of pre-existing particles from the boundary layer, evaluated to ~ 420 cm⁻³. The contribution of secondary particles to the



increase of N_{50} was more frequent in plume than off-plume conditions, and the magnitude of the increase due to secondary aerosol formation was $\sim 2110 \text{ cm}^{-3}$ compared to $\sim 1180 \text{ cm}^{-3}$ on non-plume days.

In order to investigate deeper the influence of volcanic plume conditions on the occurrence of NPF and related effects on particle concentration, attention was paid to the variations of the condensation sink (CS) and $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, previously reported to play a key role in the process. In order to avoid any interference with the CS increase caused by the newly formed particles themselves, we focussed on the CS slightly prior to nucleation hours. The comparison of non-plume NPF event and non-event days did not highlight any clear tendency over the months of interest for this study. In contrast, the median CS obtained on plume days were on average higher than those observed on non-plume days. Increased SO_2 mixing ratios measured concurrently in plume conditions most likely compensated for the strengthened loss rate of the vapours and let NPF happen, suggesting at the same time a key role of H_2SO_4 in the process, consistent with recent observations in the plumes of Etna and Stromboli (Sahyoun et al., in prep.). In order to test this last hypothesis, we derived $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ from SO_2 mixing ratios using a proxy available in the literature (Mikkonen et al., 2011). Despite a moderate strength, the correlation between J_2 and $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ was found to be significant. In addition, we also evaluated the contribution of binary nucleation of $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ to the observed events using the recent parameterization by Määttä et al. (2018). Within the uncertainties associated to our calculations, we showed that in plume conditions, predicted J_2 from calculated H_2SO_4 concentration were fair approximations of J_2 derived from the measured J_{12} , indicating that H_2SO_4 was the main nucleating species in the plume. This result also highlighted the possibility to get relatively good estimates of J_2 in absence of direct measurement of $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ and sub-2nm particles concentration, but only from the knowledge of SO_2 mixing ratios.

All together, our observations show that, based on one year of data, volcanic plume conditions favour the formation of particles that frequently grow to CCN sizes within the first 40 km of the volcano's vent. The quantification of the contribution of primary vs secondary aerosol formation within an active volcanic plume on a statistical basis contributes to better understanding of this natural process, which might have contributed significantly to NPF and CCN formation in the pristine preindustrial era. Nonetheless, our study should be complemented in the future with a direct analysis of the precursor vapours involved in the process, as our approach to assess the role of H_2SO_4 was based on calculations and we cannot exclude the contribution of other compounds, such as for instance halogens, and in particular iodine compounds, which were previously identified in volcanic plumes (Aiuppa et al., 2009) and also reported to contribute to NPF in coastal zones (Sipilä et al., 2016).

5. Data availability

SMPS data are accessible from the EBAS website (<http://ebas.nilu.no/>). AIS and SO_2 data can be provided upon request.

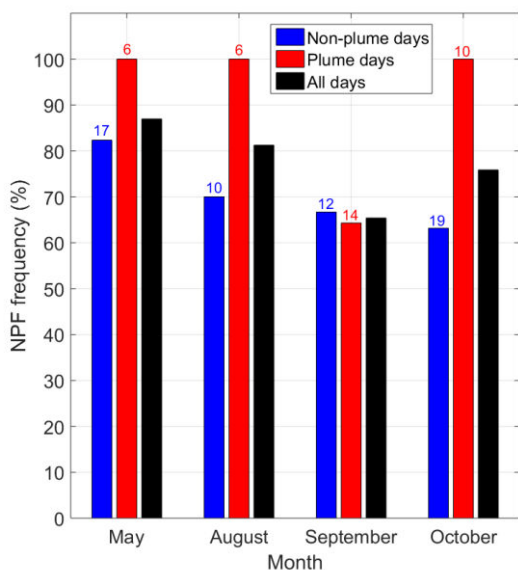


Figure 1 Frequency of occurrence of NPF at Maïdo. Statistics are shown separately for plume and non-plume days, and total frequencies are also reported. Numbers on the plot indicate, for plume and non-plume conditions, the total number of days included in the statistics.

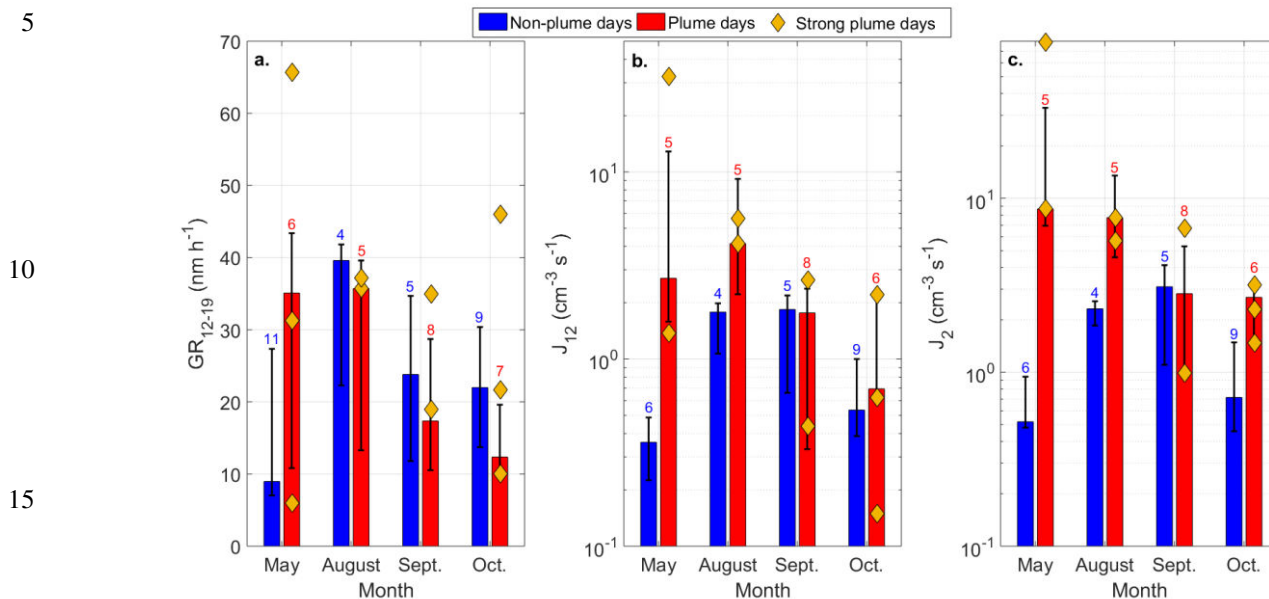


Figure 2 Monthly medians and percentiles of the NPF event characteristics observed on plume and non-plume days at Maïdo. a. Particle growth rate between 12 and 19 nm (GR_{12-19}). Formation rate of b. 12 (J_{12}) and c. 2 nm (J_2) particles. The bars represent the median of the data, and the lower and upper edges of the error bars indicate 25th and 75th percentiles, respectively. Data collected on strong plume days are included in the statistics reported for plume days and are also highlighted separately. Numbers on each plot indicate, for plume and non-plume conditions, the total number of NPF events included in the statistics.

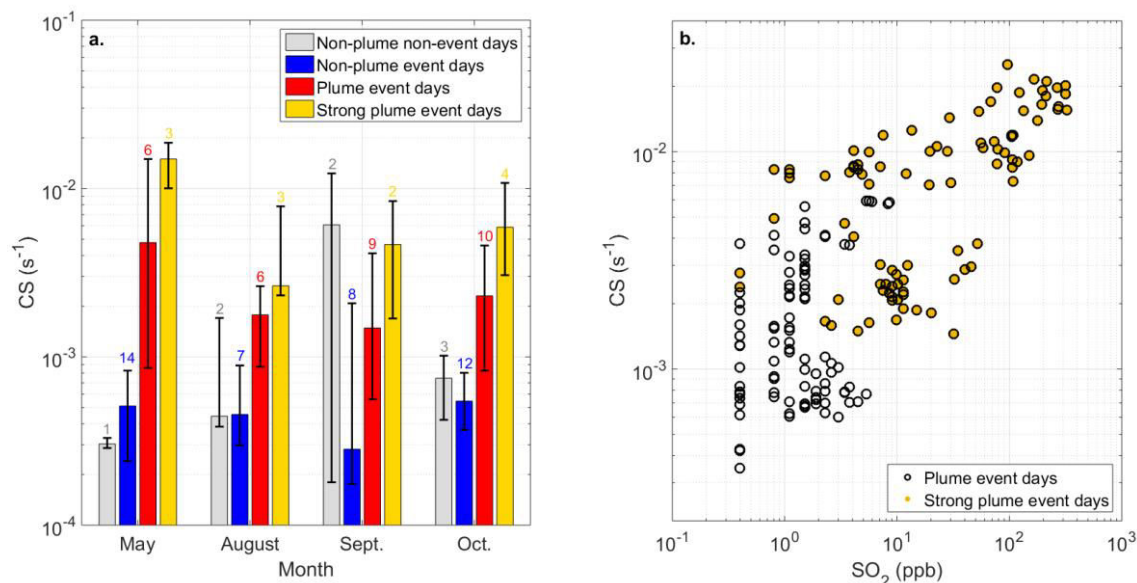
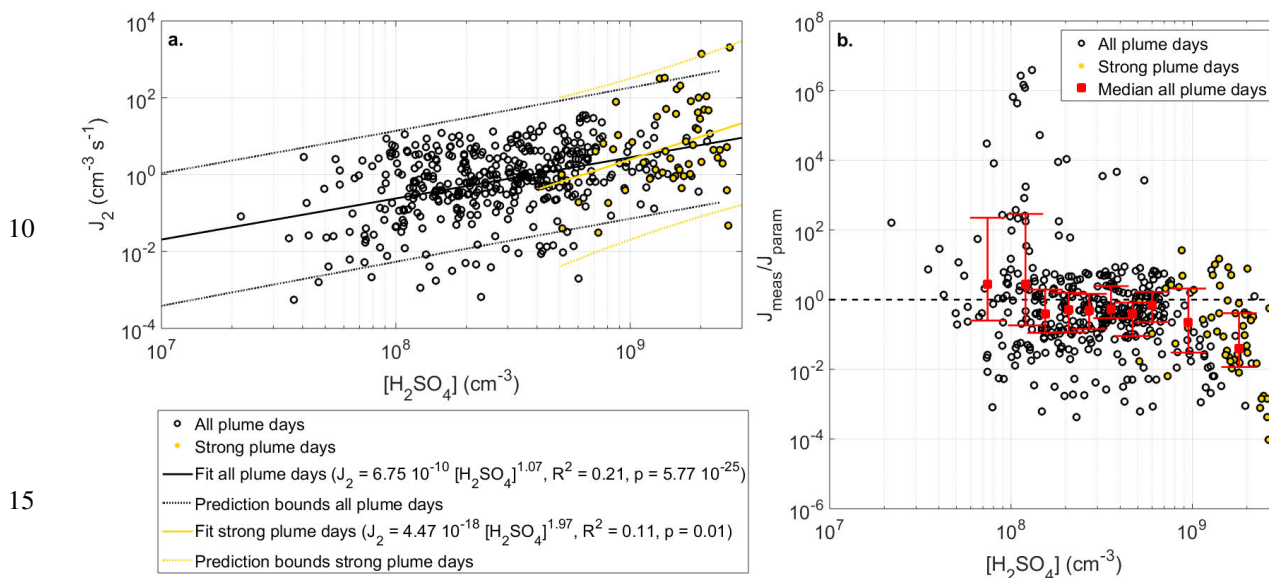


Figure 3 a. Monthly medians and percentiles of the CS measured prior to NPF hours (i.e. 05:00-07:00 LT). Note that strong plume days are included in the statistics reported for plume days and are also highlighted separately. See Fig. 2 for an explanation of symbols. Numbers on the plot indicate, for plume and non-plume conditions, event and non-event days, the total number of days included in the statistics. b. Link between the CS measured prior to NPF hours and SO₂ mixing ratios on plume days. Strong plume days are highlighted with specific markers.

5



10

15

Figure 4 a. Correlation between the formation rate of 2 nm particles (J_2) and [H₂SO₄] on plume days. A power fit was performed on all available datapoints, as well as on those collected on strong plume days separately. b. Ratio between the 2 nm particle formation rates derived from DMPS measurements (J_{meas}) and those describing binary nucleation of H₂SO₄ – H₂O (J_{param}) (Määttänen et al., 2018) as a function of [H₂SO₄]. Data was also binned with respect to [H₂SO₄] (10 bins with equal number of points), and the medians (squares) as well as the 25th/75th percentiles (error bars) of the ratio in each bin are presented. Strong plume days are highlighted with specific markers.

20

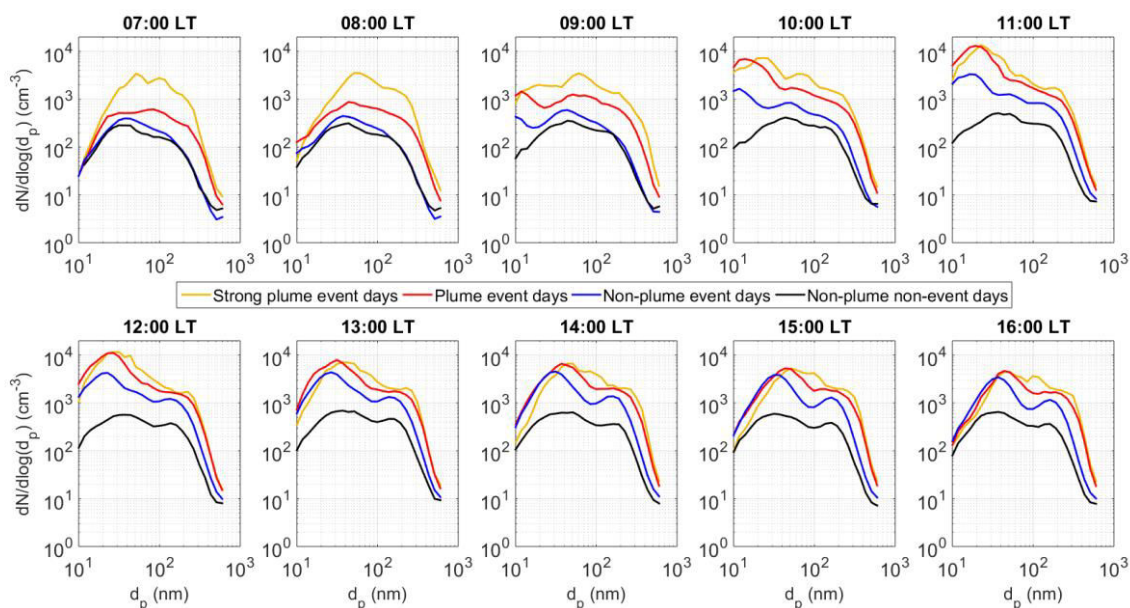


Figure 5 Hourly medians of the particle size distribution derived from DMPS measurements conducted in the different conditions (non-plume NPF event and non-event days, plume and strong plume NPF event days) between 07:00 and 16:00 LT. Note that strong plume days are included in the statistics calculated for plume days, and are also highlighted separately.

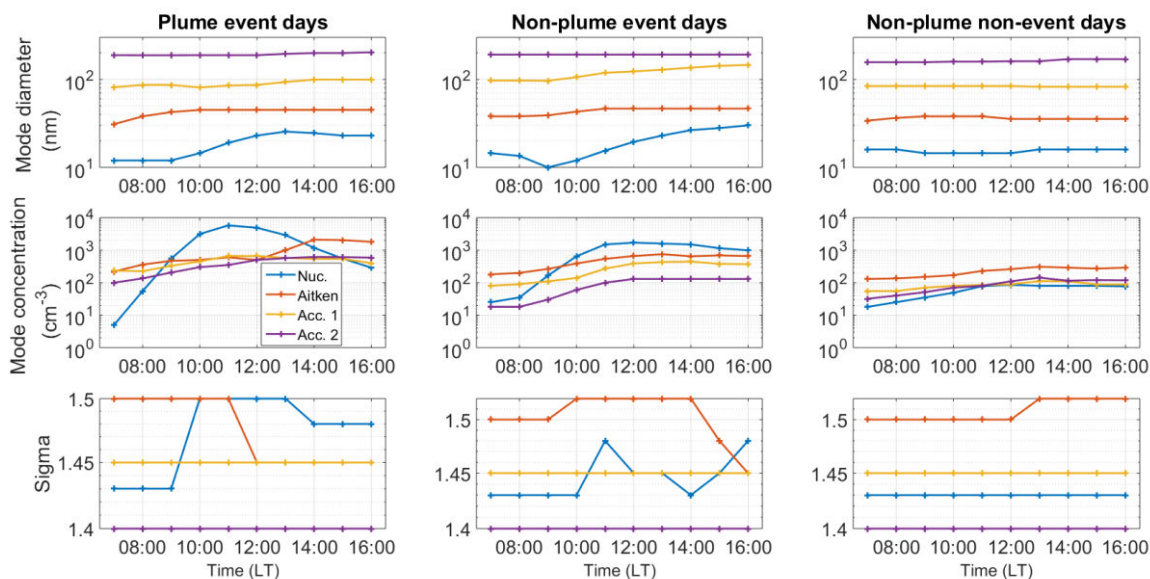


Figure 6 Variations of the parameters of the Gaussians used to fit the hourly median DMPS size distributions shown on Fig. 5. Note that strong plume days are included in the analysis conducted for plume days, but were not fitted separately. All the displayed values are also reported in Table B1 of Appendix B.

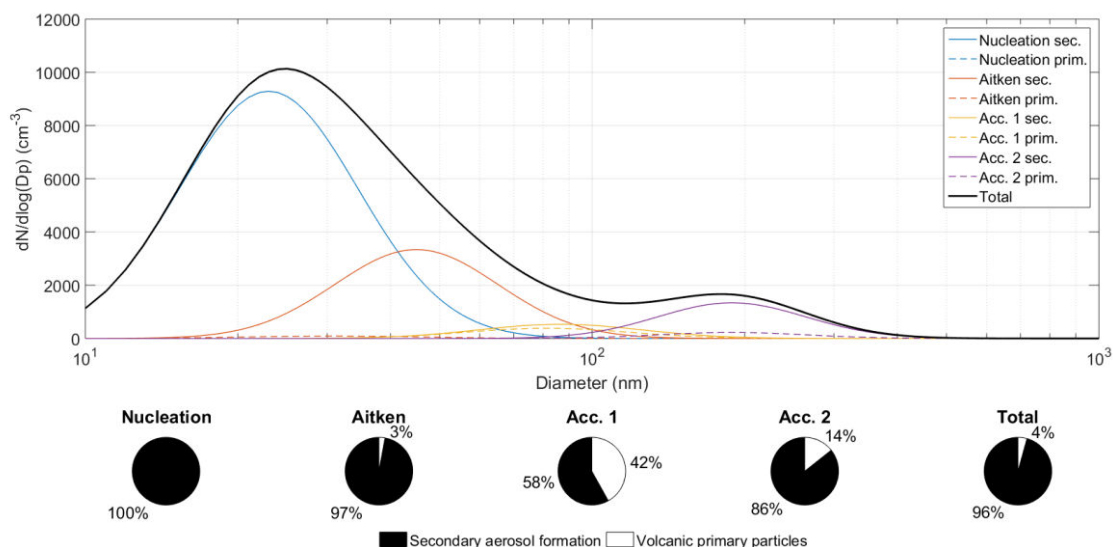
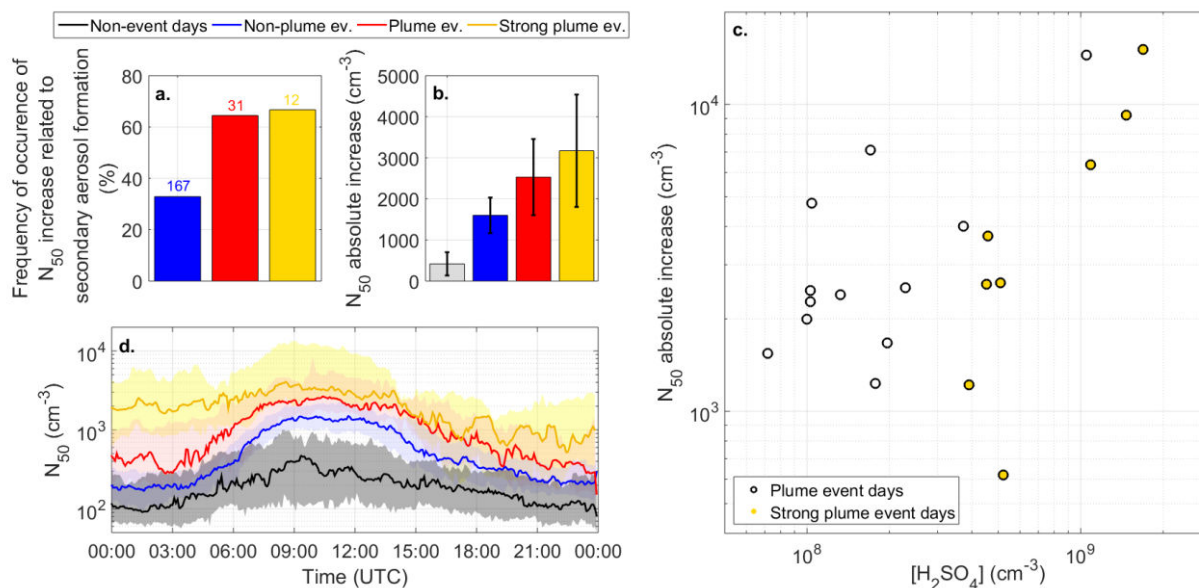


Figure 7 Size distribution of the particles of volcanic origin reconstructed using the spectra measured on plume and non-plume event days. The contributions of primary (i.e. formed/transformed *via* heterogeneous processes in the very close proximity of the vent) and secondary aerosols are shown separately for each mode on the spectrum and are further highlighted on the pie charts.

5



10

Figure 8 Increase of potential > 50 nm CCN particle concentration (N_{50}) during NPF in and off-plume conditions. a. Frequency of occurrence and b. magnitude of the absolute increase. Note that strong plume days are included in the statistics reported for plume days and are also highlighted separately. See Fig. 2 for an explanation of symbols. In a., numbers on the plot indicate, for non-plume, plume and strong plume conditions, the total number of NPF events included in the statistics. c. Link between the increase of N_{50} and $[H_2SO_4]$ on plume days. Strong plume days are highlighted with specific markers. d. Median diurnal variation of N_{50} in the different conditions, including non-plume non-event days. Lower and upper limits of the shaded areas indicate the 25th and 75th percentiles of the data, respectively.

20



Appendix A

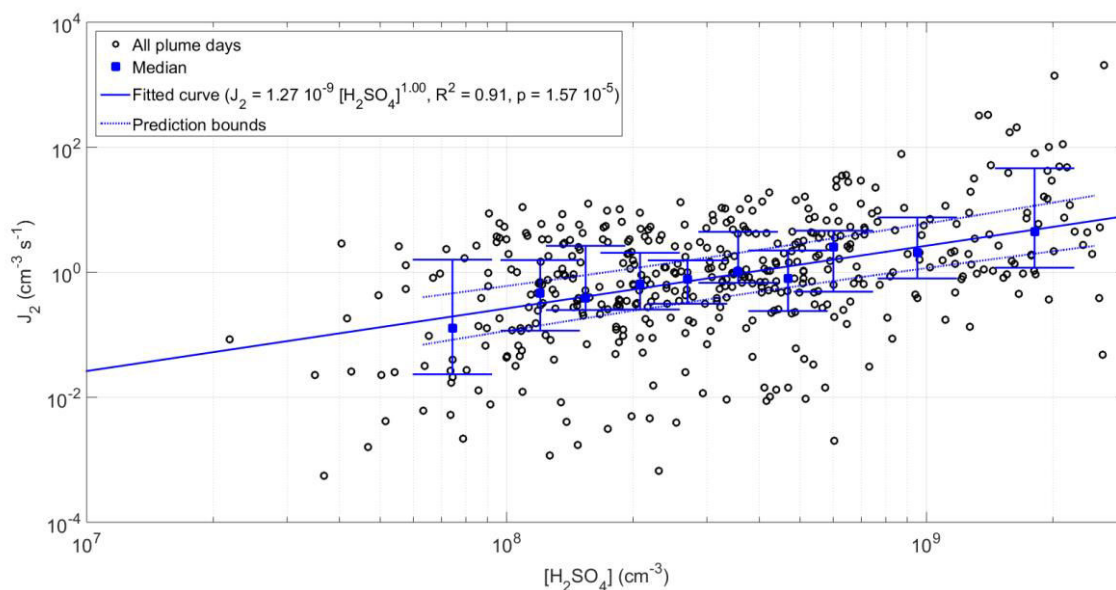


Figure A1 Correlation between the formation rate of 2 nm particles (J_2) and $[H_2SO_4]$. Data was binned with respect to $[H_2SO_4]$ (10 bins with equal number of points), and the medians (squares) as well as the 25th/75th percentiles (error bars) of J_2 in each bin are presented. The power fit was performed on the median values.

Table A1 Effect of the number of bins on both the parameters and goodness of the power fit performed to evaluate the correlation between the formation rate of 2 nm particles (J_2) and $[H_2SO_4]$, as illustrated on Fi. A1.

Number of bins used in the fitting procedure	k	a	R^2	p value
10	1.27×10^{-9}	1.00	0.91	1.57×10^{-5}
20	1.10×10^{-9}	1.05	0.74	1.17×10^{-6}
30	4.48×10^{-10}	1.09	0.72	2.78×10^{-9}



Appendix B

Table B1 Parameters of the Gaussians used to fit the hourly median DMPS size distributions shown on Fig. 5.

Type of days	Time (LT)	Nucleation mode		Aitken mode		1 st accumulation mode		2 nd accumulation mode					
		N (cm ⁻³)	Sigma	d _p (nm)	N (cm ⁻³)	Sigma	d _p (nm)	N (cm ⁻³)	Sigma	d _p (nm)			
Plume event days	07:00	5	1,43	12,0	220	1,5	31,0	235	1,45	81,5	100	1,4	188,5
	08:00	55	1,43	12,0	360	1,5	38,0	225	1,45	86,5	135	1,4	188,0
	09:00	550	1,43	12,0	470	1,5	42,5	330	1,45	86,5	205	1,4	188,0
	10:00	3150	1,5	14,5	500	1,5	45,0	450	1,45	81,0	300	1,4	188,5
	11:00	5800	1,5	19,0	600	1,5	45,0	660	1,45	85,0	350	1,4	188,5
	12:00	4900	1,5	23,0	500	1,45	45,0	660	1,45	86,5	500	1,4	188,5
	13:00	2900	1,5	25,5	1000	1,45	45,0	580	1,45	93,5	570	1,4	195,0
	14:00	1180	1,48	24,5	2100	1,45	45,0	540	1,45	99,5	620	1,4	199,5
15:00	550	1,48	23,0	2050	1,45	45,0	540	1,45	99,5	610	1,4	199,5	
16:00	290	1,48	23,0	1800	1,45	45,0	400	1,45	99,5	590	1,4	203,5	
Non-plume event days	07:00	25	1,43	14,5	180	1,5	38,0	80	1,45	97,0	18	1,4	191,0
	08:00	35	1,43	13,5	200	1,5	38,0	90	1,45	97,0	18	1,4	191,0
	09:00	165	1,43	10,0	265	1,5	39,0	110	1,45	96,5	30	1,4	191,0
	10:00	650	1,43	12,0	390	1,52	43,0	140	1,45	106,0	60	1,4	191,0
	11:00	1500	1,48	15,5	540	1,52	46,5	270	1,45	119,0	100	1,4	191,0
	12:00	1700	1,45	19,5	660	1,52	46,5	390	1,45	123,0	130	1,4	191,0
	13:00	1600	1,45	23,0	750	1,52	46,5	430	1,45	129,0	130	1,4	191,0
	14:00	1500	1,43	26,5	650	1,52	46,5	445	1,45	136,0	130	1,4	191,0
15:00	1150	1,45	28,0	690	1,48	46,5	380	1,45	142,5	130	1,4	191,0	
16:00	990	1,48	30,0	660	1,45	46,5	370	1,45	146,0	130	1,4	191,0	
Non-plume non-event days	07:00	18	1,43	16,0	130	1,5	34,0	55	1,45	84,0	32	1,4	157,0
	08:00	25	1,43	16,0	135	1,5	36,5	55	1,45	84,0	40	1,4	157,0
	09:00	35	1,43	14,5	150	1,5	38,0	70	1,45	84,0	51	1,4	157,0
	10:00	49	1,43	14,5	170	1,5	38,0	80	1,45	84,0	70	1,4	159,0
	11:00	78	1,43	14,5	230	1,5	38,0	85	1,45	84,0	80	1,4	159,0
	12:00	86	1,43	14,5	260	1,5	35,5	89	1,45	84,0	110	1,4	161,0
	13:00	80	1,43	16,0	310	1,52	35,5	112	1,45	82,5	142	1,4	161,0
	14:00	80	1,43	16,0	290	1,52	35,5	110	1,45	82,5	115	1,4	170,0
15:00	80	1,43	16,0	270	1,52	35,5	88	1,45	82,5	120	1,4	170,0	
16:00	77	1,43	16,0	290	1,52	35,5	88	1,45	82,5	118	1,4	170,0	



Appendix C

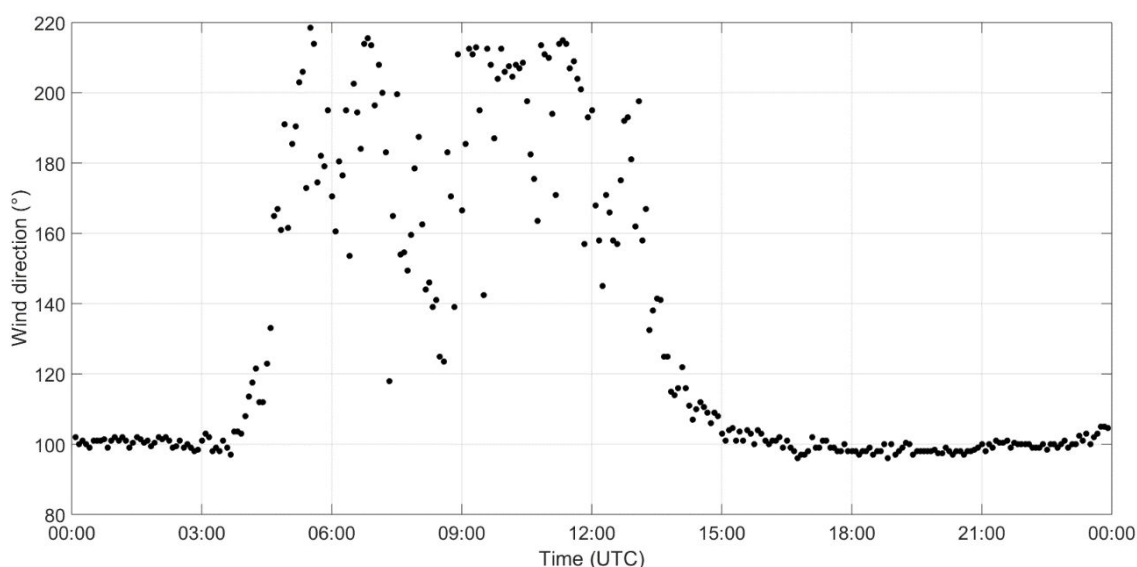


Figure C1 Median diurnal variation of the wind direction measured at Maïdo. All available measurements from 2015 were included in the statistics.

5

Author contribution

K.S. and P.T. organized the measurements, J.-M.M. conducted the measurements, D.P. contributed to the design of the instrumental setup, C.R., B.F., K.S. and A.C. analysed the data, C.R. and K.S. wrote the manuscript, all authors commented on the manuscript.

10

Acknowledgements

This work was performed within the framework of H2020 ACTRIS2 (grant agreement No 654109) and ACTRIS-Fr, and has received financial support from the French programme SNO-CLAP. It has also been funded by the OMNCG/OSU-R program from La Réunion University and by the ANR (ANR STRAP, N°ANR-14-CE03-0004-04). We also want to thank ATMO-
15 Réunion for providing SO₂ data.

References

Aiuppa, A., Baker, D. R., and Webster, J. D.: Halogens in volcanic systems, *Chemical Geology*, 263, 1 – 18, doi:10.1016/j.chemgeo.2008.10.005, 2009.

Albrecht, B. A.: Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness, *Science*, 245(4923), 1227–1230, 1989.



- Andres, R. J., and Kasgnoc, A. D.: A time-averaged inventory of subaerial volcanic sulfur emissions, *J. Geophys. Res.* 103(D19), 25251 - 25261, 1998.
- Asmi, E., Freney, E., Hervo, M., Picard, D., Rose, C., Colomb, A., and Sellegri, K.: Aerosol cloud activation in summer and winter at puy-de-Dôme high altitude site in France, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 11589-11607, <https://doi.org/10.5194/acp-12-11589-2012>, 2012.
- Baray, J.-L., Courcoux, Y., Keckhut, P., Portafaix, T., Tulet, P., Cammas, J.-P., Hauchecorne, A., Godin-Beekmann, S., De Mazière, M., Hermans, C. and others: Maïdo observatory: a new high-altitude station facility at Reunion Island (21° S, 55° E) for long-term atmospheric remote sensing and in situ measurements, *Atmospheric Meas. Tech.*, 6(10), 2865–2877, 2013.
- Berresheim, H., Adam, M., Monahan, C., O'Dowd, C., Plane, J. M. C., Bohn, B., and Rohrer, F.: Missing SO₂ oxidant in the coastal atmosphere? – observations from high-resolution measurements of OH and atmospheric sulfur compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 12209-12223, <https://doi.org/10.5194/acp-14-12209-2014>, 2014.
- Boulon, J., Sellegri, K., Venzac, H., Picard, D., Weingartner, E., Wehrle, G., Collaud Coen, M., Bütkofer, R., Flückiger, E., Baltensperger, U., and Laj, P.: New particle formation and ultrafine charged aerosol climatology at a high altitude site in the Alps (Jungfraujoch, 3580 m a.s.l., Switzerland), *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 9333-9349, <https://doi.org/10.5194/acp-10-9333-2010>, 2010.
- Boulon, J., Sellegri, K., Hervo, M., and Laj, P.: Observations of nucleation of new particles in a volcanic plume, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 108, 12223 – 12226, 2011.
- Carslaw, K. S., Lee, L. A., Reddington, C. L., Pringle, K. J., Rap, A., Forster, P. M., Mann, G. W., Spracklen, D. V., Woodhouse, M. T., Regayre, L. A., and Pierce, J. R., Large contribution of natural aerosols to uncertainty in indirect forcing, *Nature*, 503, 67 – 71, 2013.
- Deshler, T., Hofmann, D. J., Johnson, B. J., and Rozier, W. R.: Balloonborne measurements of the Pinatubo aerosol size distribution and volatility at Laramie, Wyoming during the summer of 1991, *Geophys. Res. Lett.*, 19(2), 199-202, 1992.
- Di Muro, A., Staudacher, T., Ferrazzini, V., Métrich, N., Besson, P., Garofalo, C. and Villemant, B. (2015). Shallow Magma Storage at Piton de la Fournaise Volcano After 2007 Summit Caldera Collapse Tracked in Pele's Hairs. In *Hawaiian Volcanoes*, edited by Carey, R., Cayol, V., Poland, M. and Weis, D., doi:[10.1002/9781118872079.ch9](https://doi.org/10.1002/9781118872079.ch9), 2015.
- Duflot, V., Dils, B., Baray, J. L., De Mazière, M., Attié, J. L., Vanhaelewyn, G., Senten, C., Vigouroux, C., Clain, G., and Delmas, R.: Analysis of the origin of the distribution of CO in the subtropical southern Indian Ocean in 2007, *J. Geophys. Res.*, 115, D22106, doi:[10.1029/2010JD013994](https://doi.org/10.1029/2010JD013994), 2010.
- Foucart, B., Sellegri, K., Tulet, P., Rose, C., Metzger, J.-M., and Picard, D.: High occurrence of new particle formation events at the Maïdo high-altitude observatory (2150 m), Réunion (Indian Ocean), *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 9243-9261, <https://doi.org/10.5194/acp-18-9243-2018>, 2018.
- Gordon, H., Sengupta, K., Rap, A., Duplissy, J., Frege, C., Williamson, C., Heinritzi, M., Simon, M., Yan, C., Almeida, J., Tröstl, J., Nieminen, T., Ortega, I. K., Wagner, R., Dunne, E. M., Adamov, A., Amorim, A., Bernhammer, A.-K., Bianchi, F., Breitenlechner, M., Brilke, S., Chen, X., Craven, J. S., Dias, A., Ehrhart, S., Fischer, L., Flagan, R. C., Franchin, A., Fuchs, C., Guida, R., Hakala, J., Hoyle, C. R., Jokinen, T., Junninen, H., Kangasluoma, J., Kim, J., Kirkby, J., Krapf, M., Kürten, A., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Makhmutov, V., Mathot, S., Molteni, U., Monks, V., Onnela, A., Peräkylä, O., Piel, F., Petäjä, T., Praplan, A. P., Pringle, K. J., Richards, N. A. D., Rissanen, M. P., Rondo, L., Sarnela, N., Schobesberger, S., Scott, C. E., Seinfeld, J. H., Sharma, S., Sipilä, M., Steiner, G., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tomé, A., Virtanen, A., Vogel, A. L., Wagner, A. C., Wagner, P. E., Weingartner, E., Wimmer, D., Winkler, P. M., Ye, P., Zhang, X., Hansel, A., Dommen, J., Donahue, N.



- M., Worsnop, D. R., Baltensperger, U., Kulmala, M., Curtius, J., and Carslaw, K. S.: Reduced anthropogenic aerosol radiative forcing caused by biogenic new particle formation, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 113, 12053–12058, 2016.
- Gordon, H., Kirkby, J., Baltensperger, U., Bianchi, F., Breitenlechner, M., Curtius, J., Dias, A., Dommen, J., Donahue, N., Dunne, E., Duplissy, J., Ehrhart, S., Flagan, R., Ferge, C., Fuchs, C., Hansel, A., Hoyle, C., Kulmala, M., Kürten, A., Lehtipalo, K., Makhmutov, V., Molteni, U., Rissanen, M., Stozhkov, Y., Tröstl, J., Tsagkogeorgas, G., Wagner, R., Williamson, C., Wimmer, D., Winkler, P., Yan, C., and Carslaw, K.: Causes and importance of new particle formation in the present-day and preindustrial atmospheres, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 122, 8739–8760, <https://doi.org/10.1002/2017JD026844>, 2017.
- 5 Hammer, E., Bukowiecki, N., Gysel, M., Jurányi, Z., Hoyle, C. R., Vogt, R., Baltensperger, U., and Weingartner, E.: Investigation of the effective peak supersaturation for liquid-phase clouds at the high-alpine site Jungfraujoch, Switzerland (3580ma.s.l.), *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 1123–1139, doi:10.5194/acp-14-11232014, 2014.
- 10 Hervo, M., Quennehen, B., Kristiansen, N. I., Boulon, J., Stohl, A., Fréville, P., Pichon, J.-M., Picard, D., Labazuy, P., Gouhier, M., Roger, J.-C., Colomb, A., Schwarzenboeck, A., and Sellegrì, K.: Physical and optical properties of 2010 Eyjafjallajökull volcanic eruption aerosol: ground-based, Lidar and airborne measurements in France, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1721–1736, <https://doi.org/10.5194/acp-12-1721-2012>, 2012.
- 15 Hirsikko, A., Laakso, L., Horrak, U., Aalto, P. P., Kerminen, V. and Kulmala, M.: Annual and size dependent variation of growth rates and ion concentrations in boreal forest, *Boreal Environ. Res.*, 10(5), 357, 2005.
- Hirsikko, A., Vakkari, V., Tiitta, P., Manninen, H. E., Gagné, S., Laakso, H., Kulmala, M., Mirme, A., Mirme, S., Mabaso, D., Beukes, J. P. and Laakso, L.: Characterisation of sub-micron particle number concentrations and formation events in the western Bushveld Igneous Complex, South Africa, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(9), 3951–3967, doi:10.5194/acp12-3951-2012, 2012.
- 20 Jokinen, T., Sipilä, M., Junninen, H., Ehn, M., Lönn, G., Hakala, J., Petäjä, T., Mauldin III, R. L., Kulmala, M., and Worsnop, D. R.: Atmospheric sulphuric acid and neutral cluster measurements using CI-API-TOF, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 4117–4125, <https://doi.org/10.5194/acp-12-4117-2012>, 2012.
- Junninen, H., Ehn, M., Petäjä, T., Luosujärvi, L., Kotiaho, T., Kostianen, R., Rohner, U., Gonin, M., Fuhrer, K., Kulmala, M., and Worsnop, D. R.: A high-resolution mass spectrometer to measure atmospheric ion composition, *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 1039–1053, <https://doi.org/10.5194/amt-3-1039-2010>, 2010.
- 25 Jurányi, Z., Gysel, M., Weingartner, E., Bukowiecki, N., Kammermann, L., and Baltensperger, U.: A 17 month climatology of the cloud condensation nuclei number concentration at the high alpine site Jungfraujoch, *J. Geophys. Res.*, 116, D10204, doi:10.1029/2010JD015199, 2011.
- 30 Kerminen, V.-M., Paramonov, M., Anttila, T., Riipinen, I., Fountoukis, C., Korhonen, H., Asmi, E., Laakso, L., Lihavainen, H., Swietlicki, E., Svenningsson, B., Asmi, A., Pandis, S. N., Kulmala, M., and Petäjä, T.: Cloud condensation nuclei production associated with atmospheric nucleation: a synthesis based on existing literature and new results, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 12037–12059, doi:10.5194/acp-12-12037-2012, 2012.
- Kerminen, V.-M., Chen, X., Vakkari, V., Petäjä, T., Kulmala, M., and Bianchi, F.: Atmospheric new particle formation and growth: review of field observations, *Environ. Res. Lett.*, 10, <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aadf3c>, 2018.
- 35 Kuang, C., McMurry, P. H., McCormick, A. V. and Eisele, F. L.: Dependence of nucleation rates on sulfuric acid vapor concentration in diverse atmospheric locations, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 113(D10), <https://doi.org/10.1029/2007JD009253>, 2008.



- Kulmala, M., Lehtinen, K. E. J. and Laaksonen, A.: Cluster activation theory as an explanation of the linear dependence between formation rate of 3nm particles and sulphuric acid concentration, *Atmos Chem Phys*, 6(3), 787–793, doi:10.5194/acp-6-787-2006, 2006.
- 5 Kulmala, M., Petäjä, T., Nieminen, T., Sipilä, M., Manninen, H. E., Lehtipalo, K., Dal Maso, M., Aalto, P. P., Junninen, H., and Paasonen, P.: Measurement of the nucleation of atmospheric aerosol particles, *Nat. Protoc.*, 7, 1651–1667, doi:10.1038/nprot.2012.091, 2012.
- 10 Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H. E., Nieminen, T., Petäjä, T., Sipilä, M., Schobesberger, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T., Järvinen, E., Äijälä, M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aalto, P. P., Paasonen, P., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Aalto, J., Hakola, H., Makkonen, U., Ruuskanen, T., Mauldin, R. L., Duplissy, J., Vehkamäki, H., Bäck, J., Kortelainen, A., Riipinen, I., Kurtén, T., Johnston, M. V., Smith, J. N., Ehn, M., Mentel, T. F., Lehtinen, K. E. J., Laaksonen, A., Kerminen, V.-M. and Worsnop, D. R.: Direct Observations of Atmospheric Aerosol Nucleation, *Science*, 339(6122), 943–946, doi:10.1126/science.1227385, 2013.
- 15 Lehtinen, K. E. J., Dal Maso, M., Kulmala, M. and Kerminen, V.-M.: Estimating nucleation rates from apparent particle formation rates and vice versa: Revised formulation of the Kerminen–Kulmala equation, *J. Aerosol Sci.*, 38(9), 988–994, doi:10.1016/j.jaerosci.2007.06.009, 2007.
- Määttänen, A., Merikanto, J., Henschel, H., Duplissy, J., Makkonen, R., Ortega, I. K., and Vehkamäki, H.: New parameterizations for neutral and ion-induced sulfuric acid – water particle formation in nucleation and kinetic regimes, *J. Geophys. Res.*, 123, 1269 – 1296, <https://doi.org/10.1002/2017JD027429>, 2018.
- 20 Makkonen, R., Asmi, A., Kerminen, V.-M., Boy, M., Arneth, A., Hari, P., and Kulmala, M.: Air pollution control and decreasing new particle formation lead to strong climate warming, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1515–1524, doi:10.5194/acp-12-15152012, 2012.
- 25 Mallik, C., Ghosh, D., Ghosh, D., Sarkar, U., Lal, S., and Venkataramani, S.: Variability of SO₂, CO, and light hydrocarbons over a megacity in Eastern India: effects of emissions and transport, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21(14), 8692–8706, <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2795-x>, 2014.
- Mather, T. A.: Volcanoes and the environment: Lessons for understanding Earth's past and future from studies of present-day volcanic emissions, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 304, 160–179, 2015.
- 30 Mauldin III, R. L., Cantrell, C. A., Zondlo, M., Kosciuch, E., Eisele, F. L., Chen, G., Davis, D., Weber, R., Crawford, J., Blake, D., Bandy, A., and Thornton, D.: Highlights of OH, H₂SO₄, and methane sulfonic acid measurements made aboard the NASA P-3B during Transport and Chemical Evolution over the Pacific, *J. Geophys. Res.*, 108(D20), 8796, doi:10.1029/2003JD003410, 2003.
- Merikanto, J., Spracklen, D. V., Mann, G. W., Pickering, S. J., and Carslaw, K. S.: Impact of nucleation on global CCN, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 8601–8616, doi:10.5194/acp-9-8601-2009, 2009.
- 35 Mikkonen, S., Romakkaniemi, S., Smith, J. N., Korhonen, H., Petäjä, T., Plass-Duelmer, C., Boy, M., McMurry, P. H., Lehtinen, K. E. J., Joutsensaari, J., Hamed, A., Mauldin III, R. L., Birmili, W., Spindler, G., Arnold, F., Kulmala, M., and Laaksonen, A.: A statistical proxy for sulphuric acid concentration, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 11319–11334, doi:10.5194/acp-11-11319-2011, 2011.
- 40 Mirme, A., Tamm, E., Mordas, G., Vana, M., Uin, J., Mirme, S., Bernotas, T., Laakso, L., Hirsikko, A. and Kulmala, M.: A widerange multi-channel Air Ion Spectrometer, *Boreal Environ. Res.*, 12(3), 247–264, 2007.



- Myhre, G., Shindell, D., Bréon, F.-M., Collins, W., Fuglestedt, J., Huang, J., Koch, D., Lamarque, J.-F., Lee, D., Mendoza, B., Nakajima, T., Robock, A., Stephens, G., Takemura, T., and Zhang, H.: Anthropogenic and Natural Radiative Forcing, Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S.K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., and Midgley, P.M., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.
- 5 Penner, J.E., Andreae, M., Annegarn, H., Barrie, L., Feichter, J., Hegg, D., Jayaraman, A., Leitch, R., Murphy, D., Nganga, J., and Pitari, G.: Aerosols, their direct and indirect effects, Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by B. Nyenzi, B., and Prospero, J., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2001.
- 10 Petäjä, T., Mauldin, III, R. L., Kosciuch, E., McGrath, J., Nieminen, T., Paasonen, P., Boy, M., Adamov, A., Kotiaho, T., and Kulmala, M.: Sulfuric acid and OH concentrations in a boreal forest site, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 7435–7448, doi:10.5194/acp9-7435-2009, 2009.
- Roberts, G. C. and Nenes, A.: A continuous-flow streamwise thermal-gradient CCN chamber for atmospheric measurements, *Aerosol Sci. Technol.*, 39, 206–221, 2005.
- 15 Robock, A.: Volcanic eruptions and climate, *Reviews of Geophysics*, 38, 191 – 219, 2000.
- Rose, C., Boulon, J., Hervo, M., Holmgren, H., Asmi, E., Ramonet, M., Laj, P., and Sellegri, K.: Long-term observations of cluster ion concentration, sources and sinks in clear sky conditions at the high-altitude site of the Puy de Dôme, France, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 11573-11594, <https://doi.org/10.5194/acp-13-11573-2013>, 2013.
- 20 Rose, C., Sellegri, K., Velarde, F., Moreno, I., Ramonet, M., Weinhold, K., Krejci, R., Andrade, M., Wiedensohler, A., and Laj, P.: Frequent nucleation events at the high-altitude station of Chacaltaya (5240ma.s.l.), Bolivia, *Atmos. Environ.*, 102, 18–29, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.11.015, 2015.
- 25 Rose, C., Sellegri, K., Moreno, I., Velarde, F., Ramonet, M., Weinhold, K., Krejci, R., Andrade, M., Wiedensohler, A., Ginot, P., and Laj, P.: CCN production by new particle formation in the free troposphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 1529-1541, <https://doi.org/10.5194/acp-17-1529-2017>, 2017.
- Rosenfeld, D., Sherwood, S., Wood, R. and Donner, L.: Climate Effects of Aerosol Cloud Interactions, *Science*, 343(6169), 379–380, doi:10.1126/science.1247490, 2014.
- Schmidt, A., Carslaw, K. S., Mann, G. W., Rap, A., Pringle, K. J., Spracklen, D. V., Wilson, M., and Forster, P. M.: Importance of tropospheric volcanic aerosol for indirect radiative forcing of climate, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 7321-7339, <https://doi.org/10.5194/acp-12-7321-2012>, 2012.
- 30 Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N.: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, 2006.
- 35 Sihto, S.-L., Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Dal Maso, M., Petäjä, T., Riipinen, I., Korhonen, H., Arnold, F., Janson, R., Boy, M., Laaksonen, A. and Lehtinen, K. E. J.: Atmospheric sulphuric acid and aerosol formation: implications from atmospheric measurements for nucleation and early growth mechanisms, *Atmos Chem Phys*, 6(12), 4079–4091, doi:10.5194/acp-6-40792006, 2006.
- Sipilä, M., Berndt, T., Petäjä, T., Brus, D., Vanhanen, J., Stratmann, F., Patokoski, J., Mauldin, R. L., Hyvärinen, A.-P., Lihavainen, H. and Kulmala, M.: The Role of Sulfuric Acid in Atmospheric Nucleation, *Science*, 327(5970), 1243–1246, doi:10.1126/science.1180315, 2010.



- Sipilä, M., Sarnela, N., Jokinen, T., Henschel, H., Junninen, H., Kontkanen, J., Richters, S., Kangasluoma, J., Franchin, A., Peräkylä, O., Rissanen, M. P., Ehn, M., Vehkamäki, H., Kurten, T., Berndt, T., Petäjä, T., Worsnop, D., Ceburnis, D., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., and O'Dowd, C.: Molecular-scale evidence of aerosol particle formation via sequential addition of HIO₃, *Nature*, 537, 532-534, doi:10.1038/nature19314, 2016.
- 5 Tröstl, J., Herrmann, E., Frege, C., Bianchi, F., Molteni, U., Bukowiecki, N., Hoyle, C. R., Steinbacher, M., Weingartner, E., Dommen, J., Gysel, M., and Baltensperger, U.: Contribution of new particle formation to the total aerosol concentration at the high altitude site Jungfraujoch (3580ma.s.l., Switzerland), *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 121, 11692–11711, doi:10.1002/2015JD024637, 2016.
- Tulet, P., Di Muro, A., Colomb, A., Denjean, C., Duflost, V., Arellano, S., Foucart, B., Brioude, J., Sellegri, K., Peltier, A., Aiuppa, A., Barthe, C., Bhugwant, C., Bielli, S., Boissier, P., Boudoire, G., Bourriane, T., Brunet, C., Burnet, F., Cammas, J.-P., Gabarrot, F., Galle, B., Giudice, G., Guadagno, C., Jeamblu, F., Kowalski, P., Leclair de Bellevue, J., Marquestaut, N., Mékies, D., Metzger, J.-M., Pianezze, J., Portafaix, T., Sciare, J., Tournigand, A., and Villeneuve, N.: First results of the Piton de la Fournaise STRAP 2015 experiment: multidisciplinary tracking of a volcanic gas and aerosol plume, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 5355-5378, <https://doi.org/10.5194/acp-17-5355-2017>, 2017.
- 10
- Vakkari, V., Laakso, H., Kulmala, M., Laaksonen, A., Mabaso, D., Molefe, M., Kgabi, N., and Laakso, L.: New particle formation events in semi-clean South African savannah, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3333-3346, <https://doi.org/10.5194/acp-11-3333-2011>, 2011.
- 15 Vanhanen, J., Mikkilä, J., Lehtipalo, K., Sipilä, M., Manninen, H. E., Siivola, E., Petäjä, T. and Kulmala, M.: Particle Size Magnifier for Nano-CN Detection, *Aerosol Sci. Technol.*, 45(4), 533–542, doi:10.1080/02786826.2010.547889, 2011.
- Venzac, H., Sellegri, K., Laj, P., Villani, P., Bonasoni, P., Marinoni, A., Cristofanelli, P., Calzolari, F., Fuzzi, S. and Decesari, S.: High frequency new particle formation in the Himalayas, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 105(41), 15666–15671, 2008.
- 20 Vigouroux, C., Stavrakou, T., Whaley, C., Dils, B., Duflost, V., Hermans, C., Kumps, N., Metzger, J.-M., Scolas, F., Vanhaelewyn, G., Müller, J.-F., Jones, D. B. A., Li, Q., and De Mazière, M.: FTIR time-series of biomass burning products (HCN, C₂H₆, C₂H₂, CH₃OH, and HCOOH) at Reunion Island (21° S, 55° E) and comparisons with model data, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 10367-10385, <https://doi.org/10.5194/acp-12-10367-2012>, 2012.
- 25 Wiedensohler, A., Birmili, W., Nowak, A., Sonntag, A., Weinhold, K., Merkel, M., Wehner, B., Tuch, T., Pfeifer, S., Fiebig, M., Fjåraa, A. M., Asmi, E., Sellegri, K., Depuy, R., Venzac, H., Villani, P., Laj, P., Aalto, P., Ogren, J. A., Swietlicki, E., Williams, P., Roldin, P., Quincey, P., Hüglin, C., FierzSchmidhauser, R., Gysel, M., Weingartner, E., Riccobono, F., Santos, S., Gröning, C., Faloon, K., Beddows, D., Harrison, R., Monahan, C., Jennings, S. G., O'Dowd, C. D., Marinoni, A., Horn, H.-G., Keck, L., Jiang, J., Scheckman, J., McMurry, P. H., Deng, Z., Zhao, C. S., Moerman, M., Henzing, B., De Leeuw, G., Lösschau, G. and Bastian, S.: Mobility particle size spectrometers: harmonization of technical standards and data structure to facilitate high quality long-term observations of atmospheric particle number size distributions, *Atmospheric Meas. Tech.*, 5, 657–685, doi:10.5194/amt-5-657-2012, 2012.
- 30 Yan, C., Dada, L., Rose, C., Jokinen, T., Nie, W., Schobesberger, S., Junninen, H., Lehtipalo, K., Sarnela, N., Makkonen, U., Garmash, O., Wang, Y., Zha, Q., Paasonen, P., Bianchi, F., Sipilä, M., Ehn, M., Petäjä, T., Kerminen, V.-M., Worsnop, D. R., and Kulmala, M.: The role of H₂SO₄-NH₃ anion clusters in ion-induced aerosol nucleation mechanisms in the boreal forest, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 13231-13243, <https://doi.org/10.5194/acp-18-13231-2018>, 2018.
- 35 Zelenski, M., Taran, Y., and Galle, B.: High emission rate of sulfuric acid from Bezymianny volcano, Kamchatka, *Geophys. Res. Lett.*, 42, 7005–7013, doi:10.1002/2015GL065340, 2015.

3.4 Schéma interprétatif de la localisation des processus de FNP dans le panache volcanique du Piton de la Fournaise

Basé sur les deux articles précédents, nous avons choisi d'effectuer un schéma récapitulatif des hypothèses de localisation des processus de FNP au sein du panache volcanique du Piton de la Fournaise 3.2. De part le caractère effusif de ses éruptions, le Piton de la Fournaise engendre des panaches volcaniques caractérisés par de fortes concentrations en gaz et de très faibles teneurs en particules solides. Tout comme l' H_2O et le CO_2 , le dioxyde de soufre émane de la bouche éruptive en concentration importante (>10000 ppb). La journée, ce SO_2 est très rapidement oxydé (photo-oxydation) et est transformé en acide sulfurique. En lien avec sa constante de réactivité très élevée, l'acide sulfurique est caractérisé par une durée de vie très courte dans l'atmosphère. Ce composé présente une affinité particulière avec les molécules d'eau et s'y associent rapidement pour former des hydrates. Si deux n -hydrates sont proches et si les conditions le permettent (P, T, saturation) ils peuvent nucléer. C'est la nucléation homogène binaire. Parce que cet enchaînement de processus est très rapide, on émet l'hypothèse qu'il se produit en majorité juste au dessus de l'évent. Néanmoins, une partie du SO_2 reste non-oxydée et une partie de l'acide sulfurique est encore disponible pour la nucléation et ces composés sont mesurés dans le domaine dispersif, depuis l'évent jusqu'au Maïdo. Par conséquent, les deux processus se déclenchent aussi à l'observatoire. Les phénomènes de condensation et de coagulation qui constituent la base du grossissement d'une particule opèrent aussi très rapidement dans les domaines convectif et dispersif du panache. Nous avons également mis en évidence l'émission possible de particules primaires directement à l'évent. Leurs origines présentent trois hypothèses : une phase vapeur primaire magmatique, le produit des interactions entre le système hydrothermal et la lave et/ou une oxydation immédiate du dioxyde de soufre à très haute température dans le cratère juste au dessus du magma. Une fois émises ces particules grossissent et sont advectées jusqu'au Maïdo. A l'observatoire, elles représenteraient 4 % du nombre totale de particules. De plus, lors de son advection jusqu'au Maïdo, le panache volcanique passe au dessus de plaine et de cirques (Plaine des Cafres, Mafate, Cilaos) caractérisés par une végétation dense et des zones agricoles. Bien que nous ayons montré que le précurseur majeur de la nucléation en condition de panache volcanique est l'acide sulfurique nous pensons que d'autres précurseurs sont en jeu.

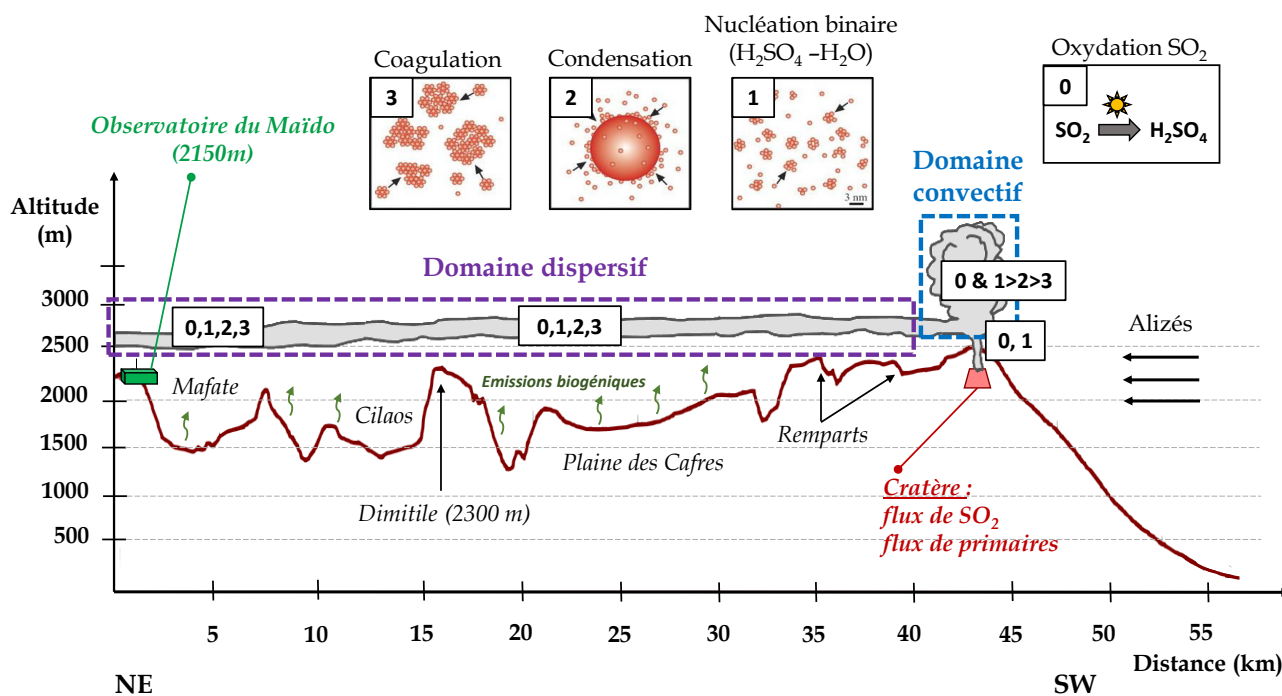


FIGURE 3.2 – Coupe verticale (Nord-est/Sud-Ouest) conclusive et interprétative quant à la localisation des processus de formation de nouvelles particules dans le panache volcanique du Piton de la Fournaise.

Les émissions biogéniques via les plantes (COV), les composés iodés marins au même titre que l'ammoniaque sous forme d'amines peuvent également influencer le processus de nucléation. La flore tropicale et insulaire de La Réunion est unique au monde de part sa diversité, un taux d'endémisme très élevé et une structure bien spécifique (jusqu'à 40 espèces d'arbres/ha, par comparaison à une forêt tempérée qui en compte en moyenne 5/ha). Le 3 décembre 2017 a été publié au Journal Officiel de la République Française le dernier arrêté définissant la liste de près de 1000 espèces de plantes dont 263 protégées. De plus, L'agriculture occupe 10 % de la population active réunionnaise et le territoire agricole (majoritairement de la canne à sucre) couvre 20 % du territoire de l'île (Institut National de la Statistique Economique, INSEE, 2017) principalement en faible pente ce qui peut entraîner la production d'amines et le déclenchement de la nucléation ternaire. Par ailleurs, il existe une variabilité saisonnière et spatiale de la biomasse de phytoplancton dans le nord-ouest de l'océan Indien (Veldhuis et al., 2005) et plus particulièrement sur la côte somalienne lors d'une forte remontée des eaux entre 7 °N et 11 °N en juillet. Bien que l'océan Indien soit un océan oligotrophe, les côtes réunionnaises sont parfois soumises à de petites efflorescences phytoplanctoniques après de fortes pluies, qui réchauffent l'eau et produisent des remontées (upwelling). Il semble également que, durant l'hiver austral,

l'île a déjà été sur la trajectoire du bloom phytoplanctonique de l'océan Indien, qui est composé à la fois du courant équatorial sud et du courant ouest australien [Duval et al. \(2015\)](#). Nous rappelons que la fréquence de nucléation au Maïdo hors panache est de 65 % et qu'en vue des faibles concentrations quotidiennes de dioxyde de soufre à l'observatoire l'influence de ces composés sur le nombre de particules totale n'est certainement pas minime. Finalement, les molécules de SO_2 , de H_2SO_4 , les particules primaires, celles fraîchement formées par nucléation et celles qui ont déjà grossi par condensation et/ou coagulation sont toutes transportées jusqu'à l'observatoire par l'intermédiaire des alizés. C'est en ayant recours à la modélisation que nous pourrions affiner les localisations et les hypothèses de vieillissement du panache.

Chapitre 4

Modélisation méso-échelle de panache volcanique



Photo aérienne d'une partie de l'enclos Fouqué et du panache volcanique généré par l'éruption du 18 février 2019 (photo crédit Brieuc Coessens)

4.1 Outils et développement

4.1.1 Méso-NH

Méso-NH est un modèle atmosphérique (Lafore et al. (1997), Lac et al. (2018)) à aire limitée dédié à la recherche (<http://mesonh.aero.obs-mip.fr/>) et conjointement développé à Toulouse par le Laboratoire d'Aérodynamique (LA) et le Centre National de Recherches Météorologiques de Météo-France (CNRM) depuis 1993. A ce jour, ce sont plus de 600 publications dont 143 thèses qui mentionnent l'utilisation de ce modèle et qui composent la base de données disponible sur <http://mesonh.aero.obs-mip.fr/cgi-bin/mesonh/publi.pl?art=on&phd=on>.

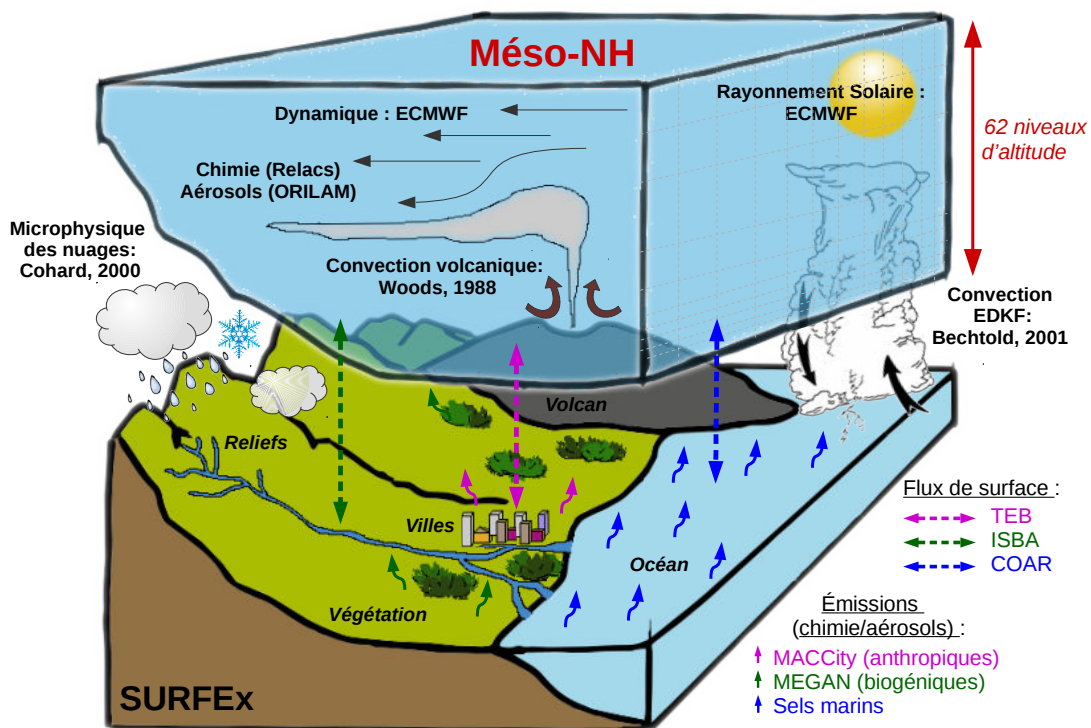


FIGURE 4.1 – Schéma de présentation du modèle Méso-NH couplé à SURFEx. Les différentes paramétrisations physique ainsi que la prise en compte des flux de surface et des émissions chimique ou d'aérosols sont également représentés.

Il utilise un système d'équations non-hydrostatiques, ce qui lui permet de traiter des situations de petites (de 10 à 50 m de résolution horizontale) et grandes (quelques dizaines de kilomètres de résolution horizontale) échelles. Il fait également l'hypothèse d'un écoulement anélastique pour éliminer la propagation rapide d'ondes sonores. La dynamique atmosphérique de ce modèle est fondamentalement décrite par les équations de

Navier-Stokes (ou équations primitives) qui s'appuient sur des concepts de conservation de masse, de quantité de mouvement et d'énergie. Les variables pronostiques sont les trois composantes du vent (u, v, w); la température potentielle θ ; l'énergie cinétique turbulente TKE ainsi que les rapports de mélange en vapeur d'eau et en hydrométéores. Le modèle peut exécuter des cas réalistes ou idéalisés c'est à dire qu'il laisse le choix de prendre en compte ou non des simplifications. Par exemple il est possible d'utiliser une orographie simple ou encore de négliger la courbure de la Terre. Il peut être utilisé en configuration 3-D, 2-D ou 1-D. Les formes 2-D et 1-D sont obtenues en imposant une configuration idéalisée et en omettant les termes d'advection (sur l'horizontale pour la configuration 2D et dans les trois directions pour la 1-D). Même si les grandes grilles sont de plus en plus utilisées en lien avec le développement des calculateurs (Pantillon et al., 2013; Dauhut et al., 2015), la technique d'imbrication de grilles communément appelée «grid nesting» a été introduite dans le modèle Méso-NH afin de réduire le nombre de grilles de calcul et donc le coût numérique Clark and Farley (1984). Elle permet de lancer simultanément plusieurs modèles (jusqu'à huit) pour différentes résolutions horizontales. Cette méthode est entièrement présentée et détaillée dans la publication de Stein et al. (2000). Un module de chimie pour la phase gazeuse et un pour la phase aérosols sont également implémentés dans le modèle. Le schéma chimique en phase gazeuse est une mise à jour de la version originale du schéma appelé ReLACS (Regional Lumped Atmospheric Chemical Scheme; Crassier et al. (2000)) qui est lui-même réduit du mécanisme chimique RACM (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism, Stockwell et al. (1997)). Celui qui concerne la phase aérosol reproduit les aérosols naturels primaires, les aérosols secondaires et les interactions chimiques (Tulet et al., 2005; Grini et al., 2006; Bègue et al., 2012). D'autres paramétrisations physiques comme celles pour la convection (Bechtold et al. (2001)) ou encore pour la microphysique des nuages (Cohard and Pinty (2000)) y sont également développées. Méso-NH est couplé avec un modèle de surface appelé SURFEx (SURFace Externalisée) qui permet de calculer les flux de surface pour différents types de couvertures (végétation, zones urbanisées, lacs et océans). Ces dernières sont définies dans la base de données ECOCLIMAP (Masson et al., 2003; Faroux et al., 2013). Les données qui concernent la dynamique atmosphérique et le rayonnement solaire sont issues de la base de données établie par le centre européen ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts : <https://www.ecmwf.int/>).

4.1.1.1 Le schéma de surface

SURFEx simule les bilans d'eau et d'énergie à la surface du sol et dans la couche limite de surface par l'intermédiaire du modèle ISBA (Interaction Soil-Biosphere-Atmosphere; [Noilhan and Planton \(1989\)](#)), celle pour les surfaces marines par le modèle Water-flux, celle pour les flux turbulents au dessus des surfaces océaniques COARE (Coupled Ocean-Atmosphere Response Experiment, [Fairall et al. \(2003\)](#)) et celle pour les zones urbanisées par le modèle TEB (town Energy Balance; [Masson \(2000\)](#)). Néanmoins, n'existant pas de cadastres répertoriant la distribution des villes à La Réunion, TEB n'a pas été activé lors des simulations. SURFEx simule également les flux chimiques gazeux et particulaires par l'intermédiaire d'ECCAD (Emissions of atmospheric Compounds Compilation of Ancillary Data; <http://eccad.aeris-data.fr/>). Il s'agit d'un regroupement de base de données d'émission : MACCity, GFED3 et MEGAN. Les émissions anthropogéniques mensuelles proviennent de MACCity (MACC/CityZEN EU projects; [Lamarque et al. \(2010\)](#)) avec une résolution de grille horizontale de 0.5° (≈ 50 km). Pour représenter les feux de forêt, la base de données GFED3 (Global Fire Emissions Database version 3; [Van der Werf et al. \(2010\)](#)) est utilisée avec la même résolution de grille horizontale. Les émissions biogéniques sont modélisées par MEGAN, v2.1 (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature; [Guenther et al. \(2012\)](#)) et a récemment été implémentée dans ISBA. Le travail récent de Eric Bourriane au LACy a permis de représenter à 100 m de résolution les paramètres d'entrée de MEGAN (LAI, efficacité d'émission de composés organiques volatiles par classe de végétation)

4.1.1.2 Le schéma de convection volcanique

Dans le domaine convectif du panache, c'est à dire au dessus de la bouche éruptive, les conditions atmosphériques sont perturbées et complexes. Ces perturbations sont essentiellement liées à la présence de lave qui représente une source de chaleur importante ainsi qu'à l'émanation de volumes considérables de gaz. En conséquence, il est nécessaire d'utiliser un schéma de convection volcanique basé sur les paramètres physiques de l'éruption. De plus, ce type de schéma permet également de régler minutieusement la hauteur d'injection du panache. En effet, dans cette étude il est primordial de pouvoir ajuster cette hauteur puisqu'elle influence lourdement le sens de propagation des molécules/particules en altitude. Ceci n'est pas possible si l'on injecte simplement un flux de gaz à l'évent. En se basant à la fois sur les travaux de [Woods \(1988\)](#) et ceux de [Sivia et al. \(2015\)](#), Francois Gheusi du Laboratoire d'Aérodologie de Toulouse a récemment développé un schéma de convection volcanique adapté à Méso-NH.

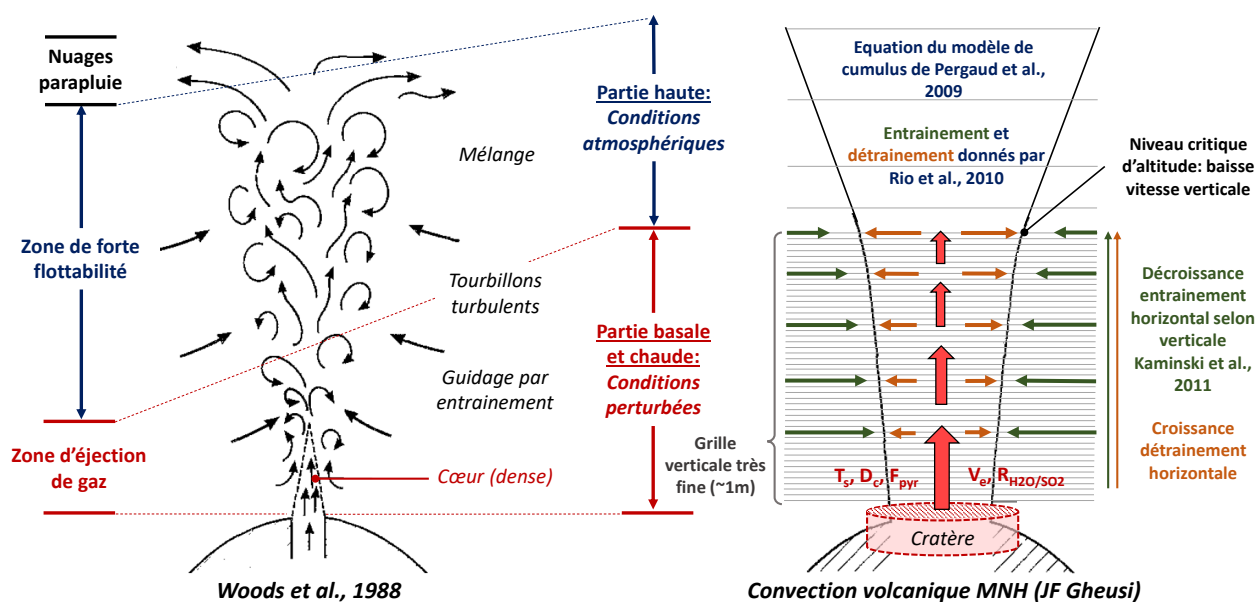


FIGURE 4.2 – Schéma représentatif d’un panache volcanique selon Woods (1988) à gauche et figure illustrant le schéma de convection volcanique développé et inclus dans Méso-NH par J.F. Gheusi.

La figure 4.2 décrit la méthode utilisée. Il s’agit d’une construction verticale de calculs dans laquelle on distingue la partie basse et la partie haute du panache volcanique. Le calcul de la partie basse et chaude du panache est régi par les équations de Woods (1988). Ce calcul se base sur les caractéristiques de l’éruption que sont le diamètre de l’évent, la température de surface, la fraction pyroclastique, le rapport H_2O/SO_2 et la vitesse d’éjection du matériel volcanique. Il est réalisé dans une grille verticale très fine ($\sim 1m$). Un modèle 1D stationnaire calcule à chaque étage vertical un bilan de masse, d’énergie et de quantité de mouvement. Ses caractéristiques sont ensuite interpolées sur la grille verticale de MésoNH. Un élément important est l’échange latéral d’air qui est défini par les coefficients d’entraînement (dans le panache) et de déentraînement (hors du panache). Ceux-ci ne sont pas constants avec l’altitude et la variation du coefficient d’entraînement suit la formulation donnée par Kaminski et al. (2011). Cet échange latéral influence grandement la vitesse verticale du panache et par conséquent, sa flottabilité. En effet, à une certaine altitude, le déentraînement devient plus important, la vitesse verticale baisse drastiquement et le panache ralentit. L’intégration verticale des calculs de Woods (1988) cesse lorsque la vitesse verticale devient inférieure à un seuil critique. Au-dessus de ce niveau critique, les conditions dans le panache sont proches de celles de l’atmosphère environnante (température et saturation de la vapeur d’eau proches de l’ambiant), ce sont alors les équations du modèle de cumulus 1D de Pergaud et al. (2009) qui prennent le

relais de l'intégration verticale. Dans cette partie haute, les coefficients d'entraînement et de déentraînement sont définis par les formulations de [Rio et al. \(2010\)](#), établies pour des cas de pyroconvection. En définitive, les variables de Méso-NH servent de valeurs d'entrée au modèle de panache volcanique. Pour que la modélisation soit correcte il est nécessaire d'inclure le phénomène de rétro-action c'est à dire d'inclure les modifications qu'engendre le panache volcanique sur l'environnement Méso-NH. Pour ce faire, des flux nets d'énergie ou de masse (des divers constituants atmosphériques) sont calculés à partir des caractéristiques du panache à tous les niveaux. La convergence de ce flux entre deux niveaux produit des termes sources utilisés pour faire évoluer Méso-NH.

4.1.1.3 Le schéma chimique en phase gazeuse

Le mécanisme chimique utilisé en phase gazeuse est une mise à jour de la version originale du schéma appelé ReLACS (Regional Lumped Atmospheric Chemical Scheme ; [Crassier et al. \(2000\)](#)) qui est lui-même réduit du mécanisme chimique RACM (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism, [Stockwell et al. \(1997\)](#)).

Nom de l'espèce	H_{298} (M atm ⁻¹)	$\Delta H/R$ (K)	Ref.	α	Ref.
O3	1.0×10^{-2}	-2830	Sander et al. (2006)	0.05	Sander et al. (2006)
OH	3.9×10^1		Sander et al. (2006)	0.05	Estimated
HO ₂	6.9×10^2		Sander et al. (2006)	0.2	Sander et al. (2006)
H ₂ O ₂	7.73×10^4	-7310	Sander et al. (2006)	0.11	Davidovits et al. (1995)
NO	1.92×10^{-3}	-1790	Sander et al. (2006)	0.0001	Sander et al. (2006)
NO ₂	1.4×10^{-2}		Sander et al. (2006)	0.0015	Sander et al. (2006)
NO ₃	3.8×10^{-2}		Sander et al. (2006)	0.05	Estimated
N ₂ O ₅	2.1	-3400	Fried et al. (1994)	0.0037	George et al. (1994)
HNO ₃	2.1×10^5	-8700	Schwartz and White (1981)	0.054	Davidovits et al. (1995)
HNO ₂	5.0×10^1	-4900	Becker et al. (1996)	0.05	Bongartz et al. (1994)
HNO ₄	1.2×10^4	-6900	Régimbal et Mozurkewich (1997)	0.05	Estimated
NH ₃	6.02×10^1	-4160	Sander et al. (2006)	0.04	Sander et al. (2006)
SO ₂	1.36	-2930	Sander et al. (2006)	0.11	Sander et al. (2006)
H ₂ SO ₄	2.1×10^5	-8700	Estimated as HNO ₃	0.07	Davidovits et al. (1995)
CO ₂	3.4×10^{-2}	-2710	Sander et al. (2006)	0.0002	Sander et al. (2006)
CH ₃ O ₂	2.7	-2030	Estimated	0.05	Estimated
CH ₃ OOH	3.0×10^2	-5280	Sander et al. (2006)	0.007	Sander et al. (2006)
HCHO	3.23×10^3	-7100	Sander et al. (2006)	0.04	Sander et al. (2006)
HCOOH	8.9×10^3	-6100	Sander et al. (2006)	0.012	Davidovits et al. (1995)
CH ₃ COOH	4.1×10^3	-6300	Sander et al. (2006)	0.03	Sander et al. (2006)

TABLE 4.1 – Listing de certaines espèces chimiques solubles appartenant au schéma ReLACS mis à jour. Chacune se voit attribué une valeur de la constante de Henry à 298 K (H_{298}), une dépendance à la température ($\Delta H/R$) ainsi qu'un coefficient d'accommodation (α). Source : [Leriche et al. \(2013\)](#)

La réduction du nombre d'espèces a pour but de réduire le temps de calcul consacré à la chimie. Dans la version originale, 37 espèces pronostiques donnaient lieu à 128 réactions. Les équations sont écrites à l'équilibre et tiennent compte des dépendances de température, des constantes de Henry ou en encore de coefficients (voir exemple en table 4.1). De plus, 4 nouvelles espèces ont été implémentées à savoir l'ammoniaque, l'acide sulfurique, le radical hydroxyle et l'acide formique. Dans ce cas, l'acide sulfurique disponible pour la nucléation ou la condensation est un produit direct de la réaction entre le radical hydroxyle et le dioxyde de soufre. La variation de la concentration d' H_2SO_4 en phase gazeuse est par conséquent fortement dépendante du rayonnement. Les taux de photolyse sont calculés à l'aide du modèle de rayonnement TUV (Tropospheric Ultraviolet and Visible radiation model; (Madronich and Flocke, 1999)). Du fait d'un nombre important d'équations chimiques à résoudre (ExQSSA), l'utilisation du schéma chimique est très coûteuse. Pour parer à cet aspect contraignant, il est possible d'inclure un pas de temps chimique propre à cette résolution. Enfin, en ce qui concerne les aérosols, les conditions initiales et limites des espèces chimiques gazeuses ont été prises à partir des données MOZART-4.

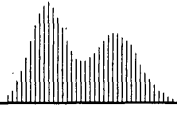
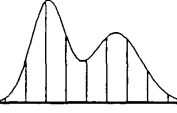
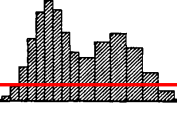
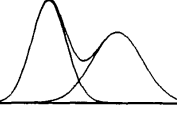

4.1.1.4 Le schéma d'aérosol

ORILAM (ORganic Inorganic Lognormal Aerosol Model; Tulet et al. (2005)) est le schéma d'aérosol utilisé dans Méso-NH cette étude. Sa fonction est de calculer l'évolution de la distribution en taille des aérosols dans le temps et dans l'espace. Comme vu en section 2.1.1 la distribution en taille des aérosols à un instant donné peut-être approximée par plusieurs modes lognormaux. Pour appréhender ce type de spectre, il est possible d'avoir recours à différentes approches mathématiques (ex figure 4.3).

Approches mathématiques

Les méthodes les plus utilisées restent l'approche sectionnelle (Gelbard et al., 1980) et l'approche modale (Whitby et al., 1991; Binkowski and Shankar, 1995). L'approche de type sectionnel est classique de par sa capacité à schématiser des distributions d'aérosols par une distribution en taille régulière. Cette représentation prend la forme d'un nombre N_i de sections de tailles bien déterminées (cf section 2.1.3). Cette hypothèse a pour résultat de déboucher sur une distribution en taille des particules d'aérosols sous forme d'une série de classes de tailles. La plupart des techniques sectionnelles assument que les frontières entre sections restent fixes dans le temps. Cette particularité conduit à l'apparition d'une diffusion numérique importante lorsqu'une distribution initiale assez large se rétrécit par augmentation en volume des particules.

De plus, la précision de ce type de représentation dépend fortement du nombre de sections choisies. L'approche de type modal, tient compte des modes lognormaux (cf section 2.1.3) dans leur intégralité. Ces derniers sont caractérisés par un nombre donné de moments. La principale limitation de cette approche tient à ce que la forme de la distribution des particules est prédéterminée et que le nombre de modes doit être choisi au préalable. Plusieurs études ont été menées afin de comparer ces deux approches (Seigneur et al., 1986; Tsang and Rao, 1988; Harrington and Kreidenweis, 1998; Zhang et al., 1999; Mann et al., 2012a). Par exemple, Harrington and Kreidenweis (1998) ont comparé un modèle modal à 2 modes et 2 moments à un modèle sectionnel avec un nombre variable de sections pour les processus de coagulation, nucléation, condensation et dépôt sec. Ils ont montré que, pour un nombre identique d'équations, le modèle modal fournit de meilleurs résultats que le modèle sectionnel si ce dernier n'était pas défini par un nombre suffisant de « bin ».

Noms	Représentations	Nombre d'équation à résoudre
Discrète		N tend vers l'infini
Spline		$k \times N$
Sectionnelle		N
Modale		$2 \times k$
Monodispersée		2

Choix pour ORILAM
Distribution donnée
par eq [1]

FIGURE 4.3 – Différentes approches pour représenter le spectre granulométrique dans un modèle, Whitby and McMurry (1997). Dans notre cas, l'approche modale a été retenue.

Zhang et al. (1999) ont comparé les résultats d'une approche modale à 3 moments à une approche sectionnelle évolutive. Ils ont conclu que de meilleures reproductions des processus de coagulation et de condensation peuvent être obtenues via une approche

sectionnelle. En revanche ils soulignent que la méthode par les modes, moins coûteuse, peut se montrer très satisfaisante si les dispersions de chacun des modes ne sont pas fixées mais variables. En ce qui concerne le processus de nucléation, ils expliquent qu'aucun de leur algorithme n'a permis d'arriver à de bon résultats de par l'extrême sensibilité des paramètres environnementaux. Ne s'étant basés que sur des calculs bruts de taux de nucléation, il mettent finalement en exergue l'importance d'une méthode basée sur l'expression de taux relatifs de nucléation et de condensation. Dans une publication plus récente, Mann et al. (2012a) ont comparé les résultats d'un système sectionnel et d'un système modal à des observations. Ils montrent qu'avec les deux types de méthode, les principales caractéristiques de l'évolution en taille des particules sont corrélées avec les observations. En outre, les auteurs démontrent que le modèle modal conduit à de meilleurs résultats mais seulement si les paramètres de la loi lognormale sont bien ajustés. En se basant majoritairement sur ces études, Tulet et al. (2005) ont choisi d'intégrer une représentation modale dans le modèle d'aérosol (cf figure 4.3).

Le choix du spectre granulométrique

Le spectre retenu répartit les particules d'aérosols en deux catégories de modes. Le premier mode (mode i) représente les particules fines fraîchement émises alors que le second (mode j) correspond à des particules plus grosses. Chaque mode est représenté par une distribution log-normale 4.1 :

$$n(\ln D) = \frac{N}{\sqrt{2\pi \ln \sigma_m}} \exp \left(-\frac{\ln^2 \left(\frac{D}{D_m} \right)}{2 \ln^2(\sigma_m)} \right) \quad (4.1)$$

où N est la concentration totale en particules (.cm^{-3}), D le diamètre (μm), D_m , le diamètre moyen et σ_m la dispersion du mode. Le nombre, le diamètre moyen et la dispersion du mode sont les trois paramètres statistiques qui définissent alors un mode et peuvent chacun être référés à « un moment » précis. A défaut du diamètre, il est à noter que dans le modèle ainsi que dans les équations qui vont suivre, c'est le rayon de la particule r_p qui est pris en compte, R_m étant alors le rayon médian.

La méthode des moments

L'évolution temporelle de la distribution en taille des aérosols est gouvernée par une équation générale dynamique 4.2 (Friedlander et al. (1977); Seinfeld and Pandis (2006)) de type intégral-différentiel, pour laquelle n'existe aucune solution analytique générale :

$$\frac{\partial n(r_p)}{\partial t} = f(n(r_p)) \quad (4.2)$$

où n représente la fonction de distribution en taille des particules d'aérosols (molecules.cm^{-3}) et r_p est le rayon de la particule (μm). Lorsqu'on intègre cette équation on obtient un système 4.3 de la forme :

$$\frac{\partial M_k}{\partial t} = f(M_k) \quad (4.3)$$

où f peut être décomposée comme la somme 4.4 des processus intervenants dans la distribution et figurants en annexe1 selon Friedlander et al. (1977) :

$$f = f_{convection} + f_{externes} + f_{diffusion} + f_{coagulation} + f_{grossissement} + f_{sources} \quad (4.4)$$

et où le moment d'ordre k est donné par le terme 4.5 :

$$M_k = \int_0^{\infty} r_p^k n(r_p) dr_p \quad (4.5)$$

Moyennant un certain nombre d'hypothèses, l'équation 4.3 alors appelée « équation des moments » devient un système fermé lorsque l'on exprime directement $f(M_k)$ en terme de moments. C'est la « méthode des moments ». Lorsque l'on intègre les modes i et j à l'équation 4.5, le moment d'ordre k relatif au mode i ou j est alors défini par :

$$M_{k,i,j} = \int_0^{\infty} r_p^k n_{i,j}(r_p) dr_p \quad (4.6)$$

Après intégration et avoir effectué le changement de variable suivant :

$$X = \frac{\ln\left(\frac{r_p}{2R_m}\right)}{\ln(\sigma)} \quad (4.7)$$

on obtient :

$$M_{k,i,j} = N_i R_{m,i,j}^k \exp\left(\frac{k^2}{2} \ln^2(\sigma_{m,i,j})\right) \quad (4.8)$$

On retrouve ici les trois paramètres de la distribution en taille lognormale des aérosols ($N_{i,j}$, $R_{m,i,j}$ et $\sigma_{m,i,j}$) et leurs relations avec les moments sont les suivantes :

$$N_{i,j} = \int_0^{\infty} r_p^0 n_i(r_p) dr_p = M_{0,i,j} \quad (4.9)$$

$$R_{m,i,j} = \left(\frac{M_{3,i,j}^4}{M_{6,i,j} M_{0,i,j}^3}\right)^{\frac{1}{6}} \quad (4.10)$$

$$\sigma_{m,i,j} = \exp\left(\frac{1}{3} \sqrt{\ln\left(\frac{M_{0,i,j} M_{6,i,j}}{M_{3,i,j}^2}\right)}\right) \quad (4.11)$$

avec $M_{3,i,j}$ étant connu physiquement comme étant approximativement le volume total du mode ($V_{i,j}$) :

$$M_{3,i,j} = \int_0^\infty r_p^3 n_{i,j}(r_p) dr_p = \frac{3}{4\pi} V_{i,j} \quad (4.12)$$

et $M_{6,i,j}$ comme étant une simple combinaison de $M_{0,i,j}$ et $M_{3,i,j}$ et est physiquement associé à la dispersion du mode :

$$M_{6,i,j} = \int_0^\infty r_p^6 n_{i,j}(r_p) dr_p = \frac{M_{3,i,j}^4}{R_{m,i,j}^6 M_{0,i,j}^3} \quad (4.13)$$

ORILAM est donc défini comme un schéma d'aérosol lognormal à trois moments (M_0 , M_3 et M_6).

Conceptualisation des processus présents dans ORILAM et affiliations aux modes

Dans ORILAM, seule l'espèce chimique H_2SO_4 est impliquée dans le processus de nucléation. Les autres espèces gazeuses ne nucléent pas. En outre, certaines espèces organiques comme les VOCs peuvent passer de la phase gazeuse à la phase condensée après réactions en phase aqueuse et ainsi former des SOA (Tulet et al., 2006) en faisant appel au modèle MPMPO (Model to Predict the Multiphase Partitionning of Organics, Griffin et al. (2003)). De la même manière, les composés inorganiques participent à la formation d'aérosols via un équilibre thermodynamique qui est calculé dans EQSAM (Metzger (2000)). Les molécules hydratées d'acide sulfurique ne restent pas longtemps en phase gazeuse et ont deux possibilités de réaction. Elles peuvent former une nouvelle particule par nucléation rencontrant d'autres molécules hydratées ou condenser sur des particules pré-existantes du mode i ou du mode j . Deux particules grossies peuvent se rencontrer au sein d'un même mode et former une nouvelle particule. C'est la coagulation intra-modale. Une particule du mode i peut coaguler avec une particule du mode j et la particule qui en résulte finit par appartenir logiquement au mode j , c'est la coagulation inter-modale. Lorsqu'il y a un recouvrement dimensionnel des spectres, il est nécessaire de réaffecter les particules entre les modes selon l'approche d'Ackermann qui les redistribue en fonction de leurs tailles. Ce processus est aussi appelé « mode merging » et a été implémenté sur la base des équations de Binkowski and Roselle (2003) (voir section 4.1.1.4). Au delà de ces processus, l'émission des particules primaires est un paramètre très important dans la prédiction du spectre de distribution. Dans ORILAM, ces particules sont directement injectées dans le mode i ou le mode j selon leurs tailles.

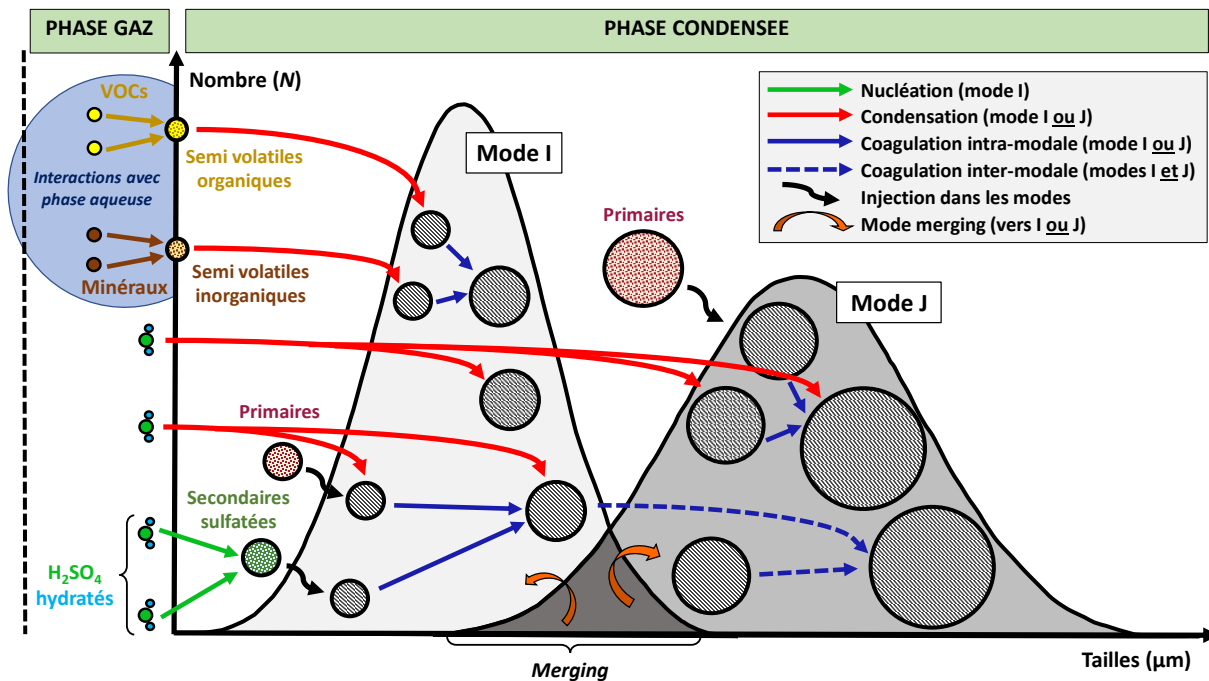


FIGURE 4.4 – Schéma représentant les différents processus présents dans ORILAM et leurs affiliations aux modes i et j . Seules les molécules hydratées d'acide sulfurique peuvent condenser dans les deux modes. L'approche modale implique un mélange interne ce qui signifie que tous les aérosols d'un mode présentent la même composition chimique.

La paramétrisation de la nucléation de Kulmala et al., 1998

La paramétrisation de Kulmala et al. (1998) était jusqu'à ce jour celle implémentée dans ORILAM. Néanmoins, elle n'était pas utilisée et l'approche consistait à faire condenser intégralement la masse d'acide sulfurique disponible sur les particules pré-existantes.

La théorie utilisée

Cette paramétrisation se base sur la théorie classique (CNT) de la nucléation homogène et binaire H₂SO₄/H₂O expliquée en section 2.3.1 et intègre également les effets d'hydratation de l'acide. L'objectif premier de la théorie est de déterminer la composition du cluster critique binaire. Les auteurs relatent que deux techniques étaient utilisées à l'époque à savoir celle de Doyle (1961) et celle de Wilemski (1984). Dans leur paramétrisation Kulmala et al. (1998), ont fait le choix d'utiliser celle de Wilemski (1984) qui consiste à rechercher le point-selle (saddle point) puis utiliser les formulations de Gibbs et de Kelvin vues en section 2.3.1. Cette méthode détourne les problèmes de tension de surface ou de densité de liquide liés au caractère microscopique des clusters critiques qui comprennent généralement moins de 100 molécules. De plus, leur choix a été conforté par

la validation de la méthode en 1997 par [Viisanen et al. \(1997\)](#). Les différences sur les taux de nucléation entre les deux démarches sont importantes et s'expliquent surtout par le fait que la composition est fortement dépendante des coefficients d'activité de l'acide sulfurique. En effet, dans la phase gazeuse, l'acide sulfurique a tendance à former des hydrates ce qui affecte son activité. Dans leur paramétrisation, les auteurs prennent en compte ce phénomène et appliquent des facteurs de corrections de l'hydratation. Ils précisent qu'avec leur calcul, la concentration d'hydrates contenant plus de 10 molécules est négligeable. La constante d'équilibre pour cette réaction est donnée par l'expression de [Jaeger-Voirol et al. \(1987\)](#). Il est important de noter que leur paramétrisation se base sur deux postulats forts. Le premier est celui d'un cluster binaire (acide/eau) sphérique. Le second est que dans la phase gazeuse il n'existe que des monomères d'eau, des monomères d'acide et des hydrates contenant 1 molécule d'acide et jusqu'à 10 molécules d'eau. La deuxième partie de la théorie classique vise à déterminer le taux de nucléation des particules en $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. L'expression utilisée est celle de [Stauffer \(1976\)](#) et est la suivante :

$$J = N_v A B_{AV} Z \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (4.14)$$

Avec N_v la densité totale en nombre de la phase gazeuse, A la surface du cluster, B_{AV} le taux de grossissement moyen des particules, ΔG l'énergie libre de formation du cluster critique et Z le facteur de Zeldovich. Le taux de grossissement est donné par la relation :

$$B_{AV} = \frac{B_w B_a - (\sum_h B_h)^2}{B_w \sin^2 \Theta + B_a \cos^2 \Theta - 2 \sum_h B_h \sin \Theta \cos \Theta} \quad (4.15)$$

où Θ est l'angle entre l'axe N_w (nombre de molécules d'eau) et la direction du grossissement au point-selle dans l'espace tridimensionnel ($N_w, N_a, \Delta G$). Il est approximé par la pente la plus raide :

$$\tan \Theta \approx \frac{x_{al}}{x_{wl}} \quad (4.16)$$

Avec x_{al} la fraction molaire d'acide (a) et x_{wl} celle de l'eau (w). Le taux de condensation sur les monomères est obtenu via la théorie des gaz cinétique :

$$B_{(w,a)} = N_{(w,a)v} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi} \left(\frac{1}{m_{(w,a)}} - \frac{1}{m^*} \right)} \quad (4.17)$$

Avec $m_{(w,a)}$ la masse molaire de l'espèce considérée (eau ou acide) et m^* la masse du cluster critique. De la même manière, le taux de condensation sur les hydrates (h) est donné par :

$$B_h = N_h \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi} \left(\frac{1}{m_h} - \frac{1}{m^*} \right)} \quad (4.18)$$

Le facteur de Zeldovich exprimé dans l'équation 4.14 est calculé à partir de l'équation de Kulmala and Viisanen (1991) qui considéraient un cluster critique constitué d'une « moyenne » de monomère avec un volume $v_{AV} = x_{wl}v_w + x_{al}v_a$, ce qui réduit le problème à un seul composant :

$$Z = \sqrt{\frac{\sigma}{k_B T}} \times \frac{v_{AV}}{2\pi r^{*2}} \quad (4.19)$$

Enfin, dans leur publication Kulmala and Laaksonen (1990) affirment que de mauvaises approximations du terme pré-exponentiel de l'équation 4.14 peuvent conduire à de larges erreurs sur les valeurs du taux de nucléation. Kulmala et al. (1998) expliquent alors que l'angle de grossissement et le facteur de Zeldovich qu'ils ont employé n'engendrent pas plus d'un ordre de grandeur dans la valeur du taux de nucléation conformément à Viisanen et al. (1997).

Conditions et validité

Les calculs effectués dans la paramétrisation de Kulmala et al. (1998) se basent uniquement sur les variables d'entrée suivantes :

- l'humidité relative en %
- la température en K
- la concentration en acide sulfurique en molec.cm^{-3}
- la concentration en vapeur d'eau en molec.cm^{-3}
- la pression vapeur saturante de l'eau donnée par Preining et al. (1981)
- la pression vapeur saturante de l'acide sulfurique donnée par Ayers et al. (1980)

Nous pouvons noter qu'il n'est pas possible d'effectuer des comparaisons directes entre les taux de formation de particules obtenus via ce type de paramétrisation et ceux obtenus via les mesures. Ici, le taux de formation s'apparente à un J_1 . Il s'agit d'une variable diagnostique qui représente le potentiel maximal de nucléation. Bien que le modèle prenne en compte le CS intrinsèquement (voir paragraphe 4.1.1.4), ce J_1 n'est pas influencé par le nombre de particules pré-existante et est majoritairement dépendant de la concentration en acide sulfurique disponible.

La théorie utilisée prédit raisonnablement bien les différents aspects de la nucléation à une température de 298 K, à des humidités relatives entre 38 et 52 %, et des concentrations en acide sulfurique allant de 1 à $3 \times 10^{10} \text{ molec.cm}^{-3}$. Les taux de nucléation engendrés pour ces valeurs varient entre 1 et $10^4 \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$. Néanmoins, la paramétrisation est valable pour de plus large conditions c'est à dire pour des températures comprises entre -40 et +25 °C ainsi que des taux d'humidité relative allant de 10 à 100 %. Les taux de nucléation qui en résultent varient entre 10^{-5} et $10^5 \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ et peuvent être de 2 ordres de grandeur

maximum au dessus ou en dessous de la théorie exacte. Enfin, les auteurs soulignent un intérêt purement numérique puisqu'ils estiment que leur paramétrisation réduit le temps de calcul d'un facteur 25 comparé à une utilisation pure des équations de la théorie classique de nucléation.

Le grossissement des aérosols par condensation

Les particules d'aérosol peuvent grossir par condensation. Le calcul du flux de vapeur condensable se base sur les principes donnés dans la note technique de [Whitby et al. \(1991\)](#). En supposant que la majorité des particules ont une taille suffisante pour négliger l'effet Kelvin, le taux de croissance du moment d'ordre k relatif aux modes i et j de la distribution des aérosols est donné par :

$$C_{k,i,j} = \frac{\partial M_{k,i,j}}{\partial t} = \frac{2k}{\pi} \int_0^\infty r_p^{k-3} \Psi_p(r_p) n_{i,j}(r_p) dr_p \quad (4.20)$$

où Ψ_p est la loi de condensation sur les particules ($\mu m^{-3}.s^{-1}$). Ψ_p peut alors être partitionnée entre une composante Ψ_t indépendante de la taille et une composante Ψ dépendante de la taille, soit :

$$\Psi_p = \Psi_t \times \Psi \quad (4.21)$$

ce qui permet de réécrire l'équation 4.20 sous la forme :

$$C_{k,i,j} = \frac{2k}{\pi} \Psi_t I_{k,i,j} \quad (4.22)$$

avec

$$I_{k,i,j} = \int_0^\infty r_p^{k-3} \Psi(r_p) n_{i,j}(r_p) dr_p \quad (4.23)$$

et où Ψ_t est le flux de condensation ($= F$) donné par l'équation 4.21. $\Psi(r_p)$ est la contribution fonction de la taille ayant deux formes asymptotiques représentatives de deux régimes. Le régime « free-molecular » qui correspond à une configuration dans laquelle les particules sont libres et éloignées les unes des autres. Il est donné par :

$$\Psi^{fm} = \pi \alpha c r_p^2 \quad (4.24)$$

pour lequel α est le coefficient d'accommodation, $c = \sqrt{8RT/\pi m_e}$ la vitesse cinétique des molécules dans la phase gazeuse et m_e la masse molaire de l'espèce considérée. Le régime « near continuum » correspond à une configuration dans laquelle les particules sont proches. Il est donné par :

$$\Psi^{nc} = 4\pi D_v r_p \quad (4.25)$$

où D_v est la diffusivité de l'espèce (acide sulfurique) dans l'air. En intégrant l'équation 4.23 avec l'équation 4.24 et 4.25 on obtient :

$$I_{k,i,j}^{fm} = \int_0^\infty r_p^{k-3} \pi \alpha c r_p^2 n_i(r_p) dr_p \quad (4.26a)$$

$$= \pi \alpha c \int_0^\infty r_p^{k-3} r_p^2 n_{i,j}(r_p) dr_p \quad (4.26b)$$

$$= \pi \alpha c M_{k-1,i,j} \quad (4.26c)$$

et

$$I_{k,i,j}^{nc} = \int_0^\infty r_p^{k-3} 4\pi D_v r_p n_i(r_p) dr_p \quad (4.27a)$$

$$= 4\pi D_v \int_0^\infty r_p^{k-3} r_p n_{i,j}(r_p) dr_p \quad (4.27b)$$

$$= 4\pi D_v M_{k-2,i,j} \quad (4.27c)$$

avec la valeur du coefficient d'accommodation (0.05) donnée par les travaux de [Van Dingenen and Raes \(1991\)](#). La moyenne pour les deux régimes est donc :

$$I_{k,i,j} = \frac{I_{k,i,j}^{fm} I_{k,i,j}^{nc}}{I_{k,i,j}^{fm} + I_{k,i,j}^{nc}} \quad (4.28)$$

Les travaux de [Pratsinis \(1988\)](#) ont montré qu'en appliquant ce type de procédure pour moyenner le processus de croissance, l'approximation du régime transitoire est bonne. Le taux de croissance total des particules à l'ordre $k = 3$ est la somme du taux de croissance des deux modes :

$$C_3 = C_{3,i} + C_{3,j} \quad (4.29)$$

Finalement, la fraction de particules à réinjecter dans le mode i est donnée par :

$$F_{con,i} = \left(\frac{C_{3,i}}{C_{3,i} + C_{3,j}} \right) = \left(\frac{I_{3,i}}{I_{3,i} + I_{3,j}} \right) \quad (4.30)$$

et celle à réinjecter dans le mode j par :

$$F_{con,j} = \left(\frac{C_{3,j}}{C_{3,i} + C_{3,j}} \right) = \left(\frac{I_{3,j}}{I_{3,i} + I_{3,j}} \right) \quad (4.31)$$

En intégrant l'équation 4.28 dans l'équation 4.22, en reconnaissant que la fraction du taux de croissance pour chaque mode est le produit de 4.30 et 4.31 par M_3 et en notant que le taux de croissance pour n'importe quel moment peut-être exprimé dans le terme de celui du moment d'ordre $k = 3$, il est possible d'écrire les expressions finales pour les termes du taux de croissance par condensation :

$$C_{k,i} = M_3 F_{con,i} \left(\frac{k}{3} \right) \frac{I_{k,i}}{I_{3,i}} \quad (4.32)$$

et

$$C_{k,j} = M_3 F_{con,j} \left(\frac{k}{3} \right) \frac{I_{k,j}}{I_{3,j}} \quad (4.33)$$

Il est important de noter qu'il est possible de s'affranchir de Ψ_t dans les équations 4.30 et 4.31 par simplification mathématique.

La coagulation

Les particules peuvent parfois entrer en collision et s'agréger par coagulation ce qui a pour effet de modifier la distribution en taille des aérosols. Pour modéliser ce phénomène, il faut tenir compte de la probabilité de leur rencontre qui se base sur les lois définissant les mouvements Browniens mais également sur la taille des particules. Plus le diamètre de l'aérosol est grand plus sa chance d'entrer en collision avec un autre est importante. Les hypothèses fondamentales de la coagulation qui se basent sur la collision entre deux particules (coagulation binaire) sont les suivantes :

- Deux particules entrant en collision forment une nouvelle particule
- Le volume de la nouvelle particule est égale à la somme du volume des 2 particules initiales
- La nouvelle particule est sphérique

D'un point de vue des équations et avec r_{p1} et r_{p2} les rayons des deux particules respectives, on a :

$$r_{p1,2} = (r_{p1}^3 + r_{p2}^3)^{\frac{1}{3}} \quad (4.34)$$

et en fonction de l'ordre k du moment on obtient :

$$r_{p1,2}^k = (r_{p1}^3 + r_{p2}^3)^{\frac{k}{3}} \quad (4.35)$$

Pour déterminer la variation en moment due à la coagulation, il faut considérer la perte en moment due à la disparition des particules de rayons r_{p1} et r_{p2} ainsi que l'apport en moment dû à l'apparition des particules de rayon $r_{p1,2}$. Ainsi, l'équation (Whitby et al. (1991)) correspondant à ce bilan pour la coagulation est de la forme :

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_k}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty r_{p1,2}^k \beta(r_{p1}, r_{p2}) n(r_{p1}) n(r_{p2}) dr_{p1} dr_{p2} \\ & - \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (r_{p1}^k + r_{p2}^k) \beta(r_{p1}, r_{p2}) n(r_{p1}) n(r_{p2}) dr_{p1} dr_{p2} \end{aligned} \quad (4.36)$$

Avec β , le taux de coagulation entre les particules de rayons r_{p1} et r_{p2} exprimé en $cm^{-3}.s^{-1}$. En intégrant la notion de mode on obtient : on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_k}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (r_{p1}^3 + r_{p2}^3)^{\frac{k}{3}} \beta(r_{p1}, r_{p2}) (n_i + n_j)(r_{p1}) (n_i + n_j)(r_{p2}) dr_{p1} dr_{p2} \\ & - \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (r_{p1}^k + r_{p2}^k) \beta(r_{p1}, r_{p2}) (n_i + n_j)(r_{p1}) (n_i + n_j)(r_{p2}) dr_{p1} dr_{p2} \end{aligned} \quad (4.37)$$

Néanmoins, pour la coagulation il existe une interaction entre les modes qui se doit d'être prise en compte et qui se base sur deux conventions :

- Quand des particules du même mode entrent en collision, la nouvelle particule formée reste dans ce mode. C'est la coagulation intramodale
- Lorsque des particules de deux modes différents entrent en collision, la particule formée se retrouve dans le mode de rayon moyen le plus élevé. C'est la coagulation intermodale

Dans le cas de deux modes comme dans ORILAM, la seconde convention implique un transfert de particule par coagulation du mode i vers le mode j uniquement. En suivant ces deux postulats, il est possible de réécrire les moments 0, 3 et 6 pour la coagulation intramodale dans chaque mode :

$$\frac{\partial M_{0,i,j}}{\partial t} = -\frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \beta(r_{p1}, r_{p2}) n_{i,j}(r_{p1}) n_{i,j}(r_{p2}) dr_{p1} dr_{p2} \quad (4.38a)$$

$$\frac{\partial M_{3,i,j}}{\partial t} = 0 \quad (4.38b)$$

$$\frac{\partial M_{6,i,j}}{\partial t} = \int_0^\infty \int_0^\infty r_{p1}^3 + r_{p2}^3 \beta(r_{p1}, r_{p2}) n_{i,j}(r_{p1}) n_{i,j}(r_{p2}) dr_{p1} dr_{p2} \quad (4.38c)$$

Il est également possible de noter que la dérivée temporelle du moment 3 pour la coagulation est nulle comme le suggère l'hypothèse fondamentale 2 (conservation du volume). Pour la coagulation intermodale du mode i on a :

$$\frac{\partial M_{0,i}}{\partial t} = - \int_0^\infty \int_0^\infty r_{p1}^0 \beta(r_{p1}, r_{p2}) n_i(r_{p1}) n_j(r_{p2}) dr_{p1} dr_{p2} \quad (4.39a)$$

$$\frac{\partial M_{3,i}}{\partial t} = - \int_0^\infty \int_0^\infty r_{p1}^3 \beta(r_{p1}, r_{p2}) n_i(r_{p1}) n_j(r_{p2}) dr_{p1} dr_{p2} \quad (4.39b)$$

$$\frac{\partial M_{6,i}}{\partial t} = - \int_0^\infty \int_0^\infty r_{p1}^6 \beta(r_{p1}, r_{p2}) n_i(r_{p1}) n_j(r_{p2}) dr_{p1} dr_{p2} \quad (4.39c)$$

et pour la coagulation intermodale du mode j :

$$\frac{\partial M_{0,j}}{\partial t} = 0 \quad (4.40a)$$

$$\frac{\partial M_{3,j}}{\partial t} = - \frac{\partial M_{3,i}}{\partial t} \quad (4.40b)$$

$$\frac{\partial M_{6,j}}{\partial t} = - \frac{\partial M_{6,i}}{\partial t} + 2 \int_0^\infty \int_0^\infty r_{p1}^3 r_{p2}^3 \beta(r_{p1}, r_{p2}) n_i(r_{p1}) n_j(r_{p2}) dr_{p1} dr_{p2} \quad (4.40c)$$

Cette fois, la dérivée temporelle du moment 0 pour la coagulation intermodale du mode j est nulle puisque il n'y a pas de transfert de particule vers un autre mode. Au contraire, celle du mode i ne l'est pas et est négative puisque les particules coagulées sont transférées de i vers j . Comme pour la condensation la coagulation Brownienne à l'intérieur d'un

mode et entre les modes peut-être représentée sous la forme d'une moyenne harmonique (équation 4.28) entre les deux régimes limites de coagulation « free molecular » et « near continuum ». L'application mathématique de ces 9 termes dans chacun des régimes limite est longue et nécessite des facteurs de corrections. Par conséquent, elle n'est pas détaillée ici mais peut être retrouvée dans l'annexe H de [Whitby et al. \(1991\)](#).

Le mode merging

Dans leur publication, [Binkowski and Roselle \(2003\)](#) soulignent que dans leurs anciens travaux, le rayon médian du mode i a augmenté au cours de la période de leur simulation pour devenir aussi grand que celui du mode j . Bien que cela soit possible dans la nature, cette configuration enfreint les règles selon lesquelles deux modes ayant deux plages de tailles distinctes doivent toujours exister. Pour parer à ce problème il est possible d'introduire un algorithme non physique mais purement numérique appelé « mode merging ». Ce dernier a pour but de transférer les moments 0, 3 et 6 du mode i vers le mode j lorsque le taux de grossissement du mode i excède celui du mode j et lorsque le nombre de particules dans le mode j n'est pas plus grand que celui du mode i . Le diamètre d'intersection $D_{i,j}$ entre la distribution en nombre des deux modes est aisément estimable puisqu'il apparaît dans l'équation 4.1. La concentration en nombre de chaque mode pour ce diamètre doit être similaire, définissant ainsi l'intersection des courbes de distribution. L'équation quadratique 4.41a peut être résolue pour x_{num} défini dans l'équation 4.42. Les fractions totales en nombre ($k = 0$) ou en masse ($k = 3$) de particules du mode i pour lesquelles le diamètre est plus grand que $D_{i,j}$ sont aisément estimables grâce à la fonction d'erreur de Gauss (erfc) :

$$F_{merg,k} = 0.5[erfc(x_k)] \quad (4.41a)$$

Celle pour laquelle le diamètre est plus petit que $D_{i,j}$ est donnée par :

$$f_{merg,k} = 0.5[1 + erfc(x_k)] \quad (4.41b)$$

Avec, pour le moment d'ordre $k = 0$,

$$x_k = x_0 = x_{num} = \frac{\ln(D_{i,j}/D_{g,i})}{\sqrt{2} \ln(\sigma_{g,i})} \quad (4.42)$$

pour le moment d'ordre $k = 3$,

$$x_k = x_3 = x_{num} - 3 \frac{\ln(\sigma_{g,i})}{\sqrt{2}} \quad (4.43)$$

et pour le moment d'ordre $k = 6$ qui est également calculé,

$$x_k = x_6 = x_{num} - 6 \frac{\ln(\sigma_{g,i})}{\sqrt{2}} \quad (4.44)$$

et où $D_{g,i}$ est le rayon moyen géométrique pour la distribution en nombre du mode i . Par la suite, les fractions $f_{merg,k}$ et $F_{merg,k}$ sont respectivement réinjectées dans les modes i et j .

L'équilibre de l'acide sulfurique

Dans le modèle l'acide sulfurique est considéré comme étant à l'équilibre stationnaire entre production et consommation [Seinfeld and Pandis \(2006\)](#). Une fois produit, l'acide est consommé soit par condensation soit par nucléation. Cette hypothèse n'est pas l'exacte reflet de la réalité. Des instruments récents comme l'API-TOF (Atmospheric Pressure interface Time-Of-Flight mass spectrometer) permettent de mesurer des concentrations d'acide sulfurique dans l'atmosphère [Junninen et al. \(2010\)](#). Les molécules se présentent sous la forme de monomères ioniques HSO_4^- [Ehn et al. \(2010\)](#). En outre, dans le modèle et en l'absence de données suffisantes on considère que l'acide sulfurique a une durée de vie très courte devant le pas de temps et notre hypothèse reste valable. Selon [Kerminen and Wexler \(1994\)](#), la concentration d'acide sulfurique à l'instant t dans le modèle est :

$$\frac{dC_{H_2SO_4}}{dt} = P - C_{H_2SO_4} \times \tau_\infty^{-1} \quad (4.45)$$

avec P le taux production brute d'acide sulfurique et τ_∞^{-1} , le temps caractéristique de la condensation qui est définit par :

$$\tau_\infty^{-1} = I_{k,i} + I_{k,j} \quad (4.46)$$

Ainsi, pour représenter la compétitivité qu'il existe entre condensation et nucléation, nous nous basons sur les travaux de [Binkowski and Shankar \(1995\)](#) qui s'appuient sur le bilan de consommation suivant :

1. à partir de la production brute, une estimation de la concentration d'acide sulfurique condensable est réalisée à partir du temps caractéristique du processus de condensation
2. la concentration en acide restante sert à la nucléation (variable d'entrée des paramétrisation de [Kulmala et al. \(2004\)](#), [Vehkamäki et al. \(2002\)](#) et [Määttänen et al. \(2018\)](#))
3. la concentration en H_2SO_4 qui n'a pas servit à la nucléation cumulée à celle estimée en (1) condense

Le calcul du temps caractéristique [4.46](#) peut-être attribué au CS vu en section [3.2](#) et de cette manière l'inhibition de la nucléation par la présence de particules pré-existante est prise en compte dans le modèle de manière intrinsèque.

La boucle temporelle et le bilan des processus

Comme le suggère l'équation 4.4, l'évolution de la distribution en taille des aérosol dépend des mécanismes de transport, de la diffusion, des conditions environnementales, des sources telles que les émissions de gaz ou de particules pré-existantes, ainsi que des trois processus de FNP. D'un point de vue numérique, le tout est résolu dans une seule boucle temporelle (figure 4.5).

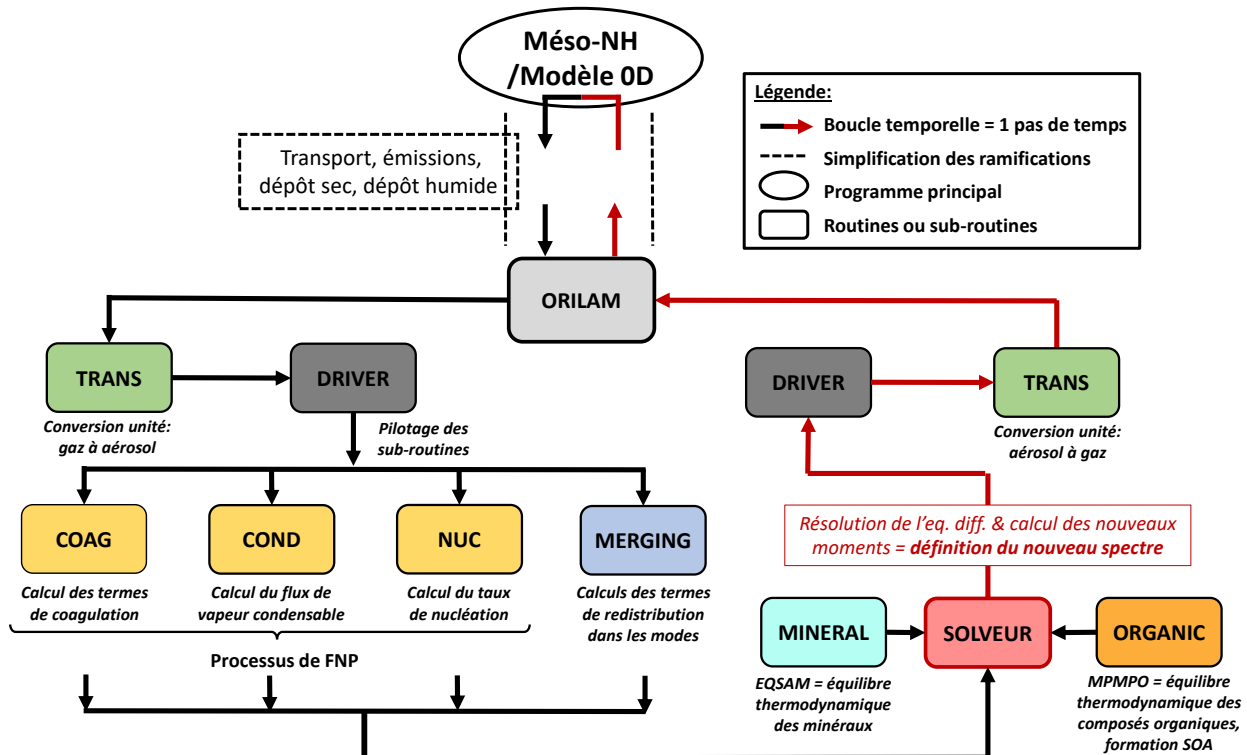


FIGURE 4.5 – Schéma représentatif de la boucle temporelle pour ORILAM.

Cette boucle permet de prédire le spectre de distribution du pas de temps suivant à partir de celle du pas de temps courant. Les variables pronostiques constamment transportées sont, celles du vent (u et v), des conditions météorologiques (P et T), des concentrations des espèces gazeuses et des espèces condensées. Des changements d'unités sont nécessaire pour passer de la phase gazeuse à la phase condensée (et inversement) et sont effectués dans la sub-routine « TRANS ». Les émissions, ainsi que les processus de transport et de dépôts sont gérés plus en amont. La routine « DRIVER » pilote les subroutines « COAG », « COND » et « NUC » dans lesquelles les équations des processus de FNP sont décrites, ainsi que les sub-routine « MERGING » pour le « mode merging » et « SOLVEUR » pour la résolution finale de l'équation différentielle. Les routines « MINERAL

» et « ORGANIC » sont également rattachées à « SOLVEUR » et interviennent avant la résolution. C'est donc bien en fin de boucle que la nouvelle distribution en taille d'aérosol est définie et que les moments 0, 3 et 6 sont recalculés pour chaque mode.

4.1.2 Ajout de paramétrisations de la nucléation binaire $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$

La paramétrisation de [Kulmala et al. \(1998\)](#) est relativement ancienne et depuis sa publication d'autres paramétrisations de la nucléation homogène binaire ont vu le jour avec notamment celles de [Vehkamäki et al. \(2002\)](#) et de [Määttänen et al. \(2018\)](#). Reprenant le même cadre théorique que [Kulmala et al. \(1998\)](#), ces nouvelles paramétrisation intègrent une actualisation de certaines notions, l'ajout de coefficients plus précis, l'élargissement des conditions d'utilisation et la diminution du temps de calcul. L'élargissement des conditions sur les concentrations d'acide sulfurique notamment de la borne supérieure montrent un intérêt crucial pour l'étude des panaches volcaniques.

4.1.2.1 La paramétrisation de Vehkamäki et al., 2002

La théorie utilisée :

La paramétrisation de [Vehkamäki et al. \(2002\)](#) est une amélioration des travaux de [Kulmala et al. \(1998\)](#) qui reprend les équations de [Noppel et al. \(2002\)](#). Par conséquent, la stratégie est également de i) déterminer la composition du cluster critique, ii) de calculer le rayon de ce cluster et iii) d'estimer un taux de nucléation pour des conditions troposphériques ou stratosphériques. La composition du cluster critique est donnée en une seule équation qui est :

$$v_w(x^*) \ln \frac{N_a^{free}}{N_{a,s}^{free}(x^*)} = v_a(x^*) \ln \frac{N_w^{free}}{N_{w,s}^{free}(x^*)} \quad (4.47)$$

Où v_w et v_a sont les volumes molaires de l'eau et de l'acide dépendants partiellement de la composition, N_i^{free} la concentration en nombre de monomère i libre et $N_{i,s}^{free}(x)$ la concentration en nombre du composé i dans une vapeur saturée et au dessus d'une solution dont la fraction molaire d'acide sulfurique est x . L'astérisque (*) renvoie au rayon critique. Lors des expériences faites sur la nucléation, la concentration totale en molécule d'acide (contenant aussi les hydrates) est mesurée contrairement à celle en monomères libre d'acide. La concentration en n -hydrates est estimable selon la formule 4.48 et permet donc d'obtenir celle en monomère libre :

$$N_{h,n} = K_1 \times K_2 \dots \times K_n \left(\frac{N_w^{free}}{N_0} \right)^n N_a^{free} \quad (4.48)$$

Où K_n sont les constantes d'équilibre des additions successives de molécules d'eau à une molécule d'acide. Leurs dépendances à la température sont données par [Noppel et al. \(2002\)](#), les constantes d'équilibre sont estimées à la concentration vapeur de référence $N_0 = p_0/(k/T)$ où p_0 est fixée à 1 atm, T est la température et k est la constante de Boltzmann. Le ratio de la concentration totale en acide sur le nombre de monomères libres d'acide dans la phase gazeuse est donné par l'équation de [Jaecker-Voirol et al. \(1987\)](#) :

$$\begin{aligned} \frac{N_a^{tot}}{N_a^{free}} &= 1 + K_1 \frac{N_a^{free}}{N_0} + \dots \\ &+ K_1 \times K_2 \dots K_i \left(\frac{N_w^{free}}{N_0} \right)^i + \dots \\ &+ K_1 \times K_2 \dots K_{nw} \left(\frac{N_w^{free}}{N_0} \right)^{nw} \end{aligned} \quad (4.49)$$

Avec nw le nombre de molécules d'eau maximal dans un n -hydrate et N_a^{tot} la concentration totale en nombre de molécules d'acide sulfurique dans la phase gazeuse (incluant les hydrates). Les auteurs font l'hypothèse que la concentration de n -hydrate contenant plus d'une molécule d'acide est négligeable et que la concentration en vapeur d'eau n'est pas significativement affectée par le processus de formation. Le rayon du cluster critique est donné par l'équation de Kelvin :

$$r^* = \frac{2\sigma(x^*) v_i(x^*)}{kT \ln \left(\frac{N_i^{free}}{N_{i,s}^{free}(x^*)} \right)} \quad (4.50)$$

pour laquelle σ est la tension de surface de la solution. L'équation 4.47 garantit que la valeur de r^* est indépendante du choix de composant ($i = a, w$). L'expression du travail lié à la formation du cluster critique est de la forme :

$$W^* = \frac{4}{3} \pi r^{*2} \sigma(x^*) \quad (4.51)$$

Enfin, l'expression générale du taux de nucléation J est donné par [Trinkaus \(1983\)](#) et [Arstila et al. \(1999\)](#) :

$$J = Z \times N(h, 2) \times \exp \left[\frac{-(W^* - W(h, 2))}{kT} \right] \quad (4.52)$$

Où $N(h, 2)$ et $W(h, 2)$ sont respectivement la concentration en nombre et l'énergie de formation pour un acide dihydraté et Z le facteur pré-cinétique. Les auteurs utilisent alors l'acide dihydraté (une molécule d'acide sulfurique liée à deux molécules d'eau) comme taille de référence de cluster.

Conditions et validité :

Les variables d'entrée sur lesquelles se base la paramétrisation de [Vehkamäki et al. \(2002\)](#) sont les mêmes que celles de la paramétrisation de [Kulmala et al. \(1998\)](#), voir section 4.1.1.4. La paramétrisation est valide pour des températures se situant entre 230.15 et 300.15 K, des taux d'humidité relative entre 0.01 et 100 %, ainsi que des concentrations totales en acide sulfurique allant de 10^4 à 10^{11} molec.cm⁻³. Néanmoins, pour permettre le calcul de taux de nucléation dans des conditions de haute troposphère et de stratosphère, les auteurs ont réussi à abaisser le seuil minimal de température à 190 K. Ceci implique tout de même des extrapolations de données thermodynamiques. Le nombre minimum de molécules dans un cluster est de 4 et le maximum de 70, ce qui engendre une variation du rayon entre 0.35 et 0.92 nm. Les taux de nucléation obtenus vont de 10^{-7} à 10^{10} molec.cm⁻³.s⁻¹ et peuvent donc être d'un à quatre ordres de grandeur supérieurs ou inférieurs aux taux modélisés par [Kulmala et al. \(1998\)](#). Le ratio des taux de nucléation théoriques sur les taux de nucléation issus de la paramétrisation (J_{theor}/J_{param}) varie entre 0.14 et 6.9. Les plus grandes déviations du taux correspondent à de bas taux d'humidité relative (1 %), de hautes concentrations d'acide sulfurique (supérieures à 10^8 molec.cm⁻³) et des petits clusters (inférieurs à 15 molécules). Enfin, les auteurs recommandent d'utiliser leur paramétrisation dans les modèles grande échelle puisqu'elle réduit considérablement le temps de calcul, du moins par un facteur de 1/500 comparé à l'utilisation d'équations non-paramétrées.

4.1.2.2 La paramétrisation de Määttänen et al., 2018

La paramétrisation de la nucléation homogène binaire exposée par [Määttänen et al. \(2018\)](#) est la plus récente à ce jour. Dans leur publication, les auteurs intègrent également le développement d'une paramétrisation de la formation de particules ion-induite. Néanmoins, seule celle de la formation de particules électriquement neutre a été implémentée dans ORILAM.

La théorie utilisée :

Seize années après le travail de [Vehkamäki et al. \(2002\)](#), les auteurs de la publication de [Määttänen et al. \(2018\)](#) expliquent que la théorie classique de la nucléation (CNT) n'est pas robuste de part certaines approximations chimiques. En effet, ils dénoncent qu'une partie de son fondement se base sur un système de propriétés macroscopiques alors qu'il s'agit d'étudier des échelles microscopiques. Pour parer à ce problème, les auteurs ont choisi de normaliser la CNT par le biais de résultats issus de travaux plus récents. Il s'agit d'appliquer des mécanismes quantiques pour modéliser les interactions chimiques

entre les particules notamment lors du phénomène d'hydratation. Cette normalisation des équations de la CNT est décrite dans la publication de [Merikanto et al. \(2016\)](#). De plus, les scientifiques pointent du doigt les confusions faites dans les publications en ce qui concerne les différentes appellations de la nucléation. En effet, le terme de « formation de particule » est souvent employé pour décrire le processus de manière générale. Selon eux, il devrait être remplacé par le terme « nucléation » qui renvoie à la notion de passage d'une barrière énergétique. Lorsque le processus n'implique pas cette notion et fait appel à des propriétés cinétiques le terme approprié est « formation cinétique de particules ». Enfin, le modèle qu'ils présentent diffère de la paramétrisation de [Vehkamäki et al. \(2002\)](#) en trois aspects. Premièrement, à défaut d'utiliser l'équation théorique pour le calcul de l'énergie libre de formation, ils utilisent une formule analytique dans le but d'éviter l'instabilité numérique des dérivées aux limites du composé. Deuxièmement, à la place de considérer le cluster critique comme étant un acide dihydraté, les auteurs ont modifié l'estimation de sa composition en incluant la possibilité de formation par n -hydrate. Troisièmement, la distribution en monomère d'acide hydraté est basée sur des résultats quantiques chimiques plus précis et plus récents de [Kurtén et al. \(2007\)](#) et [Henschel et al. \(2014\)](#).

Ce paragraphe s'attache à détailler uniquement les lois qui régissent le processus d'hydratation ainsi que les modifications apportées à la théorie classique de la nucléation dans les travaux de [Määttänen et al. \(2018\)](#). Les équations incluant la normalisation de la CNT par la chimie quantique ne sont pas explicitées ici mais sont disponibles dans la publication de [Merikanto et al. \(2016\)](#). Les molécules d'acide sulfurique et d'eau sont capables de former de fortes liaisons hydrogènes. Chaque type de molécule peut agir comme donneur et céder deux protons ou comme receveur de multiples liaisons. Dans un cluster contenant une molécule d'acide sulfurique et une molécule d'eau, la molécule d'eau peut-être impliquée dans deux liaisons hydrogènes. Dans un dimères eau-eau, deux liaisons hydrogènes ne sont pas réalisables en vue des restrictions géométriques. Le champ électrique qui émane d'un ion peut augmenter l'énergie de liaison des clusters et les aider à maintenir leurs molécules ensemble. Bien que l'énergie libre de liaison entre une molécule d'acide et molécule d'eau soit plus faible qu'entre deux molécules d'acide, les clusters sont généralement des hydrates composés d'au moins une molécule d'acide sulfurique et de plusieurs molécules d'eau. Ce postulat se base sur des conditions atmosphériques normales pour lesquelles les concentrations en eau sont largement supérieures (10 ordres de grandeurs) à celles de l'acide sulfurique. Contrairement à l'hypothèse pour laquelle les molécules d'acide sulfurique sont des monomères libres, celle décrivant la composition d'un cluster comme un ensemble de n -hydrate a tendance à stabiliser la vapeur et réduire les valeurs du taux de formation de particules. L'équation pour l'estimation de la

concentration totale en acide sulfurique N_a^{total} est la suivante :

$$N_a^{total} = \sum_{n_a=1}^{\infty} \sum_{n_w=0}^{\infty} N(n_a, n_w) \quad (4.53)$$

où $N(n_a, n_w)$ est la concentration de n -hydrates contenant n_a molécules d'acide sulfurique et n_w molécules d'eau. La variabilité des conditions atmosphériques peut engendrer de grandes différences en ce qui concerne les concentrations en eau. Néanmoins, le nombre de molécules d'eau formant des hydrates ne représente qu'une fraction insignifiante du nombre total de molécule d'eau et par conséquent : $N_w^{total} = N_w^{free} = N(0, h)$. La distribution des n -hydrates est donnée par la formule :

$$N(n_a, n_w) = (N_a^{free})^{n_a} (N_w^{free})^{n_w} (N_0)^{1-n_a-n_w} \exp\left(-\frac{\Delta H(n_a, n_w) - T\Delta S(n_a, n_w)}{RT}\right) \quad (4.54)$$

avec T , la température, R la constante molaire des gaz, $\Delta H(n_a, n_w)$ et $\Delta S(n_a, n_w)$ l'enthalpie molaire et l'entropie de formation de (n_a, n_w) hydrate à partir des molécules isolées et N_0 la concentration de référence. L'équation 4.53 se doit d'être résolue de manière itérative lorsque les clusters contiennent plus d'une molécule d'acide sulfurique. Pour résoudre les équations, l'entropie et l'enthalpie ont été obtenues via les résultats des calculs quantiques chimiques de Henschel et al. (2014). De cette résolution, les auteurs tirent le postulat qu'un n -hydrate peut être constitué au maximum de quatre molécules d'eau. Cette hypothèse a également été vérifiée par les travaux de Loukonen et al. (2010). Pour la formation de ces hydrates ils utilisent alors les coefficients donnés par Kurtén et al. (2007). La transition de phase est matérialisée une fois de plus par le passage d'une barrière d'énergie pour laquelle la taille est obtenue via le travail nécessaire à la formation du cluster critique. La théorie prévoit un embryon sphérique ayant les mêmes propriétés macroscopiques qu'une solution ayant la même composition. En accord avec la théorie classique l'expression du travail de formation du cluster critique de rayon r est donné par l'expression :

$$W(r, x_a) = -n_{a,tot} k_B T \ln\left(\frac{N_a^{free}}{N_{a,s}^{free}(x_a)}\right) - n_{w,tot} k_B T \ln\left(\frac{N_w^{free}}{N_{w,s}^{free}(x_w)}\right) + 4\pi r^2 \sigma(x_a) \quad (4.55)$$

avec le nombre total de molécules d'acide sulfurique et d'eau $n_{a,tot} = n_{a,c} + n_{a,s}$ et $n_{w,tot} = n_{w,c} + n_{w,s}$, $N_{i,s}^{free}$ le nombre de concentration en molécules libres du composant i dans une vapeur saturée et au dessus d'une solution ayant pour fraction molaire d'acide sulfurique $x_a = \frac{n_{a,c}}{n_{a,c} + n_{w,c}}$ et enfin σ la tension de surface dépendante de la composition. $W(r, x_a)$ engendre une surface d'énergie libre incurvée dans le repère (taille, composition) et le cluster critique est localisé au point-selle de cette surface. Ce point est également assimilé à celui de la barrière d'énergie et est :

$$\left(\frac{\partial W(r^*)}{\partial r}\right)_{x_a=x_a^*, T} = 0 \quad (4.56)$$

De l'équation 4.56 ils déterminent le rayon r^* du cluster critique qui est de la même forme que celle de l'équation 4.50 de Vehkamäki et al. (2002) pour laquelle $v_i(x_a^*)$ est donné par l'équation 4.47. L'équation du taux de nucléation est également basée sur celle de Stauffer (1976) et est :

$$J = R_{av}ZN^* \quad (4.57)$$

où R_{av} est le taux de grossissement moyen, Z le coefficient de Zeldovich et N^* la concentration en nombre de cluster critique dans la vapeur.

Conditions et validité :

Cette paramétrisation est valable pour des températures allant de 165 à 400 K, des concentrations d'acide sulfurique comprises entre 10^4 et 10^{13} molec.cm⁻³ et des taux d'humidité relative entre 0.001 et 100 %. Cet élargissement des conditions a été motivé par le développement des modèles de nuages sulfatés de l'atmosphère de Vénus qui est bien plus sèche que celle de la terre ainsi que pour d'autres milieux caractérisés par de fortes concentrations en acide sulfurique comme les panaches volcaniques. De plus, les résultats de cette paramétrisation sont valides que si les taux de nucléation sont supérieurs à 10^{-7} cm⁻³.s⁻¹ et que si le nombre de molécules d'acide sulfurique présentes dans le cluster critique est supérieur à 1. Le ratio du taux de nucléation théorique sur le taux de nucléation issus de la paramétrisation est compris entre 10^{-1} et 10^1 ce qui constitue un intervalle plus large que celui de Vehkamäki et al. (2002). Selon les auteurs, l'explication vient du fait que les intervalles pour les conditions initiales d'utilisation sont bien plus larges. Pour de très faibles et de très forts taux de formation de particules leur paramétrisation surestime les taux avec un facteur de 10^3 dans certains cas. Ces cas sont ceux caractérisés par des variables se trouvant aux limites des conditions d'utilisation. Par exemple, pour de fortes concentrations en acide sulfurique ($>10^9$ molec.cm⁻³) le modèle prédit de très gros clusters ($n_{tot}^* \simeq 100$). Finalement, parce qu'elle inclut des calculs du taux de nucléation récents, que ses restrictions sur la température et l'humidité relative sont plus larges et qu'elle a été développée pour des milieux caractérisés par de fortes concentration en H₂SO₄, il s'agit d'une paramétrisation solide et adéquates aux conditions qui règnent au sein du panache volcanique du Piton de La Fournaise.

4.1.3 Ajout des calculs de la contribution de chaque processus de FNP

Les calculs de la contribution de chaque phénomène de FNP à la variation du nombre, du rayon et du sigma ont été ajoutés dans le modèle. Pour le nombre les contributions

correspondent à la dérivée du moment 0 de chaque processus de FNP en fonction du temps et s'expriment en cm^{-3} . En remplaçant *proc* par un des trois processus de FNP on a alors :

$$N Ctr_{proc} = \frac{\partial M_{0,i,j}}{\partial t}_{(proc)} \quad (4.58)$$

Les contributions de chaque processus à la variation du rayon sont définies par la dérivée du rayon pour chaque processus de FNP et s'expriment en $\mu m.s^{-1}$. Elle peut être obtenue via l'équation 4.10 à partir de laquelle on parvient à :

$$\frac{\partial R_{m,i,j}}{\partial t} = \frac{\partial \left(\frac{M_{3,i,j}^{\frac{4}{6}}}{M_{6,i,j}^{\frac{1}{6}} M_{0,i,j}^{\frac{3}{6}}} \right)}{\partial t} \quad (4.59)$$

En posant

$$U = M_{3,i,j}^{\frac{4}{6}} \quad (4.60)$$

et

$$V = M_{6,i,j}^{\frac{1}{6}} M_{0,i,j}^{\frac{3}{6}} \quad (4.61)$$

on obtient alors

$$U' = \frac{4}{6} M_{3,i,j}^{-\frac{2}{6}} \left(\frac{\partial M_{3,i,j}}{\partial t} \right) \quad (4.62)$$

et

$$V' = \frac{1}{6} M_{3,i,j}^{-\frac{5}{6}} \left(\frac{\partial M_{6,i,j}}{\partial t} \right) M_{0,i,j}^{\frac{3}{6}} + \frac{3}{6} M_{6,i,j}^{\frac{1}{6}} \left(\frac{\partial M_{0,i,j}}{\partial t} \right) M_{0,i,j}^{-\frac{3}{6}} \quad (4.63)$$

Finalement,

$$R Ctr_{proc} = \frac{\partial R_{m,i,j}}{\partial t}_{(Proc)} = \frac{U'V - UV'}{V^2}_{(Proc)} \quad (4.64)$$

$$= \frac{\frac{4}{6} M_{3,i,j}^{-\frac{2}{6}} \left(\frac{\partial M_{3,i,j}}{\partial t} \right) M_{6,i,j}^{\frac{1}{6}} M_{0,i,j}^{\frac{3}{6}} - M_{3,i,j}^{\frac{4}{6}} \frac{1}{6} M_{3,i,j}^{-\frac{5}{6}} \left(\frac{\partial M_{6,i,j}}{\partial t} \right) M_{0,i,j}^{\frac{3}{6}} + \frac{3}{6} M_{6,i,j}^{\frac{1}{6}} \left(\frac{\partial M_{0,i,j}}{\partial t} \right) M_{0,i,j}^{-\frac{3}{6}}}{\left(M_{6,i,j}^{\frac{1}{6}} M_{0,i,j}^{\frac{3}{6}} \right)^2} \quad (4.65a)$$

$$= f \left(M_{0,i,j}, M_{3,i,j}, M_{6,i,j}, \frac{\partial M_{0,i,j}}{\partial t}, \frac{\partial M_{3,i,j}}{\partial t}, \frac{\partial M_{6,i,j}}{\partial t} \right) \quad (4.65b)$$

Les moments et les dérivées des moments utilisés ici sont calculés dans le modèle. Les contributions de chaque processus à la variation de la dispersion du mode sont définies par la dérivée de la dispersion pour chaque processus de FNP mais nous avons choisi de ne pas présenter le calcul ici.

4.2 Modélisation 0D : utilisation du BOX-modèle pour vérifier le bon fonctionnement des processus de FNP dans Méso-NH

4.2.1 Présentation

Le modèle 0D (ou box-model) est un outil d'aide au développement qui permet d'analyser un ou plusieurs processus physiques ou chimiques en faisant varier dans le temps les paramètres qui les influencent. Il permet entre autre de tester la sensibilité des processus aux paramètres d'entrée du modèle Méso-NH. La dynamique atmosphérique (advection, turbulence) et les processus à la surface (émission, dépôts) ne sont pas calculés explicitement. Tous les paramètres météorologiques utilisés par le système chimique sont lus depuis un fichier spécifique et peuvent évoluer dans le temps. Numériquement, ce genre de modèle simplifié, sans la dynamique, peut être obtenu en intégrant l'équation 4.66 sur un volume fixe V :

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_{dref} s_*^{(i)} \rangle = \oint \rho_{dref} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{A} + \langle \rho_{dref} s_*^{(i)} \rangle \quad (4.66)$$

où $\langle X \rangle = \frac{1}{V} \int X dV$ indique le volume moyen de la variable, \mathbf{F} est le flux entre les limites du volume V et $d\mathbf{A}$ l'élément vectoriel de surface. Trois cas présentent un intérêt :

- (a) le volume V représente la couche limite entière. Dans ce cas les flux sont l'advection horizontale, la surface dépôt et le dépôt sec et les échanges couche limite/troposphère libre.
- (b) le volume V représente une colonne cylindrique de la couche limite qui sera déplacée par le champ de vent. Ici, pas de termes d'advection horizontale.
- (c) le volume V représente une petite parcelle d'air. Dans ce cas, aucun flux ne sera pris en compte.

Pour les cas (a) et (b), on suppose un mélange instantané et complet de toute la couche limite. Les cas (b) et (c) sont des exemples pour les «modèles en boîte lagrangien», avec des paramètres externes comme la température, la pression, l'humidité ou encore les concentrations chimiques qui vont varier lors de la simulation. Ces paramètres peuvent être extraits de Méso-NH.

4.2.2 Objectifs et méthode

L'utilisation du modèle 0D conduit à deux objectifs majeurs :

1. Vérifier le bon fonctionnement des processus de FNP implémentés dans ORILAM.
2. Obtenir une configuration optimale de simulation dans l'optique d'assurer la transition vers les simulations en trois dimensions.

Trois étapes permettent de remplir le premier objectif :

- établir un bilan des réactions chimiques qui conduisent à la production d'acide sulfurique dans Méso-NH,
- définir et étudier précisément une simulation de référence en analysant les différentes variables aérosol, les paramètres de la distribution et les processus de FNP,
- tester la sensibilité de la simulation de référence aux paramètres d'entrées du modèle via plusieurs expériences ainsi que sous différentes conditions atmosphériques.

Pour remplir le second objectif, nous avons reproduit le cas d'étude du 21/05/2015. Ce jour, l'observatoire du Maïdo était caractérisé par la présence du panache volcanique ($>1\text{ppb}$ de SO_2 en moyenne journalière) et également par celle d'un événement de FNP. Il s'agit de la simulation S3. La comparaison d'un spectre dimensionnel modélisé à celui d'un spectre issu de la mesure par DMPS permet d'effectuer la validation du modèle mais également d'ajuster les paramètres d'entrée des paramétrisations de la nucléation. A noter que S1 et S2 correspondent aux simulations du 12/01/2015 et du 31/07/2015 caractérisées par l'absence du panache volcanique au maïdo et l'absence pour l'une et la présence pour l'autre d'un événement de FNP. Parce que la paramétrisation de la nucléation est essentiellement basée sur les concentrations en acide sulfurique et que le déclenchement du processus se résume majoritairement à un dépassement du seuil de concentration, nous avons choisi de ne pas les présenter. En outre, les spectres dimensionnels qui en résultent sont disponibles en annexe [A.3](#) et [A.4](#).

4.2.2.1 Configuration des simulations

Le tableau [4.2](#) synthétise l'ensemble des paramètres fixés pour chaque simulation. Parmi eux, on distingue les paramètres généraux, ceux liés à l'activation des processus, ceux de l'initialisation des spectres de particules et ceux de l'initialisation des différentes espèces chimiques. On peut noter qu'une simulation représente une journée de 24 heures UTC au Maïdo (rajouter 4 heures pour convertir en heure locale) et que le pas de temps choisi est de 10 s (sauf pour l'étude de sensibilité au pas de temps [4.2.3.2](#)). La figure [4.6](#) montre l'évolution temporelle des paramètres météorologiques (UTC) issus des observations implémentés dans le BOX-modèle pour chaque simulation. La figure [4.6a](#) présente d'abord celle des températures en $^{\circ}\text{C}$. Pour la simulation REF (courbe en pointillés), la température varie entre 09 et 13.5 $^{\circ}\text{C}$ ce qui correspond à une évolution hivernale.

Simulations	CHIM	REF	TEST _{ref}	S1	S2	S3
Jour	20/05/2015	20/05/2015	20/05/2015	12/01/2015	31/07/2015	21/05/2015
Lieu	Maïdo	Maïdo	Maïdo	Maïdo	Maïdo	Maïdo
Durée	24 h	24 h	24 h	24 h	24 h	24 h
Pas de temps	10 s	10 s	Test	10 s	10 s	10 s
Profil météo.	Hiver _{moy}	Hiver _{moy}	Test	Journalier (été)	Journalier (hiver)	Journalier (hiver)
Nucléation	Non	Maattanen	Test	Maattanen	Maattanen	Maattanen
Condensation	Non	Oui	Test	Oui	Oui	Oui
Coagulation	Non	Oui	Test	Oui	Oui	Oui
Mode merging	Non	Oui	Test	Oui	Oui	Oui
Sigma fixe	-	Oui	Test	Test	Test	Test
R_{nuc}	-	16 nm	16 nm	Test	Test	Test
σ_{nuc}	-	1.4	1.4	Test	Test	Test
$N0_i$	-	900	900	100	220	500
$N0_j$	-	600	600	500	210	11000
$R0_{m,i}$	-	20 nm	20 nm	10 nm	20 nm	15 nm
$R0_{m,j}$	-	55 nm	55 nm	30 nm	57 nm	42 nm
$\sigma0_{m,i}$	-	1.40	1.40	1.30	1.40	1.30
$\sigma0_{m,j}$	-	1.60	1.60	1.80	1.80	1.60
$O_3(0)$	Test	20 ppb	20 ppb	20 ppb	20 ppb	20 ppb
$SO_2(0)$	Test	1ppb	Test	0.1 ppb	0.1 ppb	variables
Autres esp. chim.	0 ppb	0 ppb	0 ppb	PTRMS	PTRMS	PTRMS
$SO_4i(0)$	0 $\mu g.m^{-3}$	$1 \times 10^{-2} \mu g.m^{-3}$	Test	$1 \times 10^{-2} \mu g.m^{-3}$	$1 \times 10^{-2} \mu g.m^{-3}$	$1 \times 10^{-2} \mu g.m^{-3}$
$SO_4j(0)$	0 $\mu g.m^{-3}$	$1 \times 10^{-1} \mu g.m^{-3}$	Test	$1 \times 10^{-1} \mu g.m^{-3}$	$1 \times 10^{-1} \mu g.m^{-3}$	$1 \times 10^{-1} \mu g.m^{-3}$
Autres esp. aéro.	0 $\mu g.m^{-3}$	Ajustement $N0_{i,j}$	Ajustement $N0_{i,j}$	Ajustement $N0_{i,j}$	Ajustement $N0_{i,j}$	Ajustement $N0_{i,j}$

TABLE 4.2 – Paramètres de configuration des différentes simulations. Le mot « test » signifie que la valeur est testée avec cette configuration de simulation. Un « - » signifie que la simulation n'est pas concernée par la variable en question. Le mot « PTRMS » indique que la plupart des concentrations initiales en espèce chimique ont été déduites de l'instrument de mesure positionné au Maïdo en 2018. Enfin, lorsque la case indique « Ajustement $N0_{i,j}$ », cela signifie que les concentrations initiales en espèces aérosols ont été ajustées manuellement de manière à obtenir la valeur de $N0_{i,j}$

L'évolution estivale (courbe noire pleine) montre une variation entre 11.7 et 15.5 °C. Pour la simulation S3 (courbe rouge), la variation diurne des températures est proche de la variation moyenne hivernale et les valeurs vont de 7 à 12.5 °C. Les variations de la température associées aux simulations S1 et S2 sont respectivement en dessous et en dessus des valeurs de l'évolution hivernale. Le maximum des températures est généralement atteint à 08 UTC et le minimum à 01 UTC.

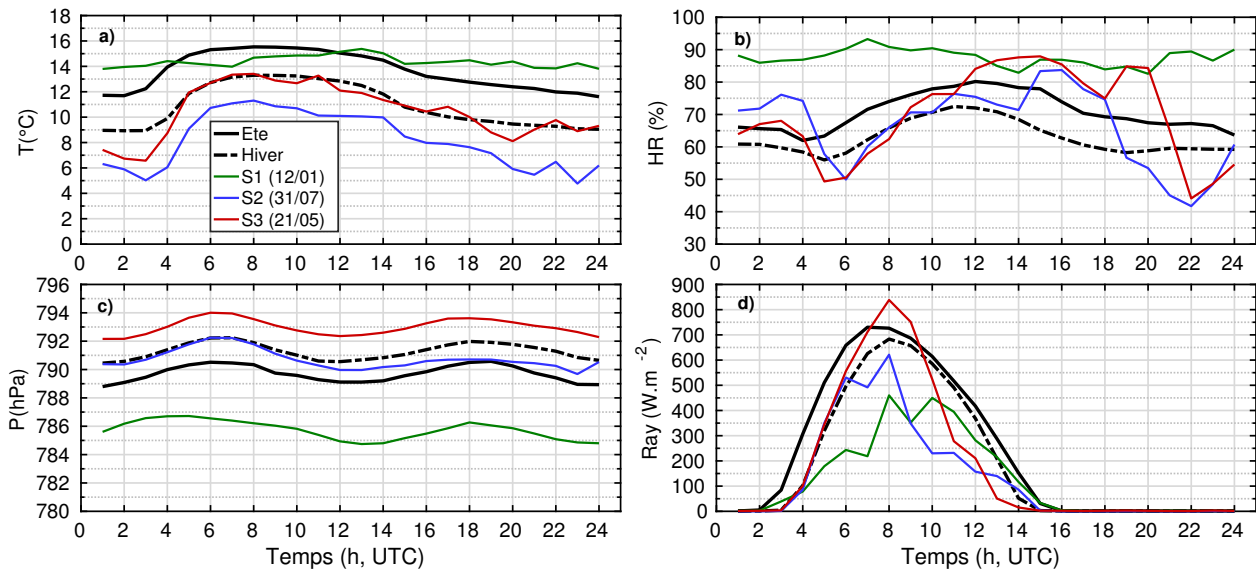


FIGURE 4.6 – Comparaison des évolutions temporelles des paramètres météorologiques (UTC) issus des observations et implémentés dans le BOX-modèle pour la saison estivale (noir), la saison hivernale (pointillés) ainsi que pour les 12/01 (vert), 31/07 (bleu) et 21/05 (rouge) correspondants respectivement à ceux des simulations S1, S2 et S3. Quatre variations diurnes sont tracées à savoir a) la température en °C; b) la pression en hPa; c) l'humidité relative en % et d) le rayonnement en $W.m^{-2}$.

La figure 4.6b présente les variations journalières des taux d'humidité relative en %. En saison hivernale (simulation REF) les taux journaliers varient entre 56 et 72.5 % avec un pic à 11 UTC. En été ils sont plus élevés et varient entre 72 et 81 %. avec un pic à 12 UTC. Tout comme celle de la simulation S2, l'évolution qui caractérise la simulation S3 présente une variation plus importante et est atypique. Elle ne suit ni la tendance hivernale ni la tendance estivale et varie entre 44 et 88 %. Elle présente un maximum à 14h30 UTC et un minimum à 22 UTC. Celle de la simulation S1 varie largement en deçà puisque ces valeurs vont de 82.5 à 93 %. La figure 4.6c présente celle de la pression en hPa. L'évolution de la pression en hiver au Maïdo (REF) est plus importante que celle en été avec des variations allant de 790.5 à 792.25 hPa contre 788.75 à 790.5 hPa en été. Celle qui caractérise la simulation S3 présente des valeurs plus importantes qui varient alors de 792.25 à 794 hPa.

Celle de la simulation S2 est proche de l'évolution hivernale alors que celle de la simulation S1 prend des valeurs qui sont largement en deçà des autres évolutions. Enfin, la figure 4.6d présente les évolutions temporelles du rayonnement en $W.m^{-2}$. L'été, les valeurs du rayonnement au Maïdo s'étendent sur une plus longue période (de 02 à 15 UTC) que l'hiver (de 4 à 14) et présentent un pic à 07 UTC de $750 W.m^{-2}$. En hiver ce pic est à 08 UTC et est de $685 W.m^{-2}$. Les simulations S1 et S2 présentent des évolutions qui prennent des valeurs inférieures aux conditions hivernales alors que le pic de rayonnement pour la simulation S3 est en dessus du profil estivale et est de $850 W.m^{-2}$ à 08 UTC.

La figure 4.7 montre la manière dont les concentrations initiales d'aérosol ont été déterminées pour chaque simulation. Nous avons effectué un ajustement des lois log-normales sur les deux modes de distribution mesurés par le DMPS au Maïdo. De ces ajustements nous pouvons déduire les trois paramètres caractéristiques de chaque mode qui sont $N0_{i,j}$, $R0_{m,i,j}$ et $\sigma0_{m,i,j}$. La figure 4.7a correspond à l'ajustement du spectre initial de la simulation REF. La courbe rouge montre la distribution en taille moyenne des aérosols mesurée par le DMPS à 00 UTC sur tous les jours de mai 2015 caractérisés par l'absence de panache au Maïdo. Nous pouvons noter la superposition de deux modes avec un mode de nucléation/Aitken (i , noir) dont le rayon médian est de 20 nm, la concentration maximale est de $900 cm^{-3}$ et la dispersion est de 1.40. Pour le mode j (bleu) d'accumulation ces paramètres sont respectivement de 55 nm, $600 cm^{-3}$ et 1.60. Sur la figure 4.7b, l'ajustement pour la simulation S1 montre la présence d'un seul mode d'accumulation défini par $N0_j = 500 nm$, $R0_{m,j} = 30 nm$ et $\sigma0_{m,j} = 1.80$. Parce que numériquement, il est obligé de prendre des valeurs, le mode de nucléation/Aitken est confondu et est défini par $N0_i = 100 nm$, $R0_{m,i} = 10 nm$ et $\sigma0_{m,i} = 1.30$. La distribution en taille d'aérosol mesurée par le DMPS (rouge) et montrée sur la figure 4.7c pour le 07/31/2015 (S2) est définie par trois modes distincts alors que ORILAM est basé uniquement sur deux modes. Cette figure montre la nécessité de développer le schéma d'aérosol pour qu'il puisse prendre en compte ce cas de figure dans le futur. En réalité le mode i qui regroupe à la fois le mode de nucléation et le mode d'Aitken devrait être scindé en deux. Ici, nous avons fait le choix d'omettre les particules ultrafines et d'ajuster les modes i et j du modèle sur les deux modes les plus grossiers vus par la mesure. Le mode i est défini par $N0_i = 220 nm$, $R0_{m,i} = 20 nm$ et $\sigma0_{m,i} = 1.40$ et le mode j par $N0_j = 210 nm$, $R0_{m,j} = 57 nm$ et $\sigma0_{m,j} = 1.80$. Enfin, la figure 4.7d présente l'ajustement du spectre initial pour la simulation S3. De manière assez similaire à la journée du 01/12/2015, la mesure par DMPS montre la présence d'un seul mode d'accumulation. Ceci est en accord avec les observations faites dans la section 3.3 qui mettent en avant la présence forte de particules ayant déjà grossies à l'observatoire lors des jours de panache. Les caractéristiques du mode j sont $N0_j =$

11000 nm, $R0_{m,j} = 42$ nm et $\sigma_{0_{m,j}} = 1.60$. Celles pour le mode i confondu sont $N0_i = 500$ nm, $R0_{m,i} = 15$ nm et $\sigma_{0_{m,i}} = 1.30$.

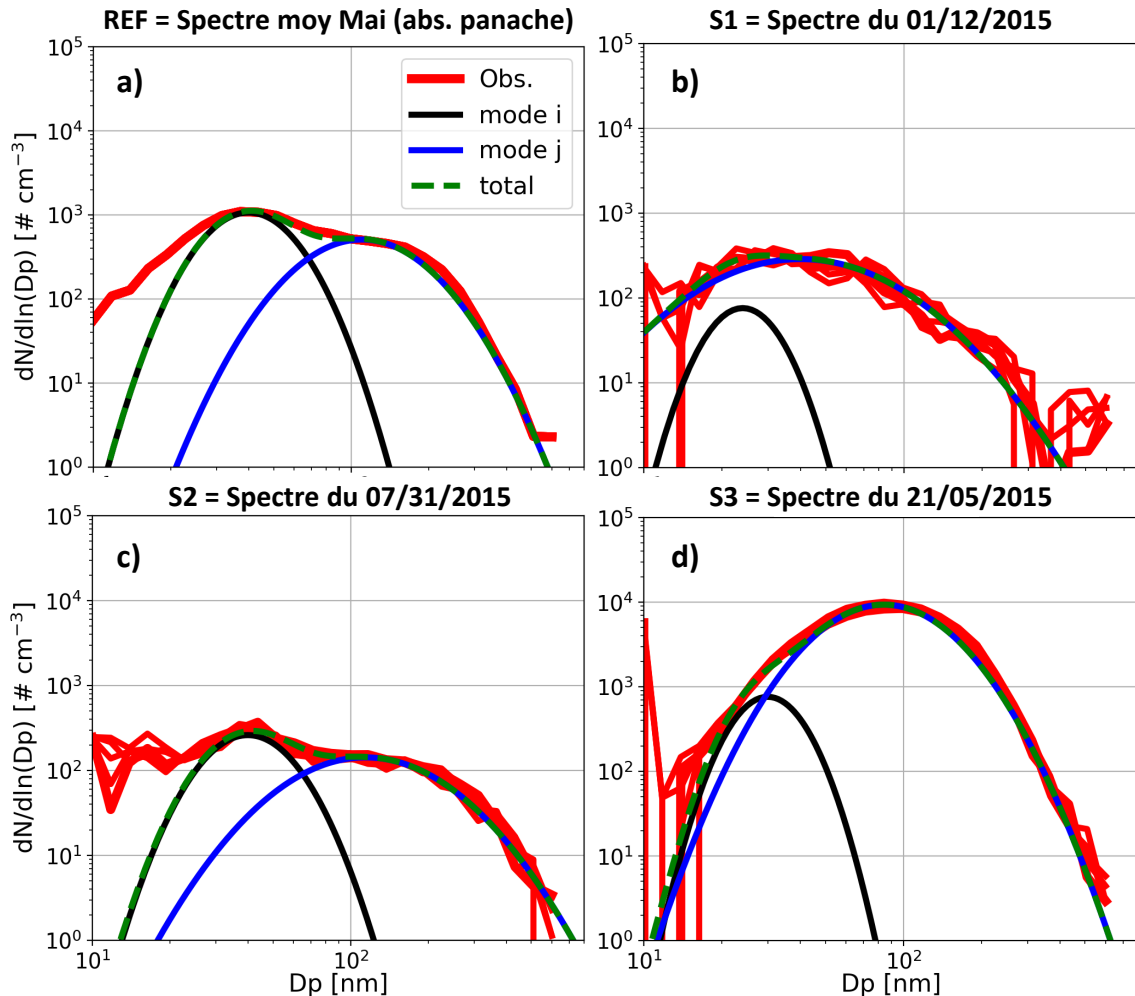


FIGURE 4.7 – Ajustement des lois log-normales du mode i (noir) et du mode j (bleu) sur les distributions du DMPS du Maïdo (rouge), pour a) la simulation REF ; b) S1 ; c) S2 et d) S3. L'ensemble des deux modes constitue la distribution totale (en vert) retenue pour le modèle. Concernant la simulation REF, le spectre du DMPS est une moyenne à 00 :00 (UTC) des jours de caractérisés par l'absence du panache au Maïdo. Pour les autres, il s'agit des six spectres encadrant 00 UTC (+/- 3 minutes avec un spectre par minute) du jour considéré.

Le choix des concentrations initiales en espèce chimique n'est pas arbitraire. Lorsqu'elle n'est pas testée (ce qui est uniquement le cas dans la simulation CHIM), la concentration en ozone initiale est de 20 ppb et équivaut à la concentration moyenne annuelle au

Maïdo en l'absence de panache volcanique. Celle en dioxyde peut être fixée à l'initialisation ou varier lors de la simulation puisqu'il est également possible d'implémenter son évolution temporelle. Pour les simulations S1 et S2 l'analyseur de SO_2 ne fonctionnait pas au Maïdo et elles sont fixées à 0.1 ppb, ce qui correspond à une valeur de fond observée à l'observatoire en 2018 après étalonnage de l'analyseur API T100 U. Pour la simulation S3 la variation temporelle disponible du SO_2 est utilisée. Par ailleurs, les concentrations initiales en espèces chimiques autres que le SO_2 et l'ozone ne sont pas nulles. Elles ont été déterminées grâce aux données issues du PTRMS (Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry) installé au Maïdo en 2018. il s'agit alors de moyennes journalières saisonnières.

Les variables R_{nuc} et σ_{nuc} définissent un mode transitoire de la nucléation. Lorsqu'elles sont créées par nucléation, les particules constituent un mode également défini par les trois paramètres de la distribution. Il s'agit d'un mode transitoire puisque de manière quasi-instantanée ces particules sont redistribuées dans le mode i . Le choix dans la définition de ses paramètres est crucial. En effet, le rayon médian du mode transitoire de la nucléation constitue un seuil en dessous duquel le processus de nucléation ne peut se faire. Ainsi lorsqu'il est fixé à de faibles valeurs, le nombre de particules redistribuées dans le mode i est très grand. A l'inverse, lorsqu'il est grand, le nombre de particules redistribuées dans le mode i est faible. Pour montrer cet influence, les deux paramètres R_{nuc} et σ_{nuc} sont testés sur la simulation S3 dans la section 4.2.4. Par ailleurs, ils sont respectivement fixés à 16 nm et 1.40 pour la simulation REF.

Enfin, un certain nombre de simulations test ont été réalisées autour de la simulation de référence. La colonne TEST_{ref} de la table 4.2 indique les paramètres qui ont été testés à savoir l'activation de chaque processus de la FNP, la saison, la paramétrisation de la nucléation binaire, la concentration initiale en SO_2 , la concentration initiale en sulfates dans les deux modes $\text{SO}_{4,i,j}$ ainsi que le pas de temps de la simulation. La configuration d'une de ces simulations peut être assimilée à une branche précise de l'arbre de sensibilité présenté en figure 4.8. A cet effet, la branche qui correspond à la simulation REF est marquée par un trait gras. Pour cette simulation, les concentrations N_{0_i} et N_{0_j} sont relativement élevées. Ceci est en accord avec le pic de CS au mois de Mai montré sur la dans la section 3.2. La concentration en ozone initiale (20 ppb) équivaut à la concentration moyenne annuelle au Maïdo en l'absence de panache volcanique. Celle en SO_2 a été fixée volontairement pour à 1 ppb dans le but de produire une quantité suffisante d'acide sulfurique et d'obtenir un événement de nucléation. Les concentrations des autres espèces chimiques sont fixées à 0 ppb pour pouvoir uniquement appréhender l'effet de l'acide sulfurique sur les processus. Les valeurs initiales de concentration en sulfates sont de

$1 \times 10^{-2} \mu\text{g.m}^{-3}$ pour le mode i et de $1 \times 10^{-1} \mu\text{g.m}^{-3}$ pour le mode j soit avec un facteur 10 de différence. Enfin, les concentrations initiales des autres espèces aérosols ont été ajustées manuellement pour chaque mode de manière à obtenir les valeurs de $N0_i$ et de $N0_j$.

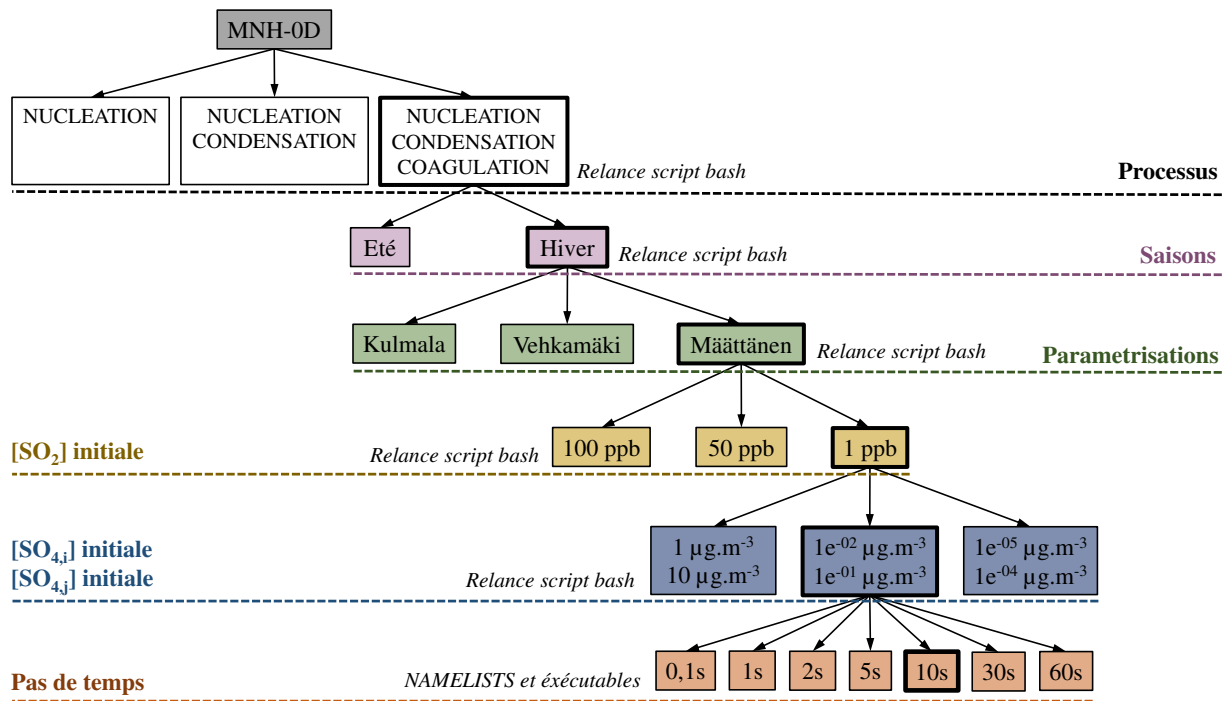


FIGURE 4.8 – Arbre de sensibilité présentant les multiples configurations correspondants aux différents tests réalisés autour de la simulation de référence. La branche qui correspond à la REF est marquée par un encadrement en gras. Une couleur correspond à un paramètre d’entrée avec le blanc pour l’activation des processus, le rose pour la saison, le vert pour la paramétrisation, le jaune pour la concentration de SO_2 initiale, le bleu pour celle de $\text{SO}_{4,i,j}$ et l’orange pour le pas de temps. Les scripts de relance en bash permettent le lancement en cascade des simulation en passant de dossiers en sous-dossiers.

4.2.3 Les résultats

La première partie s’attache à présenter les résultats des simulations effectuées autour de la simulation CHIM. La seconde partie rapporte les résultats issus des études de sensibilité. La troisième porte sur l’analyse de la simulation de référence. Enfin la quatrième et dernière partie concerne l’observation des spectres dimensionnels issus de la simulation S3.

4.2.3.1 Simulation CHIM : production d'acide sulfurique dans ReLACS

L'objectif est d'observer le cycle diurne de photo-oxydation du SO_2 conduisant à la formation d'acide sulfurique dans ReLACS. Le premier test vise à comprendre l'influence de la concentration initiale en ozone sur la production d'acide sulfurique. Il est réalisé sur les bases de la configuration CHIM et la concentration initiale de SO_2 est fixée à 1 ppb. Le résultat de cette simulation est montré en figure 4.9 et les variations temporelles (UTC) qui sont représentées sont celles des concentrations en O_3 , en OH, en SO_2 et en H_2SO_4 (ppb).

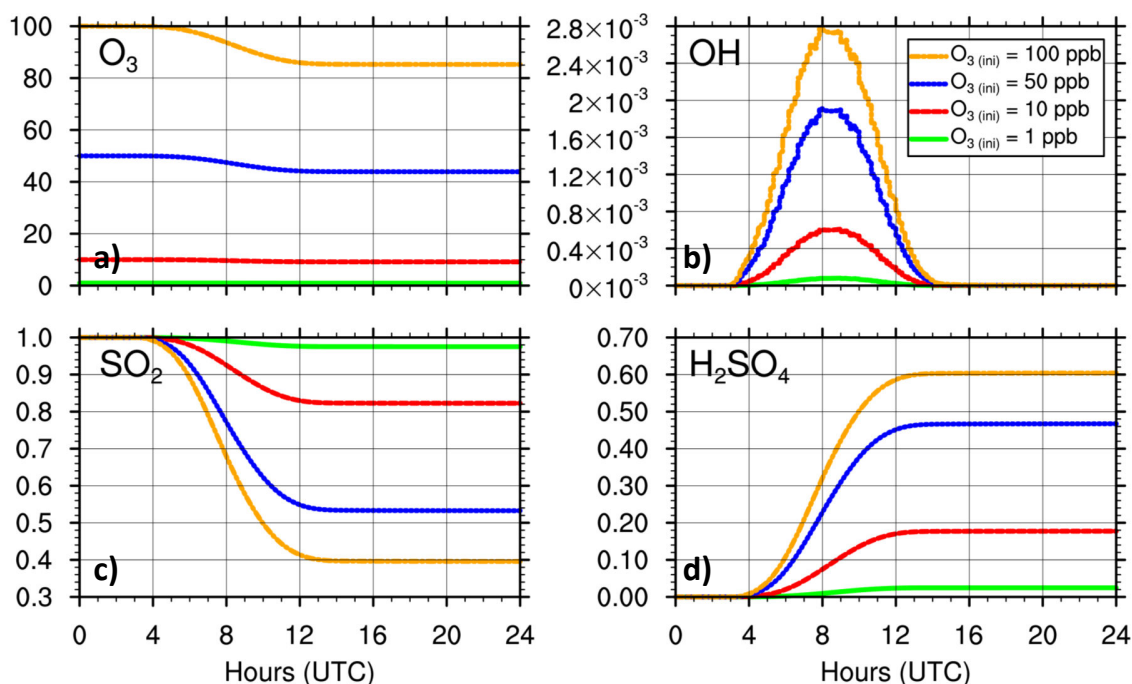


FIGURE 4.9 – Résultat du test présentant l'influence de différentes concentrations initiale en ozone (1, 10, 50 et 100 ppb) sur les variations temporelles (UTC) des concentrations a) d'ozone ; b) de radical hydroxyle ; c) de dioxyde de soufre et d) d'acide sulfurique. La configuration CHIM a été utilisée pour cette simulation et la concentration de SO_2 initiale a été fixée à 1 ppb.

Cette figure montre que plus la concentration initiale en ozone est grande, plus la production de radical hydroxyle à la journée est importante, plus le dioxyde de soufre est consommé et plus d'acide sulfurique est produit. De 00 à 04 UTC les concentrations des quatre espèces ne varient pas. Ceci est en accord avec le fait que la nuit, les réactions photolytiques 2.5a et 2.5b ne peuvent pas avoir lieu. Au levé du soleil, à 04 UTC, l'ozone commence à être dissocié par photolyse (équation 2.8) ce qui engendre très rapidement une augmentation de la concentration d'OH qui atteint un maximum à 08 UTC soit à

l'heure à laquelle l'irradiance solaire est la plus importante. Ce maximum est 28 fois plus élevé lorsque la concentration initiale de O_3 est de 100 ppb (maximum = 2.8×10^{-3} ppb) que lorsqu'elle est de 1 ppb (maximum = 0.1×10^{-3} ppb). A 04 UTC, l'oxydation du SO_2 par OH permet la production d'acide sulfurique. Pour une concentration initiale d'ozone de 100 ppb, 60 % de la concentration initiale de SO_2 s'est oxydée en acide sulfurique en fin de journée (13 UTC). Pour 1 ppb de O_3 initial, seulement 30 % de la concentration s'est oxydée. Le rapport entre consommation d'ozone et production d'acide sulfurique n'est pas linéaire ce qui est majoritairement dû aux concentrations de OH.

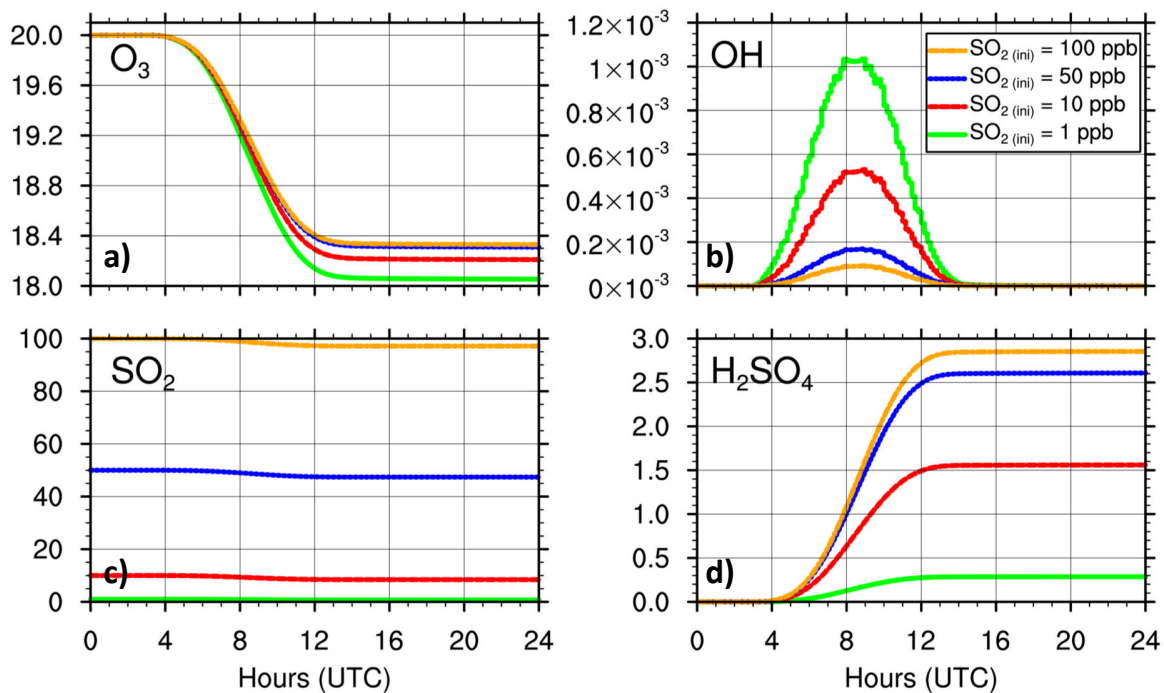


FIGURE 4.10 – Résultat du test présentant l'influence de différentes concentrations initiale en dioxyde de soufre (1, 10, 50 et 100 ppb) sur les variations temporelles (UTC) des concentrations a) d'ozone ; b) de radical hydroxyle ; c) de dioxyde de soufre et d) d'acide sulfurique. La configuration CHIM a été utilisée pour cette simulation et la concentration de O_3 initiale a été fixée à 20 ppb.

La deuxième simulation s'attache à déterminer l'influence de la concentration initiale de dioxyde de soufre sur la production d'acide sulfurique. La concentration initiale de O_3 est fixée à 20 ppb, soit la moyenne annuelle au Maïdo. Le résultat de cette simulation est montré en figure 4.10. La production d'acide sulfurique augmente avec la concentration en SO_2 . Cependant, cette formation n'est pas proportionnelle du fait du caractère limitant du radical hydroxyle pour les fortes concentrations en dioxyde de soufre. OH est très réactif et ses concentrations s'ajustent en fonction des concentrations des autres espèces

(puis/sources). Sa concentration s'équilibre ici avec la concentration en O_3 , en SO_2 et avec le rayonnement. En effet, pour 1 ppb de SO_2 initial la concentration en OH atteint un maximum de 1×10^{-3} ppb à 08h30 UTC et 0.25 ppb de H_2SO_4 sont produits. Pour une concentration initiale de SO_2 cent fois supérieure, elle atteint 0.04×10^{-3} ppb ce qui inhibe la production d'acide sulfurique. La concentration d' H_2SO_4 n'atteint que 2.7 ppb. Finalement, ces simulations montrent qu'il existe un régime limite dans la production d'acide sulfurique pour les fortes concentrations en SO_2 . Pour chaque valeur d' O_3 ce régime limite est différent. Par ailleurs, les oxydes d'azote (NO_x) et les composés organiques volatiles (COV) non pris en compte dans ces cas idéalisés modifient les concentrations en OH et en conséquence, le résultat de production d'acide sulfurique.

4.2.3.2 Étude de sensibilité autour de la simulation de référence

Pour obtenir la configuration de la simulation de référence présentée dans la section suivante nous avons réalisé une étude de sensibilité sur les différents paramètres d'entrée du modèle. La présentation de la totalité des figures issues de l'arbre 4.8 étant impossible, la stratégie a donc été de regrouper les informations en les superposant. De plus, nous avons fait le choix de montrer seulement la sensibilité aux conditions météorologiques, aux différentes paramétrisations de la nucléation et au pas de temps du modèle. Les autres représentations sont disponibles en annexe A.1 et A.2. Les variables qui permettent de faire cette analyse sont la concentration SO_2 (ppb), la concentration en H_2SO_4 (ppb) après résolution de la distribution (concentration restante), le taux de nucléation J ($cm^{-3}.s^{-1}$), ainsi que les concentrations massiques en sulfates $SO_{4,i,j}$ ($\mu g.m^{-3}$) et les paramètres de distribution dans les deux modes ($NO_{i,j}$, $R_{i,j}$).

La sensibilité aux conditions météorologiques

La figure 4.11 montre l'évolution temporelle des variables présentées précédemment en fonction des saisons pour lesquelles l'évolution des paramètres météorologiques sont exposés en figure 4.6. Tout d'abord, on observe un décalage temporel de 1h30 entre les évolutions hivernales et estivales de chaque paramètre. Ceci est en lien direct avec les heures de lever et de coucher du soleil. Lorsque l'on utilise des conditions météorologiques estivales plutôt qu'hivernales, on constate une consommation plus importante de SO_2 en fin de simulation, (4.11a). En effet, en été la consommation maximale est de 55 % contre 28 % en hiver (soit quasiment un facteur 2). Ceci est à mettre en relation avec les figures 4.6a et 4.6d qui montrent que les valeurs du rayonnement et de la température sont plus importantes en été. Cette consommation se retranscrit par une production d'acide sulfurique plus élevée en été avec un maximum de 7.5×10^{-4} ppb à 06h30 UTC alors qu'un

maximum de 4.75×10^{-4} ppb est observé en hiver à 08 UTC (4.11b) (soit un rapport de 1.58). Le taux de nucléation atteint un maximum de $3.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ en été, alors qu'il atteint $1.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ en hiver (soit un facteur de 2.29).

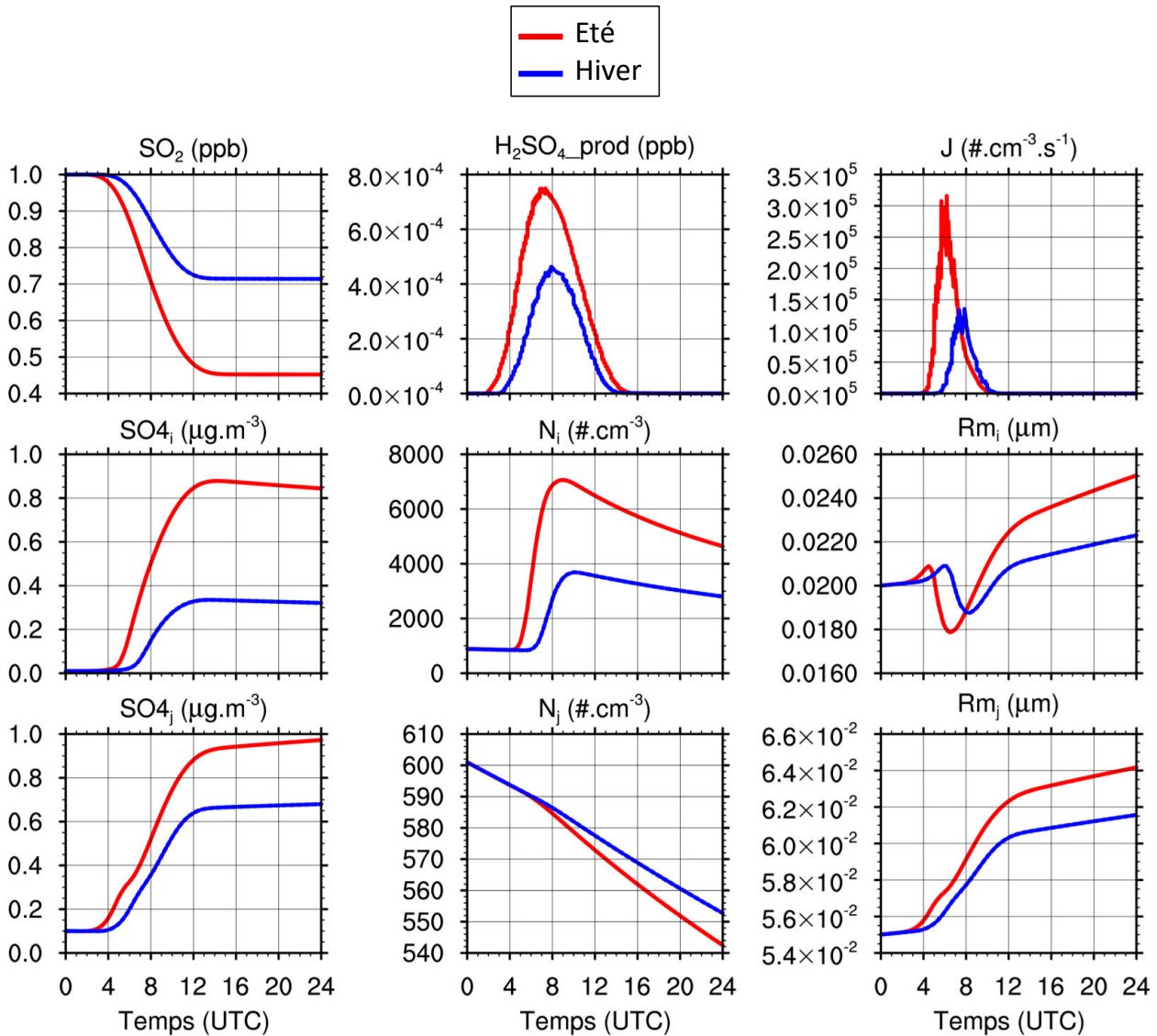


FIGURE 4.11 – Sensibilité de la simulation de référence aux saisons. Les variables permettant de faire l'analyse sont la concentration a) SO_2 (ppb), b) la concentration en H_2SO_4 (ppb) après résolution de la distribution (concentration restante), c) le taux de nucléation J ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$), ainsi que les concentration massiques en sulfates d) et g) $\text{SO}_{4,i,j}$ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) et les paramètres de distribution dans les deux modes e), f), h) et i) ($N_{0,i,j}$, $R_{i,j}$)

On constate que le rapport entre la consommation de SO_2 et la production de H_2SO_4 n'est pas conservée. Cela s'explique par le fait que les réactions chimiques de la transfor-

mation du SO_2 en acide sulfurique sont fortement sensibles à l' O_3 , au rayonnement UV (formation OH) et à la température (cf section 4.2.3.1). Cette variation saisonnière s'observe aussi sur le taux de nucléation (4.11c) qui engendre 31 % de production de particules en plus en été. En outre, le fait que le taux de nucléation modélisé soit plus élevé en été qu'en hiver n'est pas en adéquation avec les résultats issus des observations. En effet, les taux de formation de nouvelles particules (J_2) mesurés et présentés en sections 3.2 sont plus élevés en hiver qu'en été austral. D'une part, ceci s'explique par l'absence d'apport en molécules (sources) dans la version 0D de Méso-NH. D'autre part, cette différence s'explique aussi par le fait que l'acide sulfurique n'est peut-être pas le précurseur majeur de la nucléation dans des zones peu polluées. En effet, le processus de nucléation ternaire (avec NH_3) et celui des organiques biogéniques émis ne sont pas pris en compte dans le modèle alors qu'ils peuvent lourdement influencer les taux de nucléation dans les milieux reculés tel que le Maïdo. Le processus de nucléation engendre une augmentation du nombre d'aérosols (4.11e) dans le mode i de manière quasi-instantanée et le nombre de particules dans le mode atteint un maximum de 7000 cm^{-3} en été contre 3500 cm^{-3} en hiver. Dans le mode j le nombre de particule diminue par coagulation (4.11h). Les valeurs de la concentration massique de sulfate (4.11d et 4.11g) ainsi que celle du rayon médian (4.11f et 4.11i) sont également plus importantes en été qu'en hiver dans les deux modes. En effet, les maxima de la concentration massique de sulfates sont respectivement de 0.90 et $0.97 \mu\text{g.m}^{-3}$ à 14 UTC en été et de 0.33 et $0.67 \mu\text{g.m}^{-3}$ à 24 UTC en hiver. Ceux du rayon médian sont de 0.0245 et $6.4 \times 10^{-4} \mu\text{m}$ à 24 UTC en été et de 0.0224 et $6.15 \times 10^{-4} \mu\text{m}$ à la même heure en hiver.

La sensibilité aux différentes paramétrisations de la nucléation

La figure 4.11 montre l'évolution temporelle des variables choisies pour l'analyse en fonction des différentes paramétrisations de la nucléation. La variation de la concentration en SO_2 ainsi que celle de la production d'acide sulfurique sont semblables pour les trois paramétrisations. On remarque que les taux de nucléation calculés par la paramétrisation de Määttänen et al. (2018) sont largement plus élevés que ceux modélisés par celles de Kulmala et al. (1998) et Vehkamäki et al. (2002). En effet, le maximum modélisé par Määttänen et al. (2018) à 08 UTC est de $1.35 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ alors qu'il sont respectivement de 0.57×10^5 et $0.05 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ pour Vehkamäki et al. (2002) et Kulmala et al. (1998). A 06 UTC, au moment du pic de nucléation, la paramétrisation de Määttänen et al. (2018) produit 3700 cm^{-3} soit deux fois plus de particules que celle de Vehkamäki et al. (2002) qui produit 2000 cm^{-3} soit 2 fois plus que celle de Kulmala et al. (1998) qui produit 950 cm^{-3} .

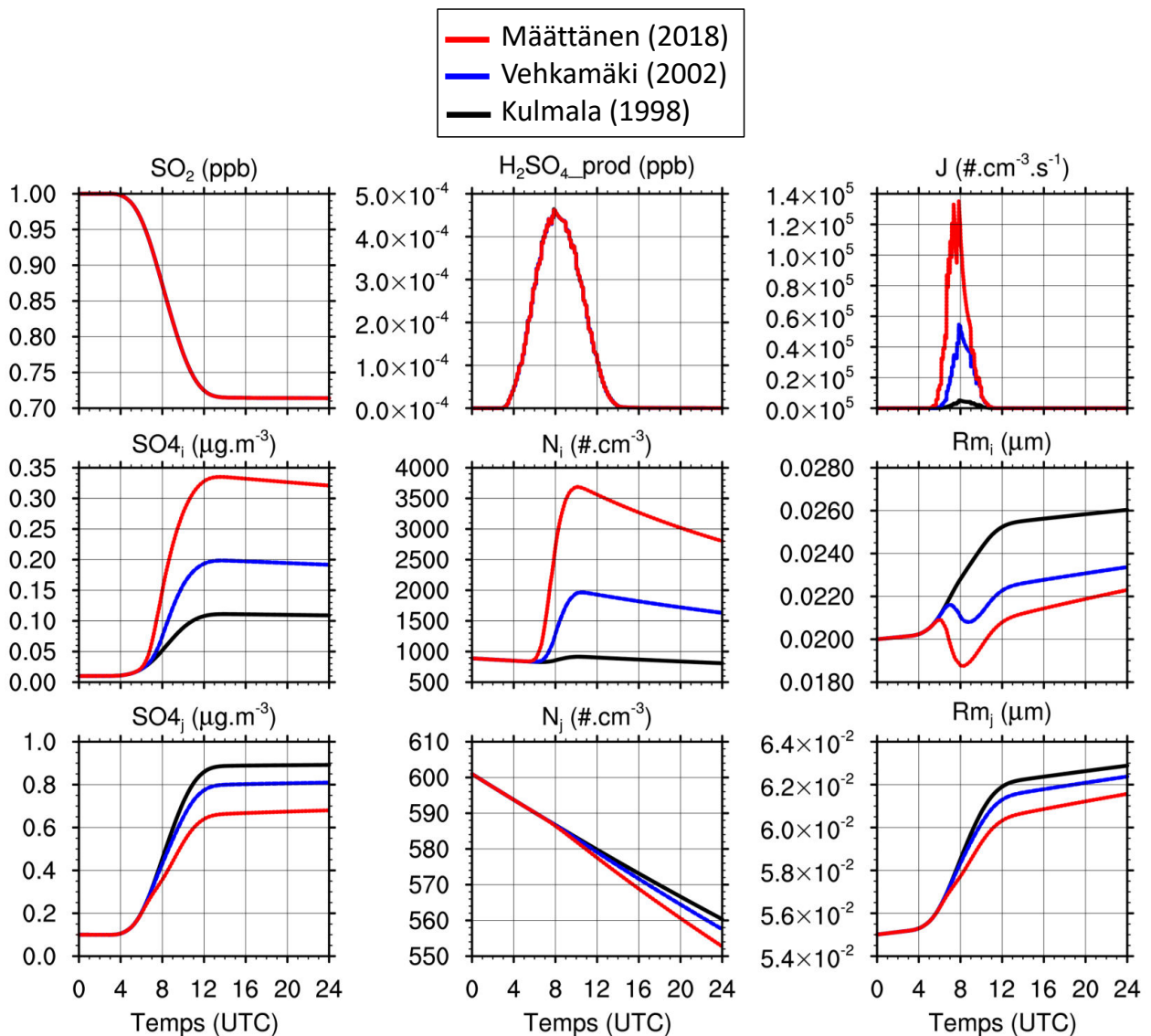


FIGURE 4.12 – Sensibilité de la simulation de référence aux différentes paramétrisations de la nucléation. Les variables permettant de faire l’analyse sont la concentration a) SO_2 (ppb), b) la concentration en H_2SO_4 (ppb) après résolution de la distribution (concentration restante), c) le taux de nucléation J ($\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$), ainsi que les concentration massiques en sulfates d) et g) $\text{SO}_{4,i,j}$ ($\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$) et les paramètres de distribution dans les deux modes e), f), h) et i) ($N_{0,i,j}$, $R_{i,j}$)

A partir 06 UTC, les valeurs du rayon médian du mode i sont plus faibles pour la paramétrisation de Määttänen et al. (2018) ($\max_{Maat} = 0.0225$, $\max_{Vehka} = 0.0237$ et $\max_{Kulma} = 0.0260 \mu\text{m}$) et la concentration massique en sulfate dans le même mode est plus élevée ($\max_{Maat} = 0.34$, $\max_{Kulma} = 0.11$ et $\max_{Vehka} = 0.10 \mu\text{g}.\text{m}^{-3}$). Par conséquent, la contribution du nombre de particules dans le mode i est plus importante

que celle du rayon médian lors du calcul de la masse de sulfates. Par ailleurs, le rayon médian du mode i pour la paramétrisation de [Kulmala et al. \(1998\)](#) ne chute pas à 05h30 UTC ce qui montre que la condensation apporte une contribution plus importante que la nucléation lors du calcul de la distribution. Dans le mode j , l'effet cumulé d'un nombre de particules ($\min_{Maat} = 553 \text{ cm}^{-3}$, $\min_{Vehka} = 557 \text{ cm}^{-3}$ et $\min_{Kulma} = 561 \text{ cm}^{-3}$ à 24 UTC) et d'un rayon modélisé ($\max_{Maat} = 6.17 \times 10^2 \mu\text{m}$, $\max_{Vehka} = 6.24 \times 10^2 \mu\text{m}$ et $\max_{Kulma} = 6.29 \times 10^2 \mu\text{m}$ à 24 UTC) plus faible pour [Määttänen et al. \(2018\)](#) que pour [Vehkamäki et al. \(2002\)](#) et pour [Kulmala et al. \(1998\)](#) engendre une répartition des sulfates différentes dans les deux modes avec des concentrations moins importantes pour [Määttänen et al. \(2018\)](#) que pour les deux autres paramétrisations ($\max_{Maat} = 0.67$, $\max_{Kulma} = 0.88$ et $\max_{Vehka} = 0.90 \mu\text{g.m}^{-3}$). Ce résultat s'explique d'une part parce qu'il y a moins de sulfates disponibles et d'autre part parce-que la surface de condensation a augmenté dans le mode i .

La sensibilité au pas de temps (stabilité numérique)

L'étude de la sensibilité au pas de temps ne montre pas de différences sur l'évolution des variables aérosols 4.13. .

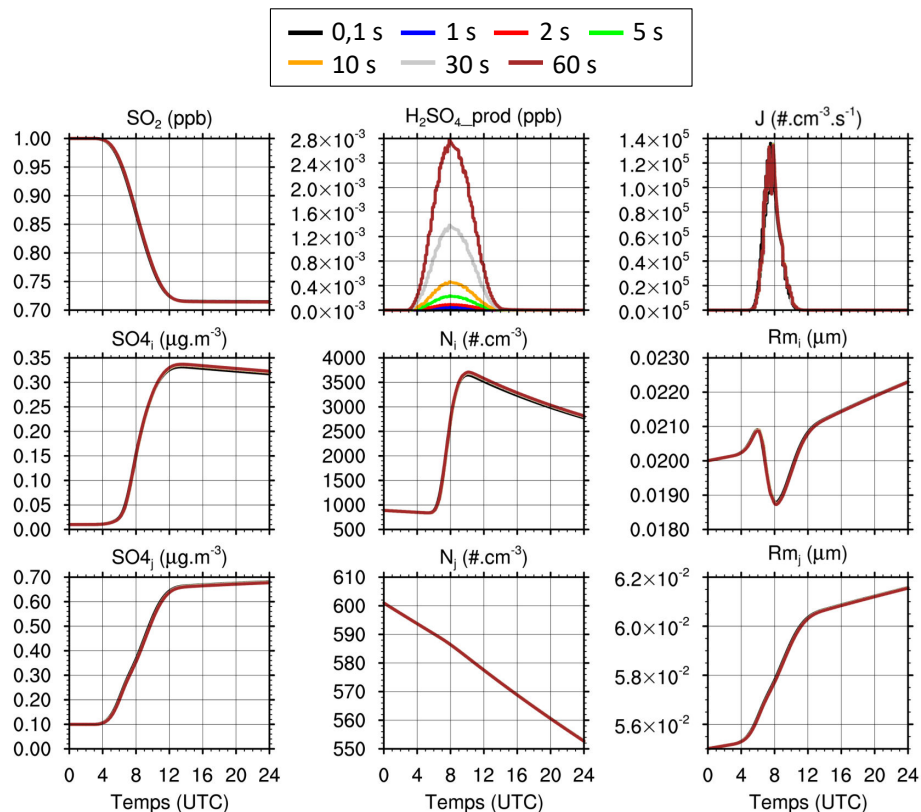


FIGURE 4.13 – Sensibilité de la simulation de référence au pas de temps.

Les différences sur la variable H_2SO_4 viennent d'un oubli de la division par le pas de temps lui-même, il s'agit d'une erreur post-traitement.

4.2.3.3 Analyse de la simulation de référence : évolution journalière de la contribution des processus de FNP sur le nombre et le rayon

Les figures 4.14 et 4.15 permettent de faire une analyse complète de la simulation REF. La figure 4.14 montre le lien entre les variations temporelles de deux des trois paramètres $N_{i,j}$ et $Rm_{i,j}$ de la distribution dans chaque mode (le sigma étant fixé) et l'évolution des contributions relatives à chaque processus dont les calculs sont donnés en section 4.1.3. La tendance générale est tracée pour chaque ensemble et équivaut à la somme des dérivées de tous les termes. Elle explique directement la variation de chacun des paramètres de la distribution. Si elle est positive, la valeur du paramètre augmente, si elle est négative, sa valeur diminue et si elle est égal à 0, elle ne varie pas. La figure 4.15 quant à elle montre les évolutions temporelles de (a) la concentration en acide sulfurique produit en ppb, (b) le taux de nucléation en $\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ainsi que la concentration en sulfates dans le mode i (c) et j (d) en $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$. Pour plus de clarté, la description simultanée des deux figures se fait par tranches horaires.

De 00 à 03 UTC, le nombre de particule diminue dans les deux modes (4.14a₁ et 4.14a₃). Cette diminution est due majoritairement à la contribution négative de la coagulation intra ($N\text{Ctr}_{intra} = -1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) et intermodale ($N\text{Ctr}_{inter} = -2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) qui fait diminuer le nombre dans le mode i (4.14a₂) et intramodale ($N\text{Ctr}_{intra} = -3.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) pour le mode j (4.14a₄). La contribution liée au « mode merging », n'étant pas nulle mais plus faible ($N\text{Ctr}_{merg} = +1.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ pour i et $N\text{Ctr}_{merg} = -1.75 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ pour j). De son côté, le rayon médian augmente dans les deux modes (4.14b₁ et 4.14b₃) via les contributions apportées par les mêmes processus. Par conséquent, la concentration en acide sulfurique étant nulle, les particules pré-existantes coagulent entres-elles et les concentrations massiques en sulfates dans les deux modes (4.15c et 4.15d) ne varient pas.

Au levé du soleil, à 03 UTC, la production d'acide sulfurique (4.15a) commence. Simultanément, les contributions de la condensation à la variation du rayon médian dans les deux modes (4.14b₂ et 4.14b₄) et celle de la condensation à la variation du nombre dans le mode i (4.14a₂) augmentent. Ainsi, les molécules d'acide sulfurique produites condensent très rapidement sur les particules pré-existantes.

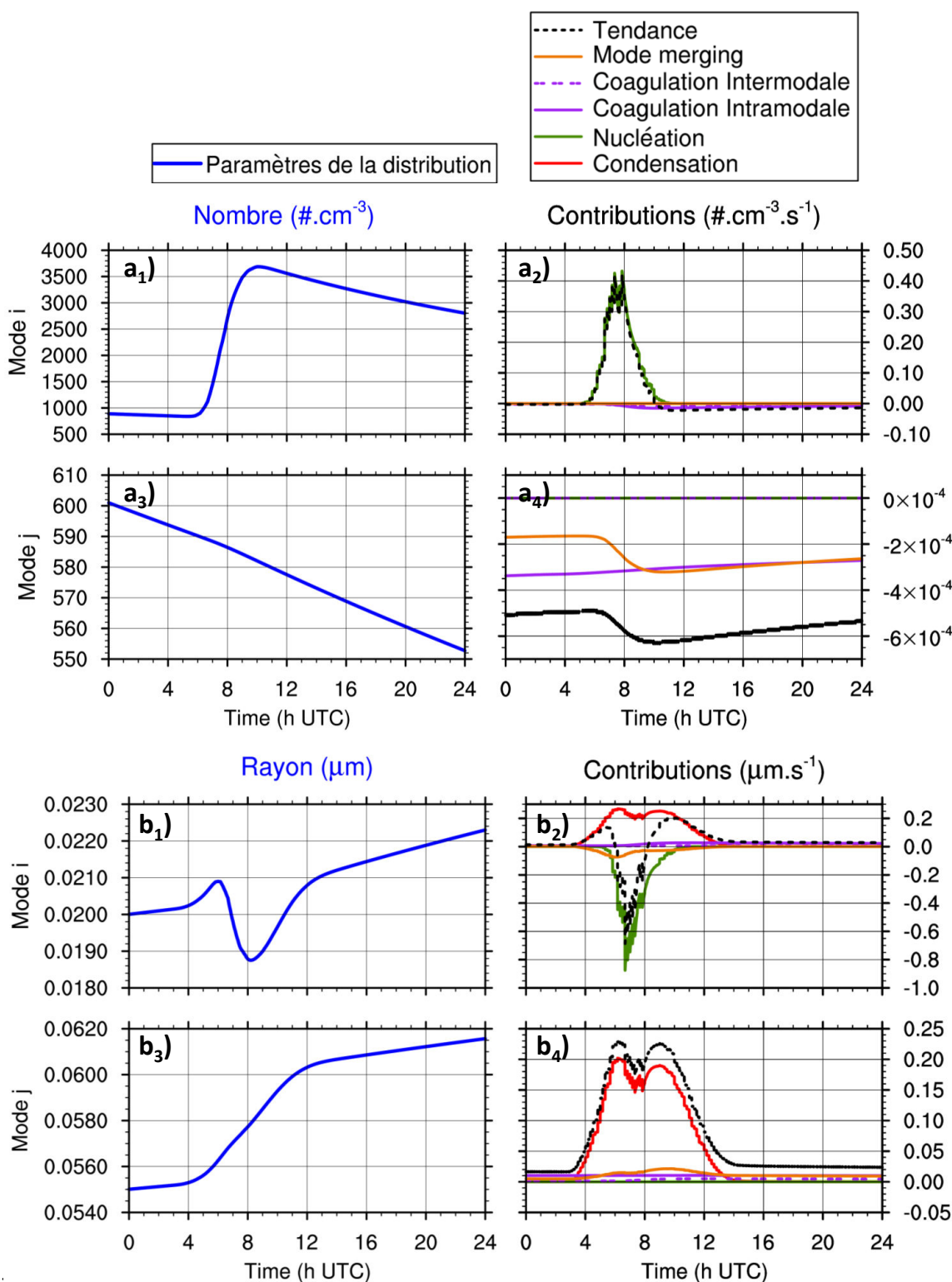


FIGURE 4.14 – Analyse de la simulation REF : Variations temporelles des paramètres de la distribution et de la contribution de chaque terme qui la définissent.

L'augmentation du nombre de particules dans le mode i se traduit par l'augmentation de la concentration massique en sulfates le même mode (4.15c). De la même manière, dans le mode j l'augmentation du rayon médian se traduit par et celle de la concentration massique en sulfates (4.15d).

À 05 UTC, le seuil d'acide sulfurique permettant le déclenchement de la nucléation ($> 10^4$ molec.cm⁻³, Määttänen et al. (2018)) est atteint. Ce processus est représenté par l'augmentation ($NCtr_{nuc}$ positive) du nombre de particules et la diminution ($RCtr_{nuc}$ négative) du rayon médian dans le mode i (4.14a₂ et 4.14b₂). En outre, celle liée à la condensation est plus importante et les molécules d'acide sulfurique ont toujours tendance à essentiellement condenser. À 06 UTC, la contribution de la nucléation est suffisante pour inverser la tendance et la nucléation devient le processus qui contribue majoritairement à l'augmentation du nombre de particules et à la baisse du rayon médian dans le mode i . En effet, alors que le rayon médian (4.14b₁) avait augmenté par condensation jusqu'à atteindre 0.0210 μm , il chute brutalement. A l'inverse, alors qu'il diminuait lentement et était passé de 900 à 850 cm^{-3} , le nombre de particules (4.14a₁) augmente subitement. Cette manifestation du processus de nucléation se constate également par l'augmentation soudaine du taux de nucléation qui avoisine les 20 000 $cm^{-3}.s^{-1}$ (4.15b). La concentration en sulfate dans le mode i (4.15c) commence à croître plus rapidement. Dans le mode j , la contribution majoritaire à la variation du nombre est toujours celle de la coagulation intramodale (4.14a₄). Celle attribuée à la variation du rayon correspond au processus de condensation et continue d'augmenter rapidement (4.14b₄) ce qui occasionne l'augmentation ininterrompue de la concentration en sulfate du mode. De 06 à 07 UTC, le processus de nucléation l'emporte sur celui de la condensation et le taux de nucléation (4.15b) montre un premier maximum de 1.30×10^5 cm^{-3} qui est également visible sur la contribution de la nucléation attribuée à l'évolution du nombre de particules du mode i (4.14a₂ : $NCtr_{nuc} = +0.42$ $cm^{-3}.s^{-1}$). Par conséquent, sa contribution au rayon médian est négative (4.14b₂ : $RCtr_{nuc} = -0.9$ $\mu m.s^{-1}$) et ce dernier diminue. À 07 UTC, la nucléation diminue du fait de l'augmentation du nombre de particules et c'est la condensation qui l'emporte. Par conséquent, le rayon augmente. Dans le mode j , parce qu'il n'y a pas de nucléation et tant que l'acide sulfurique est disponible, on simule une augmentation continue du rayon médian. Le minimum relatif simulé entre 07 et 08 UTC correspond à l'effet du mode merging. Les particules ayant un rayon supérieur au rayon médian dans le mode i sont transférées vers le mode j dans lequel elles sont caractérisées par des rayons inférieurs au rayon médian du mode. Ceci explique la diminution simultanée du rayon dans les deux modes.

À 08 UTC, un deuxième pic de nucléation est visible puisque l'effet du mode merging

s'est atténué. Puis quelques minutes après, le rayon médian du mode i (4.6b1) augmente à nouveau après avoir atteint la valeur minimum journalière de $0.0186 \mu m$. Ceci s'explique par une nouvelle inversion de la tendance. En effet, la contribution de la condensation prend à nouveau une valeur plus élevée ($RCtr_{cond} = +0.25 \mu m.s^{-1}$) que celle de la nucléation ($RCtr_{nuc} = -0.20 \mu m.s^{-1}$) qui a chuté brutalement sur ces quelques minutes.

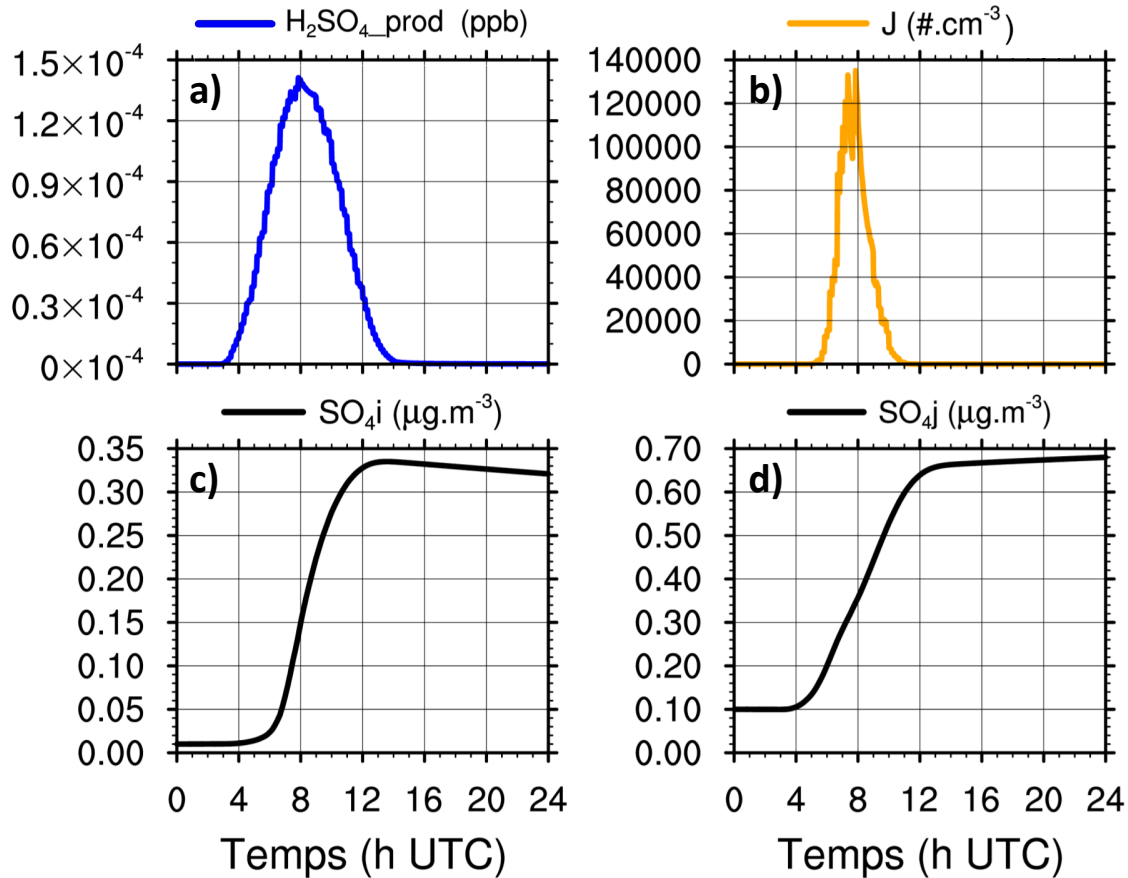


FIGURE 4.15 – Analyse de la simulation REF : variations temporelles de a) $H_2SO_4_prod$ la concentration en acide sulfurique après production et avant consommation (ppb) ; b) J le taux de formation de particules par nucléation ($cm^{-3}.s^{-1}$) ; c) $SO_{4,i}$ la concentration en aérosols sulfatés ($\mu g.m^{-3}$) dans le mode i et d) $SO_{4,j}$ la concentration en aérosols sulfatés dans le mode j .

À 11 UTC, alors que la concentration en acide sulfurique n'est pas nulle (0.60×10^{-4} ppb) le processus de nucléation est stoppé (taux de nucléation et contributions proche de 0). Ceci s'explique par le fait que la surface disponible pour la condensation (nombre et rayon médian ayant fortement augmenté) est devenue très importante ce qui bloque la nucléation. Ceci montre bien la capacité du modèle à représenter la compétitivité des

processus. La majorité des molécules présentes condensent et les particules coagulent. Les accroissements alors qualifiés comme rapides du nombre de particules dans le mode i et du rayon médian dans les deux modes ralentissent à partir de cet instant de même que les concentrations massiques en sulfates. Ces dernières ayant atteint 0.35 et $0.60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivement pour les modes i et j .

Au coucher du soleil, soit à 14 UTC, l'acide sulfurique n'est plus produit et le processus de condensation s'arrête (valeurs des contribution au rayon quasi-nulles dans les deux modes).

De 14 à 24 UTC, la configuration est semblable à celle de la période 00 - 03 UTC. Seules les contributions de la coagulation et du mode merging ne sont pas nulles dans les deux modes et pour les deux paramètres. La coagulation reste le processus majoritaire sur cette période et est responsable de la diminution du nombre de particules qui atteint finalement 2775 dans le mode i et 525 dans le mode j ainsi que de l'augmentation du rayon médian atteignant 0.02275 et $0.0675 \mu\text{m}$ dans les mode i et j respectivement.

4.2.4 Comparaison observation-modélisation 0D d'un événement de nucléation en condition de panache volcanique

La figure 4.17a correspond à la variation temporelle de la distribution en taille observée par le DMPS à l'observatoire du Maïdo le 21 Mai 2015. Ce jour est caractérisé à la fois par la présence du panache volcanique au Maïdo mais également par un événement de nucléation. Les trois autres spectres dimensionnels 4.17b₁, 4.17c₁ et 4.17d₁ correspondent à trois simulations 0D. Pour déterminer l'influence liée au choix d'une dispersion ($\sigma_{i,j}$) fixe ou variable des modes dans le modèle, elle a été fixée pour la première simulation (b) (4.17b₁ et 4.17b₂) et est variable pour la seconde (c) (4.17c₁ et 4.17c₂). Pour ces deux simulations, les paramètres du mode transitoire de nucléation R_{nuc} et σ_{nuc} ont respectivement été fixés à 10 nm et 1.55. La troisième simulation (d) (spectre 4.17d₁) est le résultat en 0D de la configuration utilisée lors de la simulation 3D exposée en section 4.3. Cette configuration comprend une dispersion fixe et un rayon médian ainsi qu'une dispersions du mode transitoire de la nucléation de 12.5 nm et 1.40 respectivement. Associé à ces trois spectres modélisés, un graphique représente également une comparaison entre la variation temporelle de la concentration en particules (cm^{-3}) mesurée par le DMPS en bleu, mesurée par le CPC en noir et modélisé par le modèle 0D en rouge. Cette dernière correspond à la somme des termes $N0_i$ et $N0_j$ du modèle. Enfin, pour ces simulations, les concentrations de SO_2 varient selon l'évolution temporelle mesurée par l'analyseur au

Maïdo le même jour et disponible sur la figure 4.16.

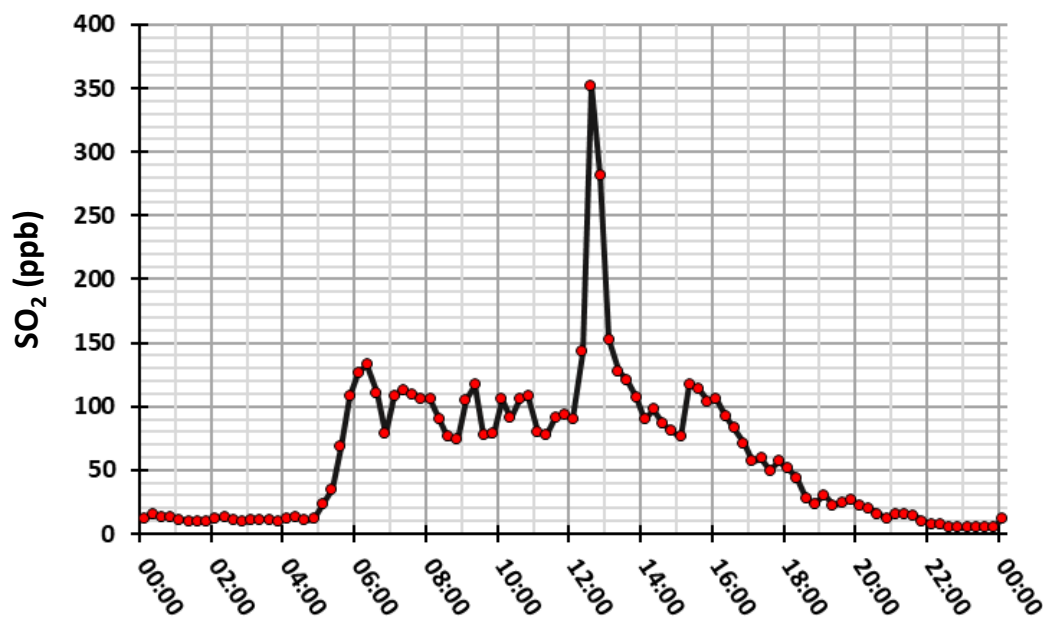


FIGURE 4.16 – Evolution temporelle des concentrations en dioxyde de soufre à l'observatoire du Maïdo le 21 Mai 2015

De 00 à 04h30 UTC

Sur le spectre dimensionnel issu des mesures DMPS (4.17a), on observe la présence d'un seul mode entre 00 et 04h30 UTC. Les particules de ce mode sont caractérisées par des rayons allant de 20 à 250 nm. Des concentrations fortes sont observées (entre $5e^3$ et $4e^4$ cm^{-3}) pour les particules de 100 nm. Parce qu'aucun autre événement de pollution s'est produit dans la nuit du 20 au 21 Mai 2015, nous assurons la forte probabilité pour que ce flux de particules provienne du panache volcanique. Les concentrations en dioxyde de soufre sur cette période varient entre 20 et 10 ppb (4.16) ce qui est la preuve que le Maïdo est sous les conditions du panache. La nuit, la production d'acide sulfurique est nulle et le processus de nucléation ne peut se déclencher. La question de l'origine de ces particules se pose alors. Nous réfutons l'hypothèse selon laquelle ces particules se soient formées par nucléation 10 heures plus tôt. En effet, avec un vent moyen de 10 $m.s^{-1}$ celles-ci mettent en moyenne deux heures pour être transportées jusqu'à l'observatoire depuis le cratère. Cette remarque se base sur les résultats de la simulation 3D de la section 4.3 suivante incluant la dynamique. Comme indiqué dans la section 3.3, nous supposons que le Piton de la Fournaise émet directement des sulfates au niveau de l'évent. Ces particules coagulent lors du transport nocturne et arrivent grossières au Maïdo avec la tailles caractéristique de 100 nm.

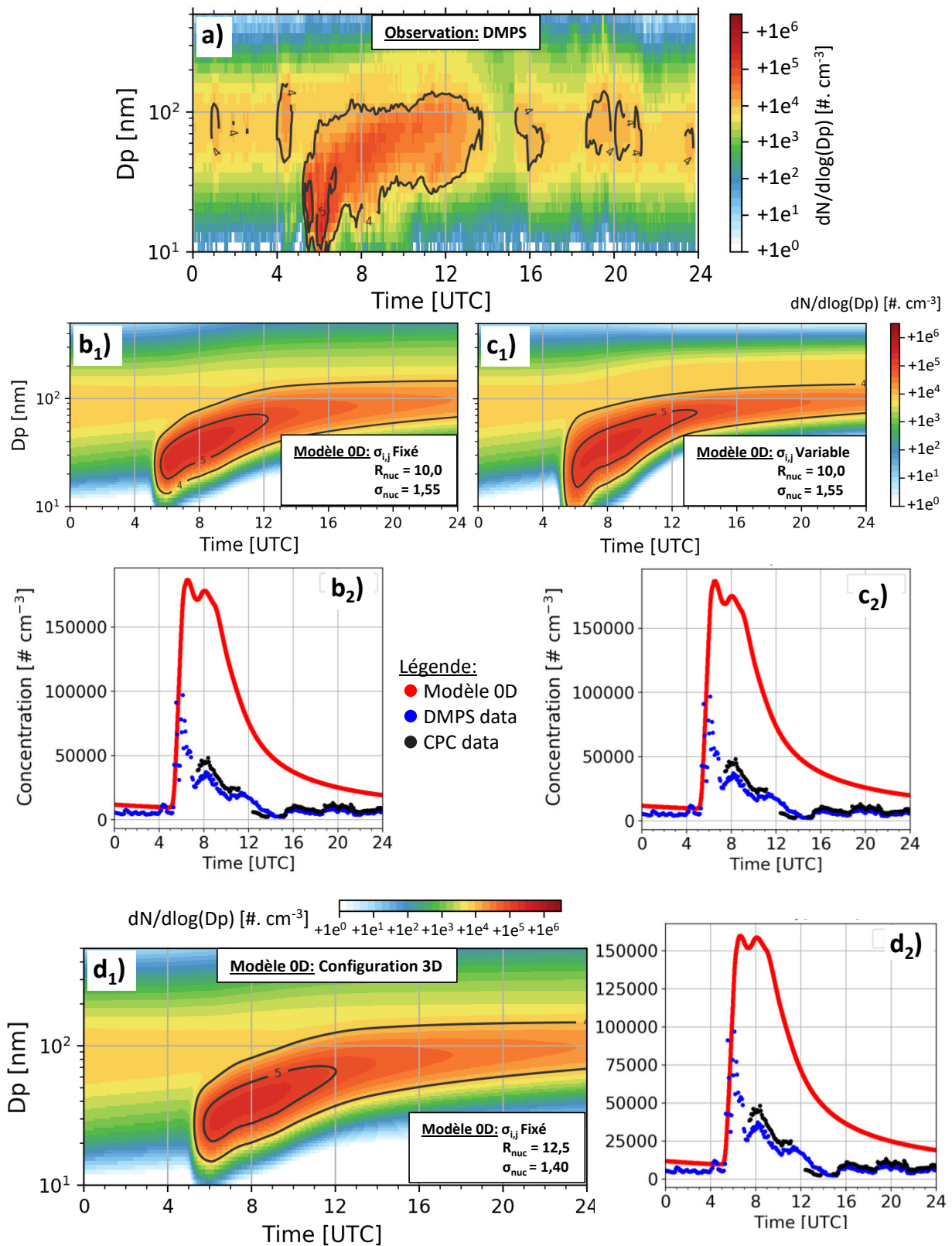


FIGURE 4.17 – Comparaisons entre l'évolution temporelle de la distribution en taille des particules mesurée au Maïdo par le DMPS (a) et modélisée via trois simulations (b₁), (c₁) et (d₁) par Meso-NH en version 0D.

Sur les trois spectres issus de la modélisation 4.17b₁, 4.17c₁ et 4.17d₁ un seul mode est également simulé et son initialisation (4.7d) est bien respectée. Ceci est confirmé sur les graphiques 4.17b₂, 4.17c₂ et 4.17d₂ qui représentent la variation temporelle du nombre totale de particules. En outre, les apports sporadiques (01 et 04 UTC) de fortes concentrations ($>1e^4 \text{ cm}^{-3}$) ne sont pas modélisées du fait de l'absence de la dynamique dans la version 0D.

De 04h30 à 06h30 UTC

Sur le spectre dimensionnel issu des mesures DMPS (4.17a), on remarque la présence ($1e^3 \text{ cm}^{-3}$) de particules fines (10 nm) dès 04h30 UTC. A 05h30 leur concentration augmente brutalement ($>1e^5 \text{ cm}^{-3}$). Sur la période 05h30-06h30 UTC, on observe un grossissement de ces particules et le spectre de nucléation s'étend de 10 à 80 nm. En même temps qu'elles nucléent, qu'elles grossissent par condensation et qu'elles coagulent on observe un apport de particules. Cet apport peut également être constaté sur la 4.16 où les concentrations en SO₂ passent de 20 à 130 ppb à 06 UTC. Ceci engendre un « *pied de nucléation* » étroit et vertical.

Sur cette période, les spectres modélisés montrent des résultats sensiblement différents. La présence des particules de 10 nm est modélisée une demi-heure plus tard (05 UTC) pour chaque simulation. Contrairement à ce qui peut être observé sur le spectre de la simulation (c), celui de la simulation (b) montre que Méso-NH ne simule pas assez de particules de taille 10 nm sur la période et le « *pied de nucléation* » est coupé. Ceci vient du fait que la dispersion des modes de distribution ne varie pas. Lorsqu'il varie, la période de nucléation des particules de 10 nm est bien modélisée et s'étend de 05h30 à 06h30. La distribution en tailles de la simulation (d) montre les mêmes tendances que celles de la simulation (b). Dans les trois simulations Méso-NH surestime la concentration en particule totale d'un facteur 2 au pic de nucléation (05 UTC). En effet, alors que le DMPS mesure $100\ 000 \text{ cm}^{-3}$ au pic, Méso-NH modélise $182\ 000 \text{ cm}^{-3}$ pour les simulations (b) et (c) et $160\ 000 \text{ cm}^{-3}$ pour la simulation (d). La différence de nombre de particules observé et modélisé s'explique par le fait que dans le cas du modèle 0D la dynamique est absente et l'apport de particules pouvant inhiber le processus de nucléation n'est pas possible. L'écart du nombre de particules modélisé entre les simulations (b) et (d) vient du réglage des paramètres du mode transitoire de nucléation. En effet, le R_{nuc} étant plus grand (12.5 nm) dans la simulation (d) que dans la simulation (b) (10.0 nm), la nucléation est plus inhibée et le nombre de particules formées est moins important (cf section 4.2.2.1, paragraphe 5).

De 06h30 à 14 UTC

Sur cet intervalle de temps, les particules mesurées de plus de 20 nm issues de la nucléation grossissent par condensation et coagulation. Ce grossissement est rapide et les particules correspondant à l'isoline de concentration $1e^4 \text{ cm}^{-3}$ atteignent déjà la taille de 100 nm à 07 UTC. Celles inférieures à 20 nm continuent de nucléer jusqu'à 11 UTC. Au delà de 11 UTC, le grossissement est moins important et elles commencent à s'accumuler.

Les résultats issus des trois simulations montrent un grossissement des particules plus lent. En effet, les particules qui correspondent à l'isoline de concentration $1e^4 \text{ cm}^{-3}$ atteignent 100 nm à 09h30 UTC soit 2h30 plus tard que dans l'observation. De plus, en dessous de 20 nm MésoNH simule de très faibles concentrations ($<1e^1 \text{ cm}^{-3}$) après 09 UTC. Cela signifie que dans la simulation, les espèces en phase gazeuse ne nucléent plus et condensent intégralement sur les particules préexistantes alors qu'en réalité, la nucléation n'est pas totalement inhibée. Malgré la sous-estimation du nombre de particules dans cette gamme de taille, la concentration totale modélisée ($175\,000 \text{ cm}^{-3}$) est trois fois plus importante que celle observée (5000 cm^{-3}). Enfin, les particules continuent de grossir jusqu'à 14 UTC soit trois heures après l'observation. Du fait d'un sigma fixe, les particules associées à l'isoline de concentration $1e^4 \text{ cm}^{-3}$ sont caractérisées par une gamme de taille plus importante (de 40 à 130 nm) dans les simulations (b) et (d) que dans la simulation (c) (de 50 à 120 nm).

De 14 à 24 UTC

A 14 UTC le soleil se couche, l'acide sulfurique n'est plus produit et la condensation s'arrête. Les particules coagulent seulement et les concentrations chutent brutalement (de $5e^4 \text{ cm}^{-3}$ à $5e^3 \text{ cm}^{-3}$). Néanmoins, des apport en particules entre 20 et 250 nm sont visibles comme sur la période 00 - 04h30 UTC.

En accord avec l'observation, Méso-NH ne simule plus de nucléation. En outre on constate encore la présence d'un grossissement lent. Ceci s'explique d'une part par le fait que la production en particules quelques heures auparavant a été plus importante et d'autre part parce qu'il y a plus d'accumulation de particules du fait de l'absence de dynamique et de sédimentation.

Lien vers les simulations 3D

Il est important de noter que les choix de configuration de la simulation (d) sont ceux utilisés dans la section suivante pour la simulation 3D du panache volcanique du piton de la Fournaise. Il est évident que ceux de la simulation (c) engendrent de meilleurs résultats (dispersion variable). Néanmoins, en trois dimensions, la variabilité du $\sigma_{0,m,i,j}$

engendre une instabilité numérique qui est liée à une augmentation brutale du rayon médian (croissance très rapide). L'exposant 6 du rayon médian donne lieu à un dirac qui pose des problèmes de conservation dans le schéma d'advection. De plus, bien que la simulation (d) soit caractérisée par une concentration en particules totale plus proche de l'observation que les simulations (b) et (c), la valeur importante de R_{nuc} (12.5 nm) qui la définit engendre un manque de particules fines (10 nm). Ce manque se traduit par une rupture du pied de nucléation à sa base. Néanmoins, le choix d'un rayon du mode transitoire de nucléation plus faible engendre également une instabilité numérique. En effet, dans ce cas trop de particules sont créées et le moment 0 dépasse les limites de définition de la variable. Enfin, parce que les différences entre les spectres dimensionnels modélisés et celui observé viennent majoritairement de l'absence de la dynamique et de celle du processus de sédimentation, il est nécessaire d'effectuer des simulations 3D qui les incluent.

4.3 Simulation 3D du panache volcanique des 19 et 20 Mai 2015 (Article)

4.3.1 Description de l'article

A l'aide du modèle Méso-NH, nous avons simulé le panache volcanique engendré par l'éruption du Piton de la Fournaise lors des 19 et 20 Mai 2015 en trois dimensions. A partir de cette simulation, nous avons étudié les processus de FNP au sein du panache et déterminé spatialement le déclenchement de la nucléation. Pour simuler la hauteur d'injection du panache, nous avons utilisé un schéma de convection volcanique récemment développé par le laboratoire d'aérodynamique de Toulouse (Gheuzi et al, in prep). La représentation des flux de SO_2 à l'événement est basée sur les mesures DOAS réalisées lors de la campagne STRAP 2015. Parce que l'appareil ne mesure pas la nuit, les valeurs de flux ont été linéarisées et ajustées. Dans le but de vérifier l'exactitude de l'altitude et de la trajectoire de propagation du panache, nous avons comparé les concentrations SO_2 modélisées à celles mesurées en différents points de l'île (analyseurs à différentes stations) et dans le vol ULM du 20 Mai 2015. La simulation comprend toutes les améliorations apportées au schéma ORILAM et exposées en section 4.1. La distribution en taille de particules qui caractérise l'atmosphère de fond lors de la simulation correspond à la moyenne mensuelle (mai) des spectres issus de la mesure du DMPS au Maïdo à 00 UTC. La dispersion des deux modes de distribution est fixe. Les caractéristiques du mode transitoire de nucléation

sont celles choisies après l'étude de modélisation 0D faite en section 4.2.

En accord avec les observations, le panache simulé se propage sous 3000 m d'altitude et est caractérisé par de forts gradients verticaux et horizontaux de SO_2 . Les concentrations maximales de dioxyde de soufre sont simulées à l'évent (supérieures à 10 000 ppb). A l'observatoire du Maïdo, l'évolution temporelle des concentrations en SO_2 simulées suit relativement bien celle mesurée à l'exception de deux périodes nocturnes. Le modèle sous-estime d'un facteur 20 les concentrations entre 23 et 00 UTC le 19 mai et surestime celles entre 16 et 22 UTC le 20 mai avec le même facteur. Cette différence est due à une mauvaise orientation du panache et un mauvais réglage des flux de SO_2 . Nous soulignons alors la complexité de simuler correctement la hauteur d'injection et les concentrations en SO_2 la nuit. La difficulté s'explique par la forte sensibilité des paramètres du schéma de convection volcanique utilisé (notamment le coefficient d'entraînement) et par les incertitudes de la mesure DOAS. En outre, parce que le modèle simule correctement les concentrations de 03 à 11 UTC le 20 mai (période importante pour la compréhension des processus FNP) nous focalisons l'analyse sur cette période. Nous présentons les coupes transversales horizontales et verticales du nombre de particules pour 00, 03, 06 et 12 UTC le 20 mai. La nuit, les concentrations en nombre de particules dans le panache sont proches des concentrations ambiantes. Au lever du soleil, elles augmentent brutalement et étonnamment, les zones pour lesquelles les concentrations en nombre de particules sont les plus élevées ne correspondent pas à celles des fortes concentrations en SO_2 . Deux raisons permettent d'expliquer cette différence. D'une part, les concentrations de SO_2 peuvent diminuer uniquement par dilution alors que le nombre de particules augmente lorsque la production est supérieure à la dilution. D'autre part, nous expliquons que d'autres processus tels que l'ensoleillement, les variables météorologiques et le nombre de particules préexistantes sont impliqués dans le processus de nucléation. De plus, nous montrons la comparaison entre les évolutions temporelles simulée et mesurée de la distribution granulométrique des aérosols à l'observatoire. Meso-NH représente correctement l'événement de nucléation ainsi que le grossissement des particules. En outre, il surestime la croissance des particules supérieures à 150 nm à partir de 08 UTC et omet les apports de particules de taille 50-200 nm la nuit. Cette remarque met une nouvelle fois en évidence la possibilité d'une émission de particules primaires directement à la source. Meso-NH sous-estime également d'un ordre de grandeur les concentrations de particules pendant la journée au Maïdo et surtout pendant la période de nucléation. Ceci est principalement lié au réglage des paramètres du mode de nucléation dont le choix est issu des simulations 0D. Dans l'ULM, alors que les concentrations modélisées de SO_2 concordent fortement avec celles mesurées, celles de la concentration en nombre de particules sont supérieures lorsque l'avion est

loin du cratère (Maïdo) et inférieures lorsque l'avion est proche. La sous-estimation des concentrations est due à l'utilisation de deux modes uniquement. Cette aspect souligne la nécessité d'ajouter un troisième mode propre à la nucléation. Dans la deuxième période Méso-NH sous-estime les concentrations en raison i) des forts gradients, ii) des paramètres de nucléation et iii) de l'absence d'émissions primaires. Au levé du soleil, les taux de nucléation modélisés augmentent rapidement et les valeurs maximales ($>10^6 \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) sont simulées à 05 UTC. Cette augmentation montre la forte influence du rayonnement solaire sur le timing de la nucléation. La répartition spatiales des fortes valeurs des taux de nucléation coïncide avec celle des fortes concentrations en SO_2 . Les valeurs les plus élevées sont simulées à l'évent ($3 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) et de très fortes valeurs ($10^6 \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) sont également simulées jusqu'à une distance de 30 km du cratère. Nous concluons que la plupart des particules mesurées au Maïdo les 19 et 20 Mai en tout instant ont été formées 30 minutes plus tôt c'est à dire à plus d'une dizaine de kilomètres de l'observatoire. Les valeurs de J sont également plus élevées au cœur du panache, là où le SO_2 est le moins dilué. Enfin, nous établissons le lien entre l'évolution temporelle des concentrations en nombre de particules (produit), celle des concentrations en SO_2 (source) et celle du taux de nucléation. Ces résultats révèlent que le nombre de particules fraîchement formées et inhibe le processus de nucléation avant le coucher du soleil. La concentration maximale en nombre de particules correspondant à ce point de saturation est atteinte vers 10 UTC et est de $7 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$. Ce moment ne correspond pas au maximum du rayonnement solaire (05 UTC).

4.3.2 Article

Temporal and spatial location of sulfuric acid-water particles formation in the Piton de La Fournaise volcanic plume revealed by three-dimensional simulations (in prep)

Brice Foucart¹, Pierre Tulet¹, Joris Pianezze¹, François Gheusi³, Karine Sellegri², Aurélie Collomb²,
5 Soline Bielli¹, Clémence Rose²

¹Laboratoire de l'Atmosphère et des Cyclones (LACy-UMR 8015, CNRS, Université de La Réunion, Météo-France), 97744 Saint Denis de La Réunion, France.

²Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP-UMR 6016, CNRS, Université Clermont Auvergne), 63178, Aubière, France.

10 ³Laboratoire d'Aérodynamique (LA-UMR 5560, CNRS, Université de Toulouse), 31000, Toulouse, France

Correspondence to: Brice Foucart (brice.foucart@univ-reunion.fr) and Pierre Tulet (pierre.tulet@univ-reunion.fr)

Abstract.

1 Introduction

Through their emissions, volcanoes represent one of the most important natural pollution sources in the atmosphere
15 (Mather et al., 2003). Volcanic plumes causing by eruptions have an impact on Earth's radiation budget, environment and human health. Stratospheric eruptions impact on climate is well documented. In contrast, aerosols released into the troposphere by continuously degassing and sporadically erupting volcanoes have only gradually of greater interest since 1990. In their review, Oppenheimer et al., 2011 concluded that tropospheric volcanic emissions could represent an important forcing factor that was necessary to estimate. As a response and by using a global aerosol microphysics model, Schmidt et
20 al., 2012 quantified this impact on the cloud albedo radiative forcing under pre-industrial and present day. They found that volcanic degassing increases global annual mean cloud droplet number concentrations by 40% under pre-industrial conditions and by 10 % in the present day. Unlike explosive eruptions which often lead to column of gas, particles and ash that can reach the stratosphere, effusive types produce volcanic plumes essentially characterized by high gaseous species concentrations, especially sulphur. Piton de La Fournaise volcano is characterised by sporadic eruptions that generate
25 effusive gas-rich plumes. Tulet and Villeneuve, 2011 highlighted that the total SO₂ emission during the 2007 eruption of PDF reached 230 kt with 60 kt which was oxidized to sulfuric acid. It is well established that sulphur emissions lead to sulphate aerosol formation, but the mechanisms involved in volcanic plumes are still not well understood. The gas to aerosol conversion by new particle formation has been suggested (Robock, 2000) then observed by (Boulon et al., 2011) and finally recently analysed within Etna (Sahyoun et al., 2019) and Piton de La Fournaise volcanic plumes (Rose et al., 2019). Rose et
30 al., 2019 gave the first analysis of both frequency and intensity of NPF event for tropospheric effusive gas-rich volcanic

plumes at Maïdo observatory which was 39 km away from the vent. Through a statistical analysis based on 36 “plume days” they observed that NPF event occurred 86 % of time whereas 71 % for non-plume days. They also reported that the effect of plume conditions on particle growth rate (GR) between 12 and 19 nm was bounding and despite of high GR₁₂₋₁₉ values reported on strong plume days, GR₁₂₋₁₉ for other “plumes days” were lower than those for “non-plume days”. In contrasts, both J₂ and J₁₂ new particle formation rates were significantly higher throughout plume conditions. They highlighted also that the condensation sink average (CS) which represent the loss of precursor vapours on pre-existing particles and directly affect the amount of precursors available for NPF was higher during “plume days”. These results well show the nonlinearity between particle formation, sources and sink. They concluded that “Increased SO₂ mixing ratios measured concurrently in plume conditions most likely compensated for the strengthened loss rate of the vapours and let NPF happen suggesting at the same time a key role of H₂SO₄ in the process”. This hypothesis implies that sulphur dioxide and sulphuric acid species as freshly formed and pre-existing particles (primary) are simultaneously advected to the Maïdo observatory within the dispersive domain of the plume. As particle transport assumptions between two observation points are difficult to verify, it is necessary to resort to modelling. The first objective is to know when and where does the new particles are formed in the plume. The second is to verify the hypothesis made by Rose et al.

We start by giving the method that we used to obtain our results (Sect 2). In this part we first describe the measurements that have been done during the STRAP campaign and we highlight the principle preliminary results that are more precisely supported in Tulet et al., 2017 (Sect 2.1). We second expose the simulation configuration by describing the model and the physical parameterizations that have been used (Sect 2.2). We present also how the simulation has both been initialised and adjusted (Sect 2.3). Then, we both expose and discuss the 3-D simulation results (Sect 3). In this second part we first analyse the simulated plume structure by regarding the sulphur dioxide transport (Sect 3.1). We verify also both its injection height and trajectory by comparing simulated concentration to the measurements. We secondly present the evolution of the particle number distribution within the plume with a particular focus on Maïdo observatory (Sect 3.2). We thirdly highlight the 3D nucleation process timing and location within the volcanic plume (Sec 3.3). We fourthly represent the existing link between the source (SO₂), the production (nucleation rates) and the products (particle number) that characterise our simulations (Sec 3.4). Finally, we give all our interpretations in a conclusion (Sect 4).

2 Method

2.1 Observation

The STRAP (Synergie Transdisciplinaire pour Répondre aux Aléas liés aux Panaches Volcaniques) campaign was conducted in 2015 on La Réunion Island (Tulet et al., 2017). By investigating the Piton de la Fournaise volcanic plumes, the main objective was to improve our knowledge about physico-chemical processes involved in tropospheric volcanic plumes and their temporal and spatial evolution. To fulfil this objective, measurements were established at both the convective and the dispersive domains of the plumes. This strategy allows to obtain information about emission, formation, transport, dispersion

and deposition of volcanic particles. In 2015, four eruptions were observed (Peltier et al., 2016) constituting a database of 85 days. This database included the estimates of SO₂, CO₂ and H₂O emissions by both MultiGas (Multi Component Gas Analyzer) and DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) measurement method, the altitude of the plumes above the vent, the SO₂ concentrations (SO₂ analyzers) at several locations on La Réunion Island, the aerosol size distributions (DMPS) at Maïdo observatory (Baray et al., 2013) and both the aerosol particle number and SO₂ concentration in Ultra-Light aircrafts. Aerosol extinction profiles and plume climatology were also reported. The first analysis made by Tulet et al., 2017 highlighted that the plume height was ranging between 2500 and 4000 m a.s.l. and both strong SO₂ mixing ratio (> 1000 ppb) and particle concentrations (> 50 000 cm⁻³) were measured and modelled over a distance of 20 Km from the volcano. At the vent, several daily SO₂ emission averages exceed 1500 t.d⁻¹. At Maïdo observatory (21.07960°S, 55.38410°E) which is situated at 40 km from the vent, the highest SO₂ mixing ratios peaks were measured during 20 and 21 May 2015 and reached 433.5 and 288.1 ppb. Since these high concentrations are associated to strong volcanic plume conditions at the site, these days present a great interest in analysing aerosol processes involved in the plume. Moreover, the high particle concentrations also measured at Maïdo indicated that an important formation of new particles happened in the plume. These new particles are mainly attributable to the gas-particle conversion through the nucleation and condensation processes. New particle formation has thereafter successfully been analysed without and within volcanic plume conditions (Foucart et al., 2018 and Rose et al., 2019) at Maïdo observatory making the site location a major interest in this work. Based on AIS, DMPS, SO₂ analyzer and meteorological measurements, and through a 36 plume days statistical analysis they observed that NPF event occurred 86 % of time whereas 71 % for non-plume days.

The STRAP measurements which have been made in different locations become both a means of comparison and a way to initialize our simulations. In this study we choose to rely on permanent scanning DOAS measurements to initialise the simulated SO₂ flux at the vent. SO₂ concentrations were measured at three stations and these measurements allows us to check the plume dispersion, high and trajectories in our model by implementing each location of them (figure 1). The three stations are Maïdo observatory, Grand-Coude station (21.294333°S, 55.627917°E) at 10 km and the Volcanologic Observatory of piton de La Fournaise (OVPF) (21.208611°S, 55.571944°E) at 7 km. Contrary to Grand-coude and OVPF stations for which measurements are available from 18 May at 12 UTC, those from Maïdo Observatory start at 19 May at 18 UTC (figure 2). The DMPS helps to compare measured to modelled aerosol distributions at Maïdo all along the simulation period. We rely on an Ultra-Light Aircraft which starts at 05 UTC and ended at 05h40 on 20 May. The aircraft contained both a SO₂ analyzer and a CPC counter. We implemented its 3D-locations time in our model and we reproduced a virtual flight.

30 **2.2 Numerical simulation**

In order to simulate the Piton de La Fournaise volcanic plume and the atmospheric processes involved, we used Meso-NH (Lac et al., 2018, <http://mesonh.aero.obs-mip.fr/>). Meso-NH is a non-hydrostatic, anelastic and mesoscale atmospheric model. It can be used at all scales ranging from synoptic to large eddy scales and run in a two-way nested mode involving up

to eight nesting stages. This model has already been used to simulate volcanic plumes (Tulet and Villeneuve., 2010; (Durand et al., 2014) and Pianezze et al., 2019).

2.2.1 General parametrizations

For momentum transport, we use a combination of the explicit Runge–Kutta temporal scheme and WENO5 which is a fifth order Weighted Essentially Non-Oscillatory space discretisation method (Lunet et al., 2017). The radiative scheme used in the simulations provided by ECMWF and includes the Rapid Radiative Transfer Model (RRTM) parametrization for longwave radiation (Mlawer et al., 1997). The shallow convection parameterization is based on mass-flux calculations given by Bechtold et al., 2001. The turbulence scheme is based on Redelsperger and Sommeria, 1981 and 1986 and implemented in Meso-NH according to (Cuxart et al., 2000). The three-dimensional mixing length of Deardorff, 1980 is used in order to have more mixing and diffusion of scalar variables in the boundary layer. The microphysics scheme is the single-moment bulk mixed-phase scheme ICE3 (Caniaux et al., 1994; Pinty and Jabouille, 1998) which predicts the mixing ratio of five water species: cloud droplets, raindrops, pristine ice crystals, snow or aggregates and graupel. Meso-NH is coupled on-line with the surface scheme SURFEx v7.2 (Masson et al., 2013, <http://www.umr-cnrm.fr/surfex/>) which calculates surface fluxes above different covers which are defined in the ECOCLIMAP database (Masson et al., 2003; Faroux et al., 2013). The natural cover soils interactions with atmosphere are simulated by the ISBA model (Soil-Biosphere-Atmosphere Interaction; Noilhan and Planton, 1989), the marine surfaces interactions by the COARE model (Coupled Ocean-Atmosphere Response Experiment, Fairall et al., 2003) and those for urbanized areas are simulated by the TEB (Town Energy Balance, Masson et al., 2002) model. The surface aerosols and chemical compounds emissions are provided by the ECCAD (Emissions of atmospheric Compounds Compilation of Ancillary Data, <http://eccad.aeris-data.fr/>). Biomass burning emissions are represented by the monthly GFED3 (Global Fire Emissions Database, version 3; Werf et al., 2010) database. Biogenic emissions are simulated by MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature; Guenther et al., 2012) and is implemented in ISBA.

The initial and boundary conditions for gaseous chemical species are provided by the MOZART-4 (Model for OZone And Related chemical Tracers, version 4; Emmons et al., 2010) dataset.

2.2.2 Volcanic convection scheme

The volcanic vent surface represents a small part of the surface grid-cell of the atmospheric model (Meso-NH). Despite this, due to the extremely high temperature of the ejected volcanic material, and high concentrations in gas (especially water vapor) and aerosol (pyroclast), a deep convective plume may form and significantly affect all types of model variables (momentum, temperature, water phases, and gas and aerosol mixing ratios) at the grid-scale in the column above the vent. Consequently, the volcanic heat sources, the aerosol and gas fluxes as well as the induced atmospheric convective motions and associated transport of volcanic material are all sub-grid-scale processes which need to be parameterised. Gheusi et al. (in preparation) have recently combined the one-dimensional stationary plume approaches of Woods, (1998) and Sivia et al.,

2015. In this combination, the plume is composed of a lower and an upper part. At each model time step, the upward vertical integration of a one-dimensional plume starts from the eruptive vent. The lower warm (unsaturated) part of the plume is governed by Wood's stationary equations. The plume initialization is based on the eruption source terms which are the vent diameter, the temperature at the vent, the pyroclastic fraction, the H₂O/SO₂ ratio and the speed of materials ejection. The numerical integration is made with a specific vertical grid with a resolution of ~1m, much finer than in Meso-NH. The main reason is that the vertical gradients in the lower part of the plume are very large, due to the massive lateral entrainment of fresh air in the lowest tens of metres (Sivia et al., 2015). The entrainment coefficient used in our simulations follows the formulation proposed by Kaminski et al., 2011 (their Eq.10). For each vertical level, the Wood's model equations represent a vertical balance of mass, energy and momentum. The plume variables (vertical fluxes) are then interpolated onto the Meso-NH vertical grid.

The calculation of the upper part of the plume is performed as in Sivia et al. (2015), i.e. based on the cumulus parameterisation of Pergaud et al., 2009. The idea is that once the volcanic plume has reached water vapor saturation, a cumulus model does a better job than Wood's model (especially because water condensation and associated heat release is not considered in Wood's equations). Once the plume variables have been calculated over all Meso-NH vertical levels, a tendency term is finally computed for each model-resolved variable, as the result of the vertical convergence of the associated vertical flux in the plume. (For instance, convergence of the enthalpy flux in the plume results in heating at the grid-scale.)

2.2.3 Aerosol scheme

ORILAM (ORganic Inorganic Lognormal Aerosol Model; Tulet, 2005) is the aerosol scheme used in Meso-NH. By using the moment method, it calculates the aerosol size distribution and chemical composition evolution through two distinct lognormal modes representing two aerosol populations. Based on Whitby, (1978) the first mode (i) corresponds to the merge of both the nucleation and Aitken modes and the second (j) mode represents the accumulation mode. These modes are characterized by the median diameter, the maximum particle number and the dispersion. While the two other parameters vary in our simulations, the dispersion of the mode is set to 1.4 and 1.6 for the i and j modes respectively.

The new neutral homogenous binary nucleation parameterization of Määttä et al., 2018 has been implemented in Meso-NH and is used for our simulations. Therefore, only the sulfuric acid and water species are involved in the nucleation process. This assumption corresponds to the predominance of sulphur and water within the volcanic plumes. Moreover, the parameterization is applicable for the full range of conditions in the Earth's atmosphere and is particularly valid for a large range of sulphuric acid concentrations ($10^4 - 10^3 \text{ cm}^{-3}$) and temperatures (165 - 400 K) that corresponds to most of the volcanic plume conditions. However, the authors noted that for very low and very high theoretical particle formation rates, the parametrization may overestimate the rates of 10^3 in some cases related to the extremities of the validity ranges. In our simulations, the aerosol size distribution of the freshly nucleated particles is characterized by a radius of 12.5 nm and a standard deviation of 1.4. These values had been determined beforehand with a 0D version of MesoNH (BoxModel).

Moreover, based on measurements, Rose et al., 2019 gave the hourly median parameters for the nucleation mode distribution during daytime for both plume and event days at Maïdo observatory. The standard deviation and the radius values ranging from 1.43 to 1.5 and from 6 to 12.75 nm respectively.

Particles can grow both by condensation and Brownian coagulation processes present in both modes. The condensable vapours flux calculation is based on the principles given by Whitby and McMurry, 1997. The Brownian coagulation as the global growth rate are both average expressions of the free-molecular and near-continuum regimes and are also given by Whitby and McMurry, 1997. Pratsinis, 1988 estimated that this kind of procedure is a very good approximation in the transitional regime.

Gas-particles interactions are parameterized upon a thermodynamic balance: EQSAM (Metzger et al., 2006) for inorganics compounds and MPMPO (Griffin, 2005) for organics.

Sedimentation and dry deposition of aerosols are driven by the Brownian diffusivity and the gravitational velocity and had been implemented according to Seinfeld et al., 1998.

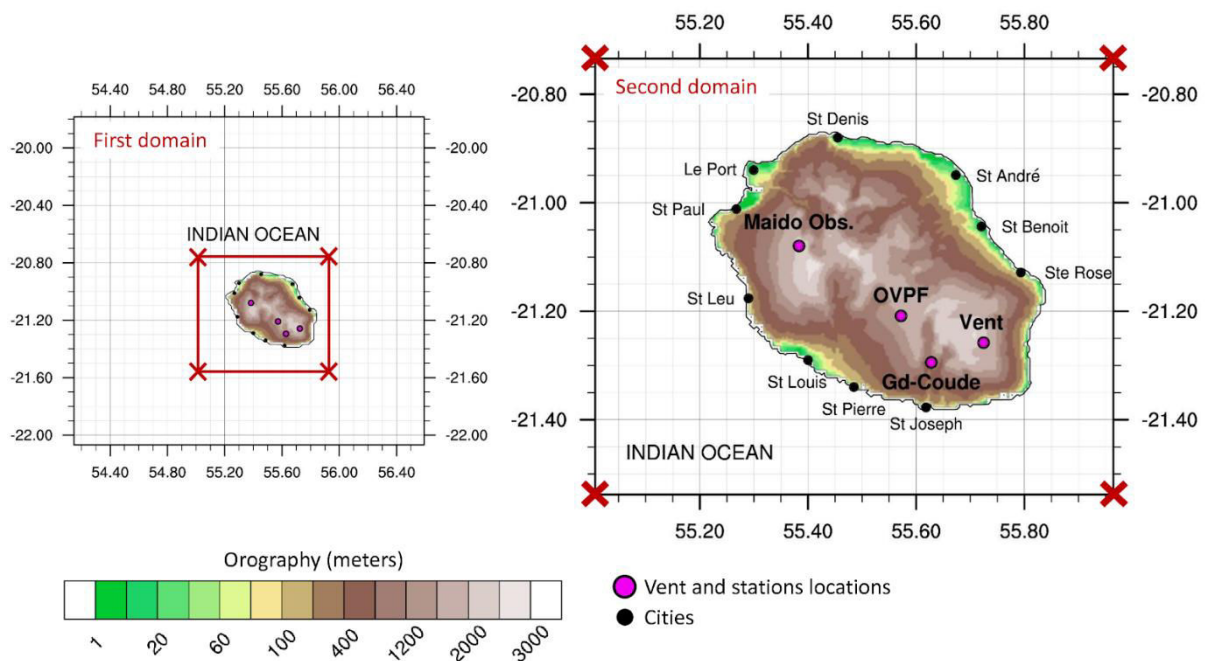
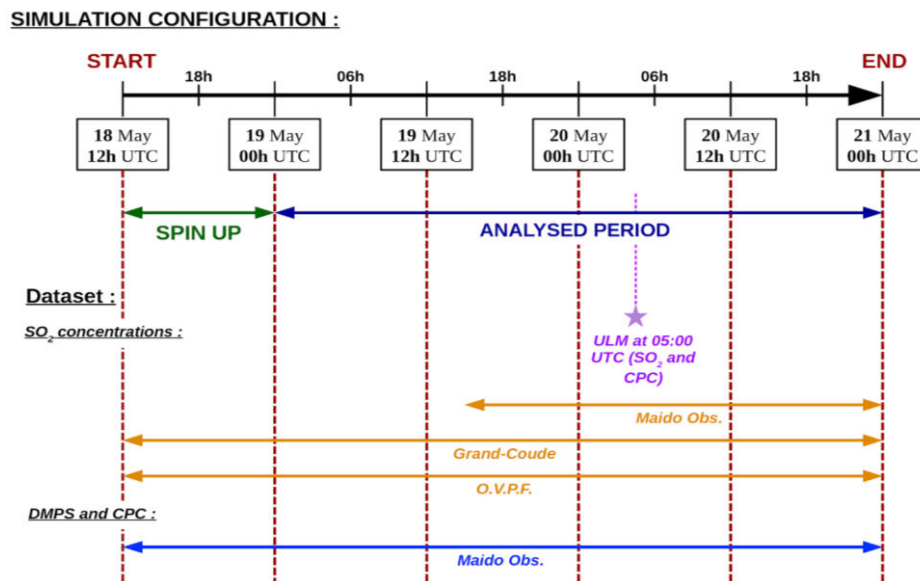


Figure 1: Dimensions of the first (left) and second (right) nested domains. The orography as well as cities, vent and stations locations are also represented.

2.2.4 Simulation configuration

Initial and lateral boundaries conditions for meteorology were provided by the European Center for Medium-range Weather Forecasts (ECMWF, <https://www.ecmwf.int/>). The simulation has two nested domains (figure 1). The largest domain with

high model grid spacing (2 km) is centred over La Reunion island and extends over 234 km from North to South and 254 km from east to west. The smallest domain (92 km by 94 km) surrounded La Réunion with a horizontal model grid spacing of 500 m. The vertical grid has 64 levels stretched up from 10 m above the ground to an altitude of 22 km a.s.l., with a maximum vertical grid of 1 km. The simulation is about 60 hours and it starts at 12 UTC on 18 May 2015 and ended at 00 UTC on 21 Mai 2015 (figure 2). The simulation analysis focuses only on 19 and 20 May, so after 12 hours of spin-up period. This period has been chosen with respect to the STRAP campaign outcomes. During these days, strong SO₂ concentrations were measured at Maïdo. Moreover, simulating two days allows to represent the diurnal cycle of the atmospheric dynamics in the lower layers.



10 **Figure 2: Timeline configuration of the simulation and data availability. The database is constituted of both ULM and stations measurements and is a means of consistent comparison.**

2.2 Sulphur dioxide fluxes and height plume injection adjustments

Both the uncertainty of measurement and the erratic behaviour of the Piton de la Fournaise eruption over the studied period makes the SO₂ emission and height plume injection determination complex. Durand et al., 2014 showed the high sensitivity of the height injection on surface SO₂ concentrations which was particularly linked to the steep relief of Reunion Island. Moreover, the SO₂ automatic DOAS measurements system presents flux measurement error. This error is a combination of the errors related to spectroscopy, measurement geometry, atmospheric scattering, and wind parameters (Galle et al., 2010). This leads to two main conditions: (i) observations can only be made during daytime, (ii) the volcanic plume must be in the optical system overlap zone. Moreover, the aerosols UV absorption generates uncertainties that are difficult to identify through SO₂ emission by absolute approach (ref??). Finally, the total error in the gas flux measurements were estimated to be 26% and 54% for clear sky and cloudy conditions respectively (Galle et al., 2010).

The temporal evolution of the convection scheme parameters and SO₂ fluxes were adjusted following two steps. The first step consisted in setting the height plume injection. Thus, we relied on both the altitude and location of the three SO₂ measurement stations. Their position enabled to estimate if the plume was above, under or about 2200 m or if it was channelled to Grand-Coude following the steep slopes by subsidence. To refine the height injection, we choose to set all the parameters defined in the volcanic convection scheme except the entrainment coefficient. The vent coordinates are 21.258058°S, 55.724792°E, its surface is set to 50 m², the temperature insight the cone to 1273 K, the H₂O fraction to 0,70, the pyroclastic fraction to 0 (assumed to be negligible) and the material ejection speed to 0.25 m. s⁻¹. By changing the entrainment coefficient every hour, we obtain a temporal variation of their values reported in figure 3. This variation shows both three high and low period values. The stronger the coefficient value is, the lower the plume height injection is. The first low coefficient period is from 12 to 18 UTC on 18 May and is constant with 0.05. The second is from 03 UTC on 19 May to 02 UTC on 20 May for which the entrainment varies between 0.05 and 0.1. The third period extends between 08 and 12 UTC on 20 May with a coefficient value of 0.1 to 0.15. Reverse, the high coefficient periods are from 18 UTC on 18 May to 02 UTC on 19 May, from 03 to 07 UTC on 20 May and from 12 UTC on 20 May to 00 UTC on 21 May. They are characterized by three peaks which are about 0.5 at 19 UTC on 18 May, 0.35 at 05 UTC on 20 May and 0.5 at 17 UTC on 20 May respectively.

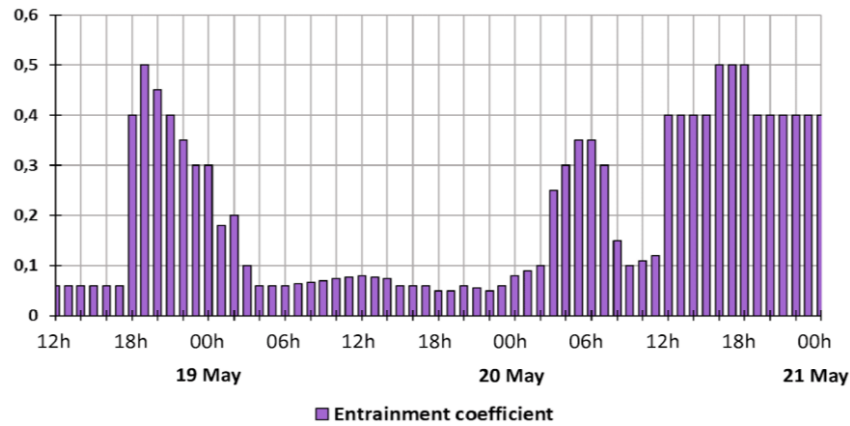
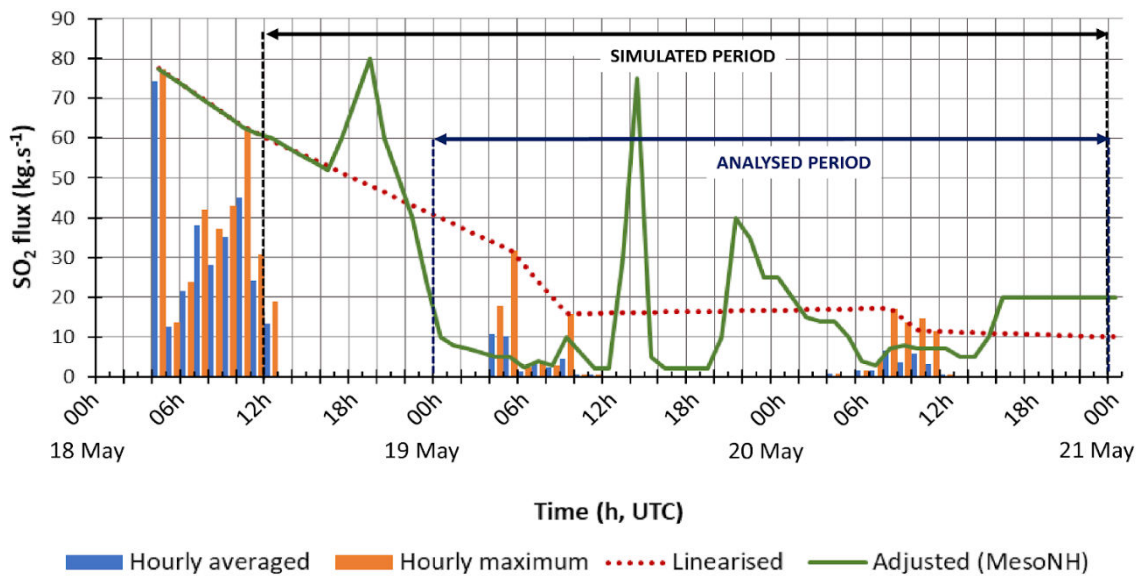


Figure 3: Temporal evolution of the entrainment coefficient obtain by adjusting the height plume injection. It is the only source term parameter of the volcanic convection scheme which varies.

As a second step, the SO₂ fluxes estimated by DOAS and injected at the vent in our simulations had been adjusted in time, in order to simulate SO₂ concentrations that fits to the observed ones. To obtain this evolution, we first filled the night-time gap by linearizing the daytime maximum. Then, we adjusted the emissions several times by comparing the SO₂ mixing ratios at different locations on the Island. The originally DOAS dataset (hourly averages and maxima) as well as the linearized and the adjusted temporal evolution of the SO₂ vent fluxes from 12 UTC on May 18 to 00 UTC on 21 May are is given on figure 4. The adjusted evolution is consistent with the original DOAS data when they are available. It is close to maximum values

from 04 to 11 UTC on May 18 and it follows the linearized curve. Then its values are nearby the DOAS estimated flux averages from 04 to 12 UTC on May 19 and May 20. During night-time the adjusted evolution rarely joined the linearized one. Three peaks were necessary to create which are $81 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ at 19h30 on 18 May, $75 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ at 15h30 UTC on 19 May and $40 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ at 21h15. We are aware that these adjustments may not represents the real night-time variations and are difficult to explain. Nevertheless, the tremor seismicity evolution shows two peaks during the 19 to 20 may night which correspond to eruption intensifications (appendix 1).



10 **Figure 4: Hourly averaged (blue) and maximum values (orange) of SO_2 fluxes ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$) estimated by DOAS from 18 to 21 May 2015. Considering the maximum, the red dotted line represents the linearization which fill the night-time gap. The green line corresponds to the final adjusted temporal evolution of the flux used for the simulation.**

3 Discussion and results

3.1 Sulphur dioxide transport and validation

15 The Piton de la Fournaise volcanic plume trajectory and height are subject to both the trade winds and the local thermal circulations. The interaction between the trade winds and the relief creates strong climate asymmetry and many microclimates and the plume is also affected by diurnal effects. The warming of mountains slopes by solar radiation during the day, or radiative cooling overnight, is transmitted to the surrounding air layers and creates a complex thermal and local circulation (sea breezes, anabatic and katabatic winds). Therefore, during night-time the plume tends to quickly subside and

20 the SO_2 stagnate in the volcano area especially in the rampart river. During the day, with the convective boundary layer

development the plume is higher, and its orientation is mostly affected by the trade winds. The global trade winds direction tend is from southeast to north-west. Consequently, the simulated volcanic plume takes this direction most of the simulation time and often reaches the Maïdo observatory (figures 5 and 6). However, we vertically simulate a horizontal winds orientation divergence. Under 3000 m a.s.l. simulation shows predominantly South-Easterly, above 3000 m a.s.l. they are

5 South-South-Easterly (appendix 2). As a consequence, when the height plume injection exceeds this altitude, the plume follows these two directions in the dispersive one. Between 0 and 1500 m a.s.l., trade winds coming from the south-east are separated by the high topography of the island which act as an obstacle (Lesouëf et al., 2011). They are confined under the inversion layer and forced to bypass the relief forming two branches (Soler, 1997). MesoNH simulates these branches defined as acceleration zones at north and south ends of Reunion island with high wind speed values reaching 16 m.s-1.

10 Beyond mountains, inside valleys and particularly in the calderas, the model simulates weak wind speeds values which are lower than 3 m.s-1. At north-west of the island and above the ocean, MesoNH represents a returning loop (Lesouëf et al., 2011) which is also characterized by low wind velocities. Under 1500m, the volcanic plume is trained by this loop and the SO₂ stagnate in the area. Above 2000 m a.s.l., the wind speeds are more homogeneous, and the average is about 8 m.s-1. Reliefs do not act as barrier anymore and the reversing loop disappears.

15 The figure 5 shows the evolution on 20 May of the MesoNH SO₂ (ppb) simulated plume from 03 to 12 UTC at 2200 m a.s.l.. At 03 UTC (fig. 5a), the model simulates a volcanic plume which is oriented toward the Maïdo observatory (northwest). During this hour, the entrainment coefficient is weak but near to the vent, the plume is lowered to the ground by subsidence. Strong (12 m.s-1) wind velocity are also simulated in this area. Therefore, at the surface, the highest SO₂ concentrations (> 2000 ppb) is simulated at 2 km distance from the vent. Very high concentrations of 1500 ppb are simulated in the sixth first

20 kilometers from the vent as well at 500 m above Plaine des Cafres which is located 20 km from the vent (not represented here). About 1000 ppb are modelled at Dimitile summit (2300 m a.s.l and 30 Km from the vent) which is a geological expansion of the highest mountain of La Réunion Island, the Piton des neiges (3070 m a.s.l.). Beyond this summit which act as an obstacle simulated SO₂ concentrations are under 500 ppb. They are ranging between 100 and 400 pb at 2200 m a.s.l. in the Cilaos caldera and are under 100 ppb in Mafate. Maïdo observatory is situated within a horizontal gradient which

25 represent the southern limit of the plume and simulated concentration is 70 ppb. At 06 UTC (figure 5b) and after the sixth first kilometers from the vent the plume extends horizontally all along the cross section and vertically above Mafate and Cilaos calderas.

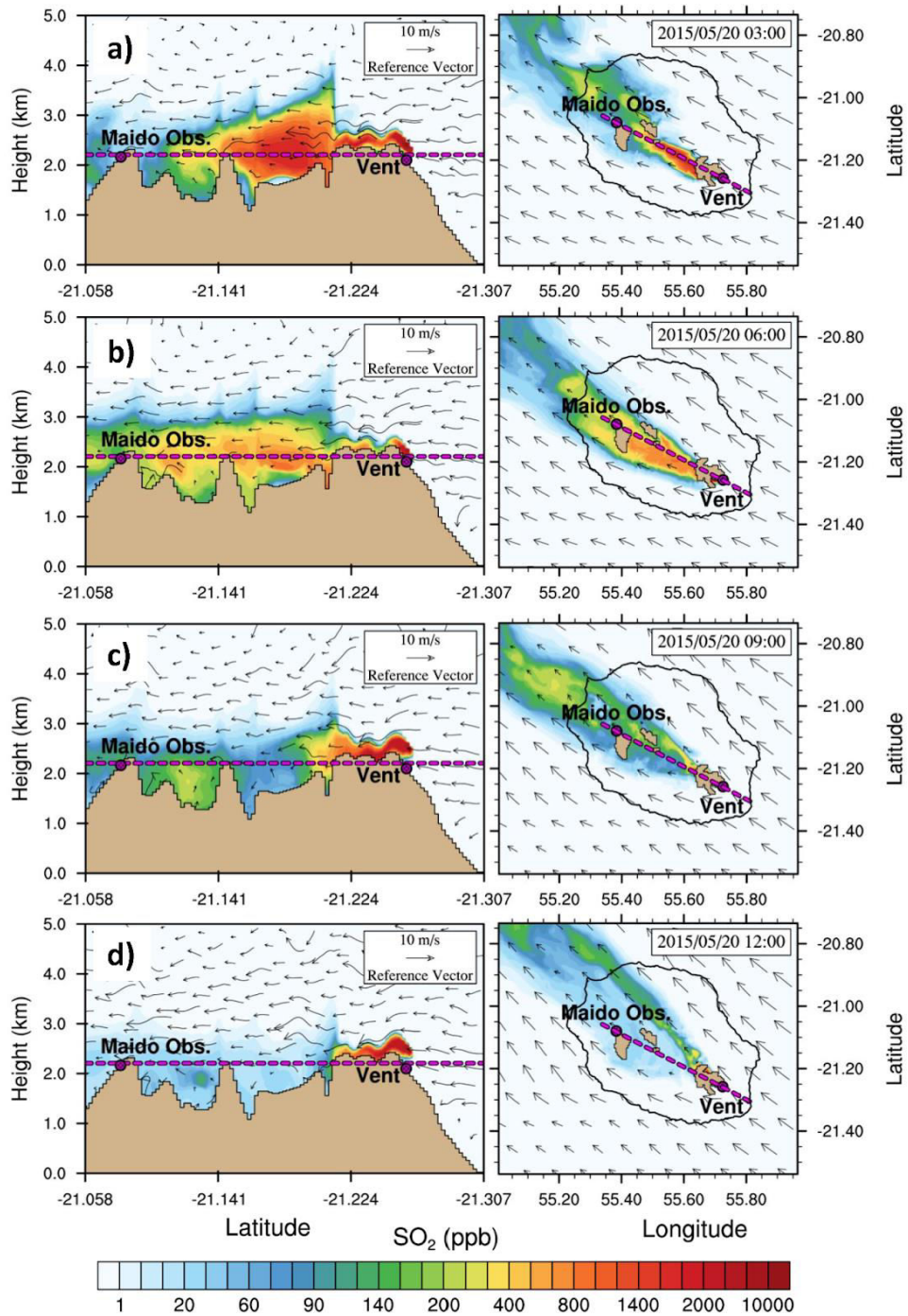
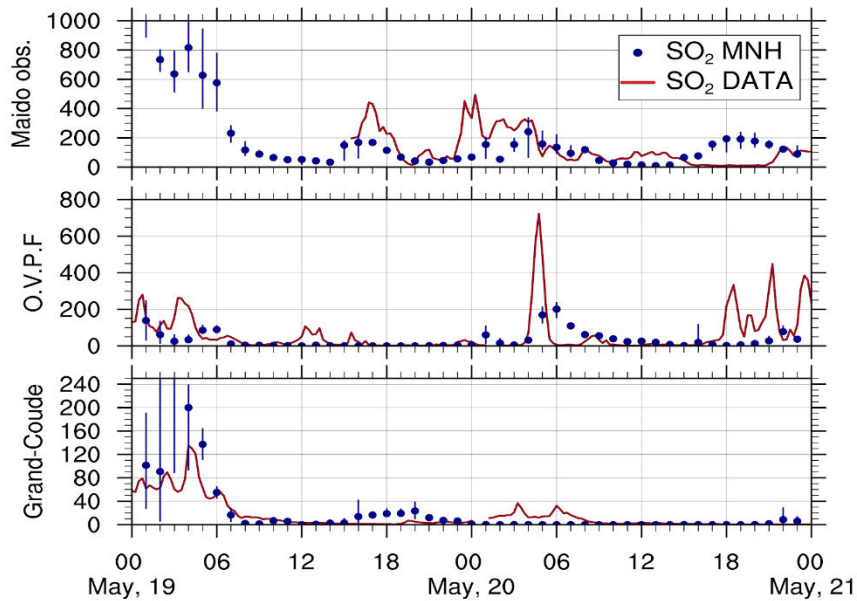


Figure 4: Evolution on 20 May of the MesoNH SO₂ (ppb) simulated plume on a vertical cross-section (left) from Maido to vent and a horizontal cross section (right) at 2200 m a.s.l. for a) 03, b) 06, c) 09 and d) 12 UTC. As the time is on the right figure, the reference wind vector is on the left, but they are suitable for both. The relief is in brown.

Consequently, it is more diffuse and simulated SO₂ concentrations values are two times under those three hours ago at 500 m above the Plaine des Cafres and at Dimitile (ranging from 400 to 800 ppb) whereas they are two times higher at 2200 m a.s.l in Cilaos and Mafate caldera ranging from 200 to 600 ppb. Moreover, MesoNH simulates 800 ppb in the Rivière des Remparts, 300 ppb in Bras de la Plaine and about 150 ppb in the calderas floors which is due to weak wind velocities (less than 5 m.s⁻¹ in the caldera) and the stagnation of the gas. At 09 UTC (figure 5c), the orientation of the winds which are near to the vent is changing and the plume is more advected to the north. Thus, the vertical cross-section is situated on the southern limit of the plume. The Plaine des cafres location is not marked by high SO₂ concentrations at 2200 m anymore and are less than 100 ppb. However, residual concentrations stagnate in the Cilaos and Mafate calderas and they range between 100 to 250 ppb. Whereas the plume was more than 1 km extended in this area 3 hours ago, it is confined under 2200 m a.s.l. at that time and is 500 m extended. The model simulates 60 ppb at the observatory. At 12 UTC (figure 5d), the Maïdo observatory is disconnected to the plume due to the wind direction change and MesoNH simulates 30 ppb at the station. Week SO₂ concentrations are simulated (< 70 ppb) in Mafate and Cilaos calderas as well as at Dimitile and Plaine des Cafres areas. Very high concentrations (> 1500 ppb) are still simulated in the sixth first kilometre distance from the vent. Finally, during the night (not represented here) and at dawn (02 UTC), the plume tends to follow the reliefs and affect the areas of the island near to the vent. With the boundary layer development, the plume tends to maintain at a stable altitude and is more influenced by the height plume injection at the vent.

The figure 6 shows the comparison between the temporal evolution of the simulated and measured SO₂ concentrations at each station. As the volcanic plume is characterised by strong SO₂ gradients, we selected 8 equidistant points in our model (lat-1;lon-1, lat-1;lon, lat-1;lon+1, lat;lon+1, lat+1;lon+1, lat+1;lon, lat+1,lon-1 and lat;lon-1) which represent a 1 km² square around the station location. The blue markers correspond to the 9 points average value and the error bars to the minimum and maximum ones. Although the Maïdo station SO₂ measurements started at 15h30 UTC we show also the SO₂ MNH concentrations from 00 to 15h30 UTC which are characterized by strong values before 07h00 with a maximum of 810 ppb at 04h00. Sulphur dioxide measurement clearly shows that the volcanic plume reached the Maïdo observatory three times for two days. The first period was from 15h30 to 19h30 UTC on 19 May with a maximum of 450 ppb at 17h00, the second one was from 20h00 on May 19 to 16h00 on May 20 with a maximum of 500 ppb at 00h30 and third was from 21h00 to 24h00 on May 20th with a maximum of 125 ppb. The MNH modelled plume also three times reached the Maïdo observatory location. The first time is from 14 to 19h30 UTC with a maximum peak of 175 ppb at 17 UTC, the second time is from 01 to 13 UTC on 20 May with a maximum of 250 ppb at 04h30 and the third is from 21 UTC on 20 May to 00 UTC on 21 May with a maximum of 105 ppb at 22 UTC. We note that MNH underestimates the SO₂ concentration during the first period and missed 275 ppb at 17 UTC. These lower values are linked to the DOAS incertitude which is not able to measure during night-time. MNH doesn't simulate the 23h30 and 00h30 peaks on 19 and 20 May respectively but the error bar at 01 UTC indicates that 30 minutes later the Maïdo station is close to plume gradients. Although both the trajectory and the plume height are well simulated (appendix 3) the wind speeds are not strong enough to transport the SO₂ to the station. However,

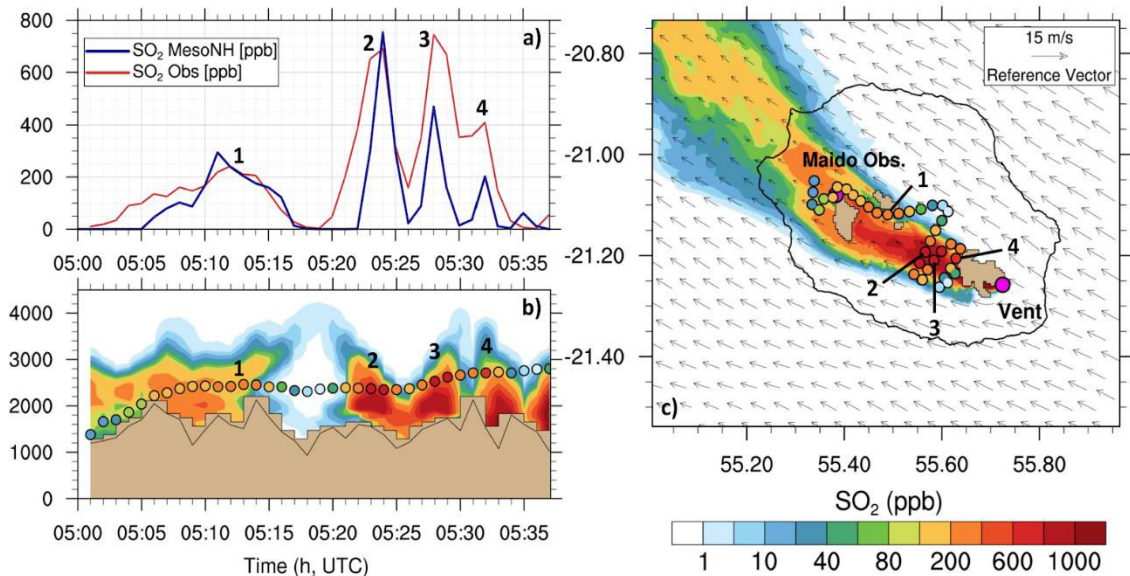
the sulphur dioxide simulated concentrations fits well with those resulting from the observations from 04 to 10 UTC. This period corresponds to the sunrises and the nucleation process triggering. Although the OVPF is situated at lower altitude, the volcanic plume also reached the station several times as it is oriented in the same direction. The first period is from 00 to 06 UTC on 18 May and is characterized by two peaks of 250 ppb at 01 and 03h30 UTC. The second is from 12 to 17 UTC on 19 May with two peaks of 100 at 12 UTC and 70 ppb at 15h30 respectively. The third is between 04 and 09 UTC on 20 May and is marked by a strong peak of 700 ppb at 05 UTC and a lower peak of 100 ppb at 08h30. The fourth period extends from 18 UTC on 20 May to 00 UTC on 21 May and show four peaks of 350, 150, 460 and 390 ppb at 18h30, 19h30, 21 and 23h30 UTC respectively. MesoNH well simulates two on four periods.



10 **Figure 6: Temporal evolution of both MNH and analyzer measurement SO₂ concentrations (ppb) at three stations (Grand-Coude, OVPF and Maïdo observatory). The blue markers correspond to the 9 points average value and the error bars to the minimum and maximum.**

The figure 7 displays the 1D (figure 7a) and 3-D (figure 7b and 7c) temporal evolutions of both MesoNH and analyzer measurements SO₂ concentrations during the ultralight aircraft flight on 20 May 2015. On the temporal-vertical and 2200 m horizontal (05 UTC) cross-sections, the vertical and horizontal locations of the aircraft are represented by the markers. The measurement in the aircraft started at 05 UTC close to the Maïdo observatory and ended at 05h36 UTC close to the vent and except from 05 to 05h05, the plane was above 2000 m a.s.l.. The model forecasts support the observations for all peaks timing (05h11 UTC, 05h24 UTC, 05h28 UTC and 05h32 UTC) with a correct accordance. Each peak corresponds to both a moment and a location for which the plane was in the plume. MesoNH well simulates the maximum concentrations for the two first (1 and 2) SO₂ maximum (300 ppb modelled vs 250 ppb observed and 740 ppb modelled vs 680 ppb observed) but underestimates the concentration for the two other peaks (3 and 4) close to the vent (425 ppb modelled vs 755 ppb observed and 210 ppb modelled vs 420 ppb observed). These underestimations are due to location of the ultralight aircraft within a

strong vertical gradient of SO₂ concentration. Simulations also underestimates SO₂ concentrations during the 10 first minutes of the flight before reaching Maïdo observatory for the same reason. From 05:17 UTC to 05h19 UTC the flight was not in the volcanic plume and it measured weak concentrations (background). MesoNH also simulates these concentrations but until 05h22 UTC.



5

Figure 7: Temporal evolution of both measurements and MesoNH simulated SO₂ concentrations (ppb) during the Ultra-Light Aircraft on 20 May 2015 (a). The two other figures represent the SO₂ concentrations derived from aircraft observations (markers) superimposed on the MesoNH simulated SO₂ plume through a temporal-vertical (from 0 to 4500 a.s.l.) b) and a horizontal c) (2200 m at 05 UTC) cross sections.

10 3.2 Evolution of particle number distribution within the plume and at Maïdo observatory

The figure 8 shows the evolution on 20 May of the MesoNH simulated particle number concentration (cm⁻³) on a vertical cross-section (left) from Maïdo to vent and on a horizontal cross section (right) at 2200 m a.s.l. As the particle number is mostly linked to the sulphur dioxide concentrations, the figure 5 helps to understand particle concentrations patterns. Therefore, we simultaneously compare date to date the figures 5 and 8. At 03 UTC (figure 8a), Since it is dawn, sulphuric acid is not produced yet and nucleation process is not triggered. Thus, within the volcanic plume, particle number concentrations are ranging from 600 to 800 cm⁻³ and correspond to the residual particles that formed 12 hours ago. The simulated particle number background concentration is lower than 600 cm⁻³ under 2800 m a.s.l. and between 700 and 800 cm⁻³ above 2800 m. These higher concentrations in the upper layers are due to large scale contributions (horizontal boundaries concentrations are given by the MOZART analysis). At 06 UTC (figure 8b), the simulated aerosol number concentration roughly increases reaching values that are 10 to 100 times stronger that 3 hours before within the volcanic plume while SO₂ concentrations are weaker.

15

20

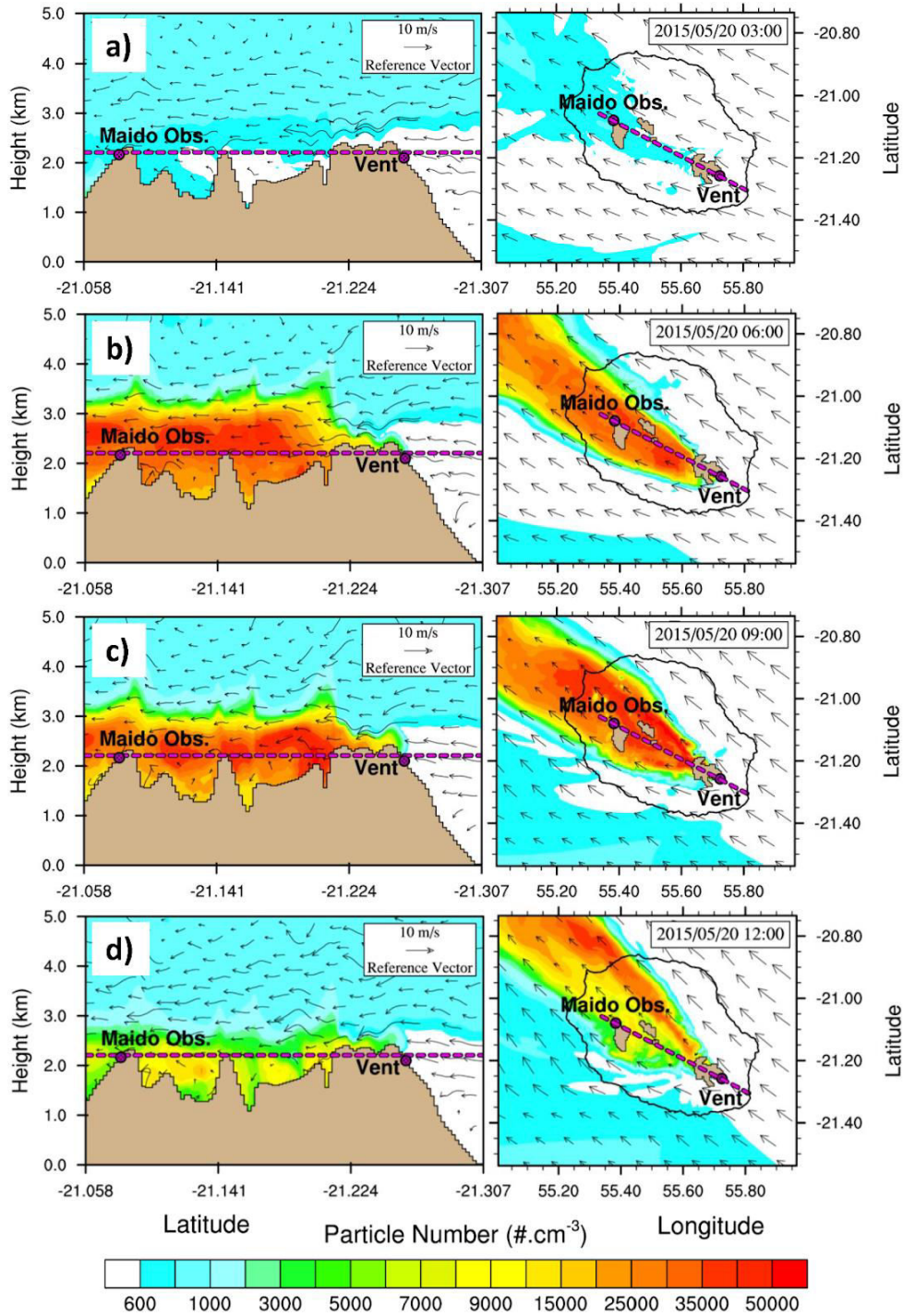


Figure 8: Evolution on 20 May of the MesoNH simulated particle number concentration (cm-3) on a vertical cross-section (left) from Maïdo to vent and on a horizontal cross section (right) at 2200 m a.s.l. for a) 03, b) 06, c) 09 and d) 12 UTC.

We model more than $40\,000\text{ cm}^{-3}$ above 2200 m a.s.l. from Plaines des Cafres toward the ocean and high SO_2 concentrations patterns (figure 5b) do not necessarily correspond to the high particle number ones. Indeed, 200 m above Maïdo observatory strong particle concentrations which are more than 40.000 cm^{-3} are modelled whereas only 150 ppb of SO_2 are simulated in the same area. This difference is first due to the fact that SO_2 concentrations can only decrease by dilution whereas particle number increases when production is greater than dilution. This secondly highlighted the dependence of the nucleation process in the plume to other parameters such as meteorological variables (temperature, radiation, relative humidity) and the condensation sink (CS in s^{-1}) which represents the loss rate of precursors vapours on pre-existing larger particles. The plume propagates towards the Maïdo observatory and in calderas concentrations of 20.000 cm^{-3} are simulated on the surface. The upper limit of the plume is characterized by a strong vertical gradient at 3000 m a.s.l. which is approximately the same altitude than the SO_2 gradient. While it is not visible on the axis of the vertical cross-section, on the horizontal one we can observe that the model simulates high concentrations close to the vent which are above than $40\,000\text{ cm}^{-3}$. At 09 UTC (figure 8c), the situation is very similar to the previous one and high particle concentrations are simulated within the plume. However, it is possible to note that the 2200 m a.s.l. plume is more horizontally dispersed. Whereas SO_2 concentrations were qualified as more diffuse, the particle number shows strong gradients particularly in the heart of the plume and close to the vent. Once more, particle number concentration is the result of the balance sheet between dispersion and NPF production. At 15 12 UTC (figure 8d), winds changed their direction and particle number concentrations decrease in the axis of the vertical cross section. They are ranging from 1000 to 15000 cm^{-3} . In the north of the island they are still strong and reach $40\,000\text{ cm}^{-3}$ above the ocean. At Maïdo observatory 5000 cm^{-3} are simulated.

20 The figure 9 presents the comparison between observed (DMPS, fig 9a) and simulated (MesoNH, fig 9b) 19 and 20 May 2015 diurnal variations in 10-700 nm aerosol particle size distribution. The simulation data distributed in the same 26 bins size distribution than the instrument.

First, on the 60-300 nm range, sporadic presence of strong particle concentrations are measures by the DMPS. They are from 5^4 to 10^5 cm^{-3} between 02 UTC and 04 UTC on 19 May. This particle source is also visible on 20 May but extends from 00 25 UTC to 04 UTC and particle sizes are ranging from 20 to 300 nm. The simulation does not represent these size particles (fig 9b) at Maïdo. As no other local event happened at that time, we ensure that it comes from the volcanic plume. Moreover, the SO_2 concentration vary between 10 and 200 ppb during this period which is evidence that observatory was in plume conditions. At night, there is no sulphuric acid production and nucleation process cannot be triggered. The question of the origin of these particles arises. We refute the hypothesis that these particles were formed by nucleation 10 hours earlier. 30 Indeed, with an average wind of $10\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, the time transport from the vent to the observatory is about 2 hours. We assume that the Piton de la Fournaise directly emits sulphates at the vent which continuously reach as grown particles. Rose et al., 2019 estimated that 4% of the total number aerosol distribution in the Piton de la Fournaise volcanic plume at Maïdo observatory are attributed to primary particles during daytime. With a particular focus on accumulation modes it represents 42% for particles at 100 nm and 14% at 200 nm. This kind of volcanic primary sulphates source have already been

highlighted by Allen et al., 2002 at Massaya volcano in Nicaragua. They estimated a mean SO_4^{2-} concentration of $83 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in the fine aerosol fraction ($< 2.5 \mu\text{m}$) of the Massaya plume that represent 80% of the mass of this fraction. Mather et al., 2004 also showed that aerosol plumes are characterized by particles number fluxes ($0.08 - 4.0 \mu\text{m}$) of 1017 s^{-1} and 1016 s^{-1} for the Chilean Lascar and Villarrica volcanoes respectively. As Allen et al., 2002 we consider three origin of these particles which are: i) a primary magmatic vapor phase, ii) the product of magmatic-hydrothermal interactions and iii) very high temperatures oxidation of SO_2 in the vent, immediately above the magma surface.

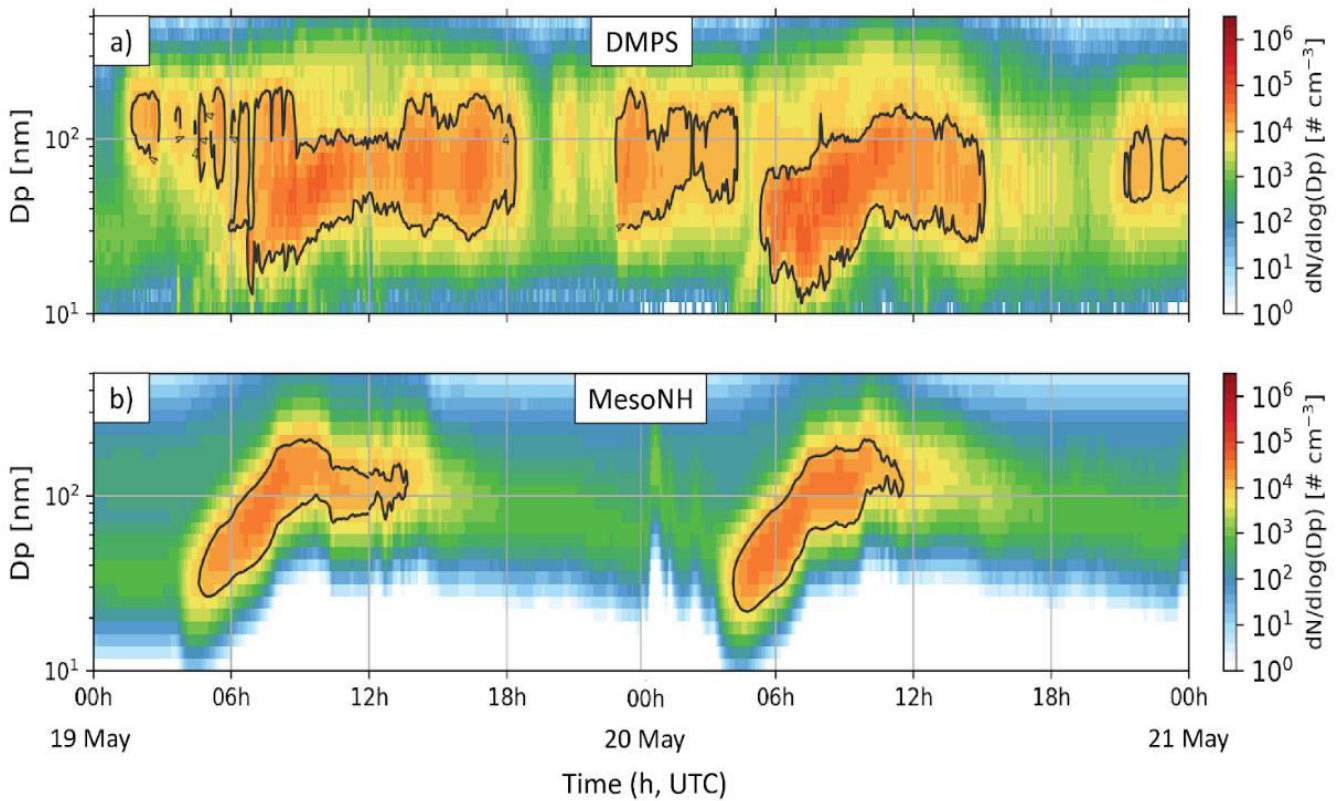


Figure 9: Comparison between observed (DMPS) and simulated (MesoNH) 19 and 20 May 2015 diurnal variations in 10-700 nm aerosol particle size distribution. The diameter is in nm and the $dN/d\log(Dp)$ concentration in cm^{-3} (colorbar).

10

Secondly, both the DMPS and MesoNH simulation display a particle growth which starts at 04 UTC for both days. Furthermore, on 19 May, whereas the DMPS representation reveals that this growth extends from 10 nm to 100 nm size and happen between 04 and 12 UTC, MesoNH simulates this phenomenon between 04 and 10 UTC and it extends from 20 to 200 nm sizes. As there is no SO_2 measurements from 00 to 15h30 UTC this day (fig 2 and 6a) we are not able to precise if the model underestimates or overestimates the SO_2 concentration at the observatory at that time. However, an underestimation of SO_2 between 20 and 12 UTC could explain the shorter of the simulated growth. The underestimation of nanoparticles concentrations in the simulation is due to the lognormal representation of the distribution, which does not

15

adequately represent the nucleation peak at the tail of the function spectrum. On 20 May the particle growth extends from 04 to 11 UTC on both DMPS and simulation representations. MesoNH simulation also miss the 10-15 nm particle concentrations gap. During the growth, MesoNH underestimates particle concentrations by a factor 2 with maximums of 60 000 cm^{-3} against 100 000 cm^{-3} measured by the DMPS.

5 Thirdly, the particle growth is followed by strong 20-150 nm particle intake from 12 to 18 UTC on 19 May and 12 to 14 UTC on 20 May (fig 6a). Once again, model does not represent these particle sources. It is partly due to the underestimation of SO_2 concentration made by the model between 14 and 18 UTC on 19 May and between 10 and 15 UTC on 20 May but also to the missing primary aerosol flux. Finally, MesoNH simulates very weak particle concentrations ($< 1 \text{ cm}^{-3}$) between 10 to 35 nm after the growth period (from 07 UTC to the end of the simulation). It means that in the simulation the vapour species do not nucleate anymore and completely condensate on pre-existing particles whereas in reality, nucleation is not
10 entirely inhibited.

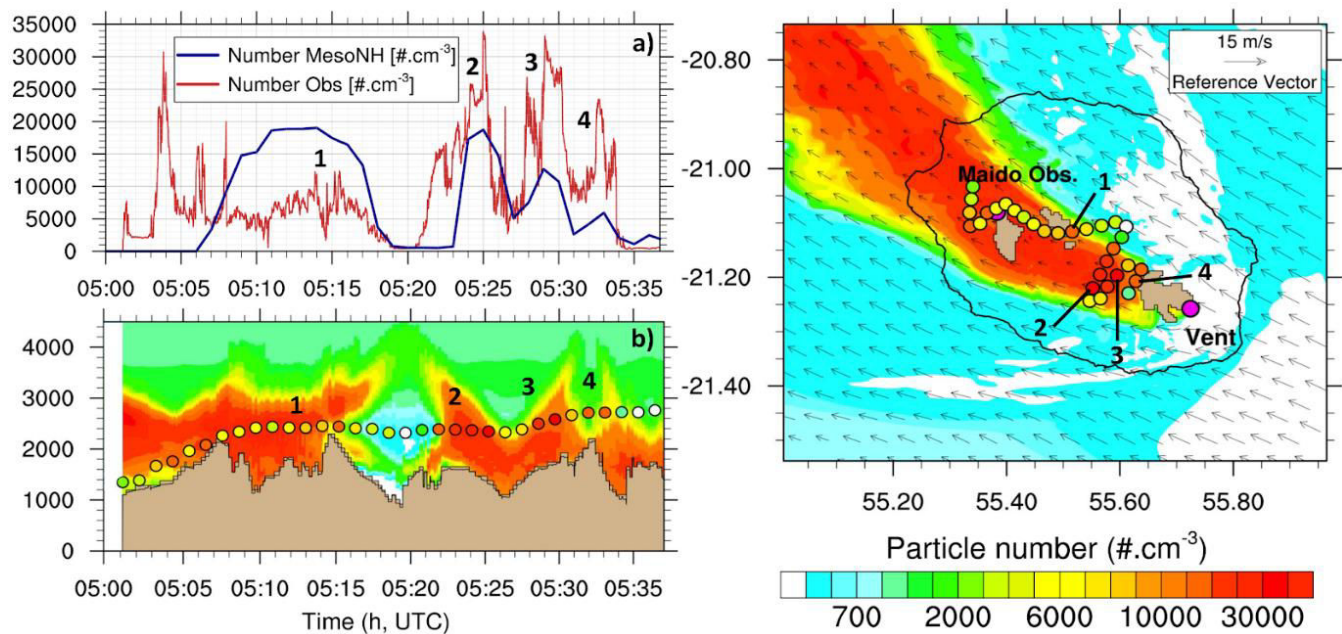


Figure 10: Temporal evolution of both measurements and MesoNH simulated particle number concentration (cm^{-3}) during the Ultra-Light Aircraft on 20 May 2015 (a). The two other figures represent the particle number concentration derived from aircraft observations (markers) superimposed on the MesoNH simulated SO_2 plume through a temporal-vertical (from 0 to 4500 a.s.l.) b) and a horizontal c) (2200 m at 05 UTC) cross sections.

The Figure 10 displays the temporal evolution of both simulated and observed particle number concentrations during the ultralight aircraft flight on 20 May 2015. During the take-off period, from 05:00 UTC to 05:07 UTC, the ultralight aircraft is not in the volcanic plume. High aerosol concentrations measured by the CPC corresponds to the anthropogenic particles emitted above Le Port city. At 05:20 UTC, the ultralight aircraft location is out of the volcanic plume and the simulated
20

number concentration decreases at 500 cm^{-3} . This is in accordance with the observation showing that the atmospheric background particle is correctly initialized. During its passage in the volcanic plume, the ultralight aircraft measured three peaks of particles at 33000 cm^{-3} (05:25 UTC), 32000 cm^{-3} (05:28 UTC), 23000 cm^{-3} (05:32 UTC). The model can retrieve these peaks with 19500 cm^{-3} , 12500 cm^{-3} and 6000 cm^{-3} , respectively. One can note that the modelled peaks have a good temporal concordance with the ultralight aircraft observations showing the correct location of the plume in the simulation. Another remark concerns the increases of the underestimation close to the vent. We assume that it is first a consequence of the nucleation radius value used in the parameterization (15 nm) that produces directly new particles in the Aitken mode instead of nucleation mode (2 to 5 nm) and secondly due to the absence of volcanic primary particle flux in the model. These differences on the nucleation radius could impact the number of the new particles formed in the areas of nucleation.

3.3 Evidence of nucleation process 3-D location in the plume

The Figure 11 shows the temporal evolution of the simulated nucleation rate ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) according to the neutral parametrization of Maattanen et al, 2018 on a 2200 m horizontal cross-section from 03h to 14h UTC on 20 May 2015. While the simulated nucleation rate was equal to zero during night-time in all the domain, it starts to increase within the volcanic plume at 03 UTC (fig 11a), when the sun rises. The values which are simulated close to the vent ($< 1 \text{ km}$) are 100 times as much as those simulated far ($> 1 \text{ km}$) with about $50000 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ against $500 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. The high nucleation rates at the vent highlights the nucleation dependence to the H_2SO_4 gas production and indirectly to SO_2 concentrations which are also 100 times higher above the vent. It indicates also that most of the nucleation process happen near to the vent. Conversely and surprisingly the SO_2 plume horizontal cross section (fig 5a) shows also high concentrations (1500 ppb) between the vent and Dimitile summit that not coincides with the low nucleation rate ($< 50 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) in the same area at the same time. This highlighted the almost-instantaneous nature of the nucleation process. Indeed, at 04h UTC the simulated nucleation rates are particularly strong within the plume. They are 100 times as much as one hour before and ranging between 5^5 and $10^5 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. The plume presents strong horizontal gradients which signify that nucleation majorly happen in the heart of the plume. At 05 UTC, the nucleation rate continues to increase in the proximal area of the vent exceeding $10^6 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. The maximum nucleation rates are reached at that time which corresponds to the nucleation peak. From 06 to 08 UTC, nucleation rates remains very high (above $10^6 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) between the vent and Dimitile summit. They are ranging from 1×10^5 to $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ in Cilaos and Mafate calderas as well as Maïdo observatory. Above the ocean they decrease each hours ranging from 5×10^4 to $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ at 06 UTC, then from 2.5×10^4 to $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ at 07 UTC and from 5×10^3 to $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. As previously shown on figure 5 the plume starts to change its orientation to be more south north at 09 UTC. From that time, unlike nucleation rates stay above $10^6 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ at the east extremity part of the plume, they gradually decrease in the west part and at Maïdo they are about $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ at 09 UTC, $2.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ at 10 UTC, $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ at 11 UTC, $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ at 12 UTC and finally less than 1 at 13 UTC. From 12 UTC the nucleation rate diminution is global as it also decreases in the east extremity of the plume. At 13 UTC there is a thin plume in which the nucleation rate do not exceed $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ and at 14 UTC and they do not exceed $5 \times 10^2 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

Finally, we summarize the timing of the nucleation process within the plume. It is triggered at dawn (03 UTC), then it quickly increases toward reach a maximum at 05 UTC, then high values are simulated toward 12 UTC and it quickly decreases toward 14 UTC when the sun sets. This timing is consistent with the observations unlike the values. Comparing the nucleation rates observed at Maïdo observatory, MesoNH overestimates the values by 4 orders.

5 3.4 Highlighting nucleation inhibition by the presence of pre-existing particles

The figure 12 aims to reveal the temporal evolution of the link between the particle number concentration in $\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ (products) and both the SO_2 concentrations in ppb (source, fig 12a) and the nucleation rate in $\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ (production, fig 12b). Even we applied vertical (< 44 levels), horizontal (1 point over 5) and values (> 1 ppb SO_2) filters, the points superposition is influenced by the location, the plume age and the time of day. For example, points which correspond to near-vent location and which are characterized by young plume features could be confused or superimposed to those located above the ocean and which correspond to old-plume features. First, we note that at dawn (03 UTC), strong SO_2 concentrations do not produce high particles concentrations since the nucleation is not triggered. Indeed, as the blue markers which represent 03 UTC do not appears on the figure 12b it means that their attributed values are under $1 \text{ cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ due to the applied filter. This is consistent with figures 5a, 8a and 11a. The horizontal SO_2 points spread is function to the distance of the vent. From 04 to 09 UTC the particle number concentration continuously increases for any SO_2 concentration that is consistent with figure 5b, 8b and 11b,c,d,e,f. As an example, for 10 ppb of SO_2 , the particle number concentration extends from 9×10^2 to $4 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ at 05 UTC and from 2×10^3 to $2.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ at 09 UTC. For 100 ppb of SO_2 it extends from 2×10^3 to $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ at 05 UTC and from 1.5×10^4 to $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ at 09 UTC. This increase is also visible when the number is a function of the nucleation rate (figure 12b). For $100 \text{ cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$, the particle number concentration extends from 4×10^2 to $1.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ at 05 UTC and from 7×10^2 to $4 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ at 09 UTC. For $100\ 000 \text{ cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ particle number is ranging from 1×10^3 to $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ at 05 UTC and from 3×10^3 to $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$. This is directly linked to solar radiation which reach its maximum at 09 UTC and indirectly to sulphuric acid production. From 09 to 13 UTC the particle number concentration decreases very slowly and at 13 UTC, for 10 ppb of SO_2 , the particle number concentration extends from 2×10^3 to $1.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$. It means that the particle formation rate by nucleation is no longer strong in relation to the dilution factor. Thus, from 11 to 13 UTC, although the points establishing the relationship between the formation rate and the number of particles are very dispersed, most of them are above $2 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ and confined under $4 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$. These low J values are explained on the one hand by the decrease in solar radiation and by the strong presence of freshly formed and coarsened particles that explain the high particle concentrations which inhibit the process. The high particle concentration is also due to accumulation. The dispersion is due to the difference between the sulphuric dioxide concentrations at the vent (red points of 10^3 cm^{-3}) which stay very strong compares to those simulated in the dispersive domain.

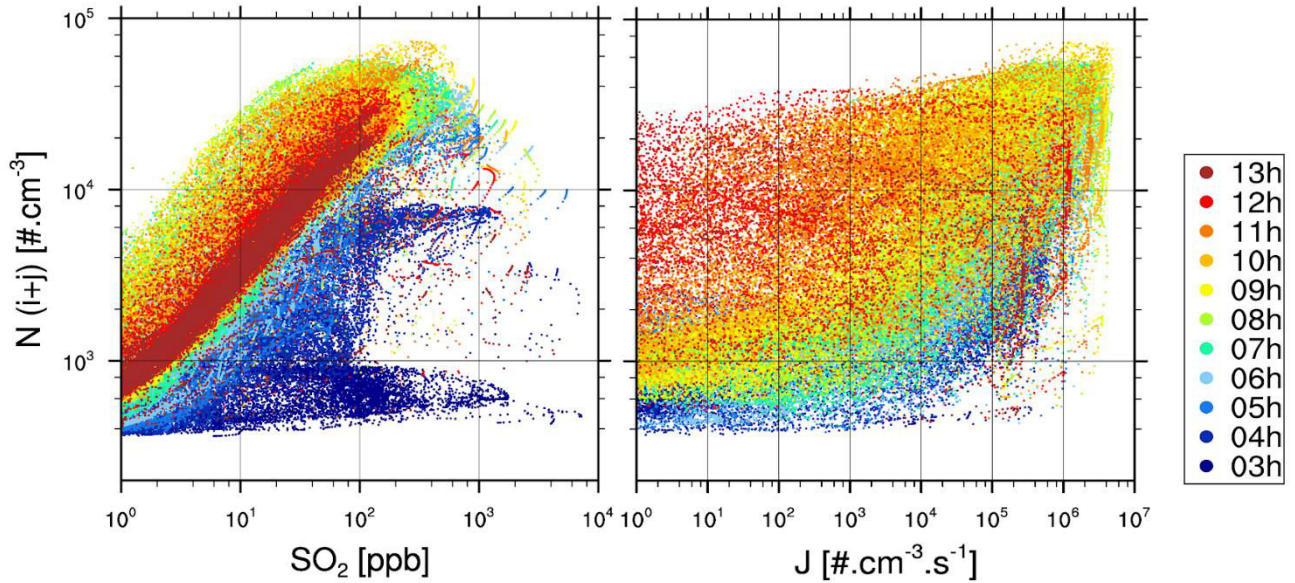


Figure 12: Time evolution of the link (log scale) between the simulated total particle number (cm^{-3}) and both the sulphur dioxide concentration (ppb) and the nucleation rate ($\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$) under 44 vertical stretched levels and during daytime (from 03h to 13h UTC). We reduced the horizontal resolution by selecting 1 point over 5 and we applied three filters for which particle number, SO₂ concentrations and nucleation rates are above 1 cm^{-3} , 1 ppb and $1 \text{ cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ respectively

4 Conclusion

In the present study we focused on the sulfuric acid-water nucleation process that occurs within the Piton de la Fournaise volcanic plume. As well as observed during the STRAP campaign, the simulated plume is confined to an altitude of 3000m and characterized by strong vertical and horizontal SO₂ gradients, particularly at its edges. Maximum SO₂ concentrations are simulated at the vent (above 10000 ppb) and we simulate a gradient characterized by a decrease in these concentration from the vent to the ocean. The model also shows a diurnal variation with a subsidence at night and the development of the boundary layer at sunrise which leads to a plume height increase. At the Maito observatory the temporal evolution of the simulated SO₂ concentrations follows well the measured one except between 23 and 00 UTC on 19 May and between 16 and 22 UTC on 20 May for which the model respectively underestimates and overestimates the concentrations by a factor of 20. We assume that this difference is due to a misalignment of the plume. This wrong orientation is explained by a bad adjustment of both the entrainment coefficient and the atmospheric dynamic. The model particularly well simulates the concentration from 03 to 11 UTC on 20 May which is important in the understanding FNP processes. Consequently, the following analysis focus on this period and we present both horizontal and vertical cross sections of both SO₂ and particle number for 00, 03, 06 and 12 UTC on 20 May. At night, the particle number concentrations in the plume are close to ambient concentrations. At sunrise they explode and surprisingly, the highest particle concentrations areas do not necessarily

correspond to the highest SO₂ concentrations. On one hand, we ensure that SO₂ concentrations can only decrease by dilution whereas particle number increases when production is greater than dilution. On the other hand, we explain that other processes such as sunshine, meteorological variables and the number of pre-existing particles are involved in the nucleation process and can also explain this difference. Moreover, we show the comparison between the simulated and the measured temporal evolution of the particle size distribution at the observatory. MesoNH represents well the NPF event and the particle growth speed. Indeed, the initiation of nucleation process is simulated at 04 UTC, which corresponds to the same timing recorded by the DMPS measurement. On the simulated dimensional spectrum, particle growth is visible from 30 to 100 nm in size and between 04 and 08 UTC. This growth and is also visible on the spectrum provided by the measurement during the same period. However, the model overestimates the growth of particles that reaches diameters greater than 150 nm at 08 UTC. It omits the input of the 50-200 nm particles size at night. This consideration highlights the possibility of primary particle emission directly at the source as mentioned in several observations. MesoNH also underestimates the concentrations of particles during the day in Maïdo by an order of magnitude and especially during nucleation. This is mainly related to the setting of the nucleation mode parameters. The model rapidly inhibits the nucleation process after the peak leaving a particle concentration gap of 10-30 nm in size. This suggests that the gas-phase species no longer nucleate and condense completely on the pre-existing particles which is not in accordance with the observations that the nucleation process continues to arise. In the ULM, while the modelled SO₂ concentrations agree with those observed both in terms of timing and peak amplitude, those of the simulated number of particles are higher than the measured one when the aircraft is far from the crater (Maïdo) and are lower when the aircraft is close. We ensure that the particle counter underestimated particle concentrations when the plane is above the Maïdo observatory. When the virtual plane is close to the vent, the model underestimates the particle number due to both the nucleation parameters and the lack of primary emissions. At sunrise, modelled nucleation rates rapidly increase and their maximum values are both simulated at 05 UTC and above 10⁶ cm⁻³.s⁻¹. This increase shows the strong temporal influence of solar radiation over nucleation. On the 2200 m horizontal cross-section simulated nucleation rates patterns are in accordance with those of SO₂. This correlation shows also the strong location dependence to the sulphuric acid production. As well as sulphur dioxide, the highest J values are simulated at the vent (3×10⁶ cm⁻³.s⁻¹) and very strong values (> 10⁶ cm⁻³.s⁻¹) are also simulated up to a distance of 30 km to the crater. Here we prove that most of the measured particle at Maïdo are formed 30 minutes before and more than 10 km away from the observatory. Moreover, J values are higher in the heart of the plume, where SO₂ is less diluted. Finally, the simulated temporal evolution of the link between the particle number concentrations and both the SO₂ concentrations and the nucleation rate are given. These results reveal that the number of freshly formed and coarsened particles inhibits the nucleation process before the sunset. The highest particle number concentrations which corresponds to this saturation point is reached between at 10 UTC and is 7 ×10⁴ cm⁻³. This moment does not correspond to the solar irradiance maximum (05 UTC).

References

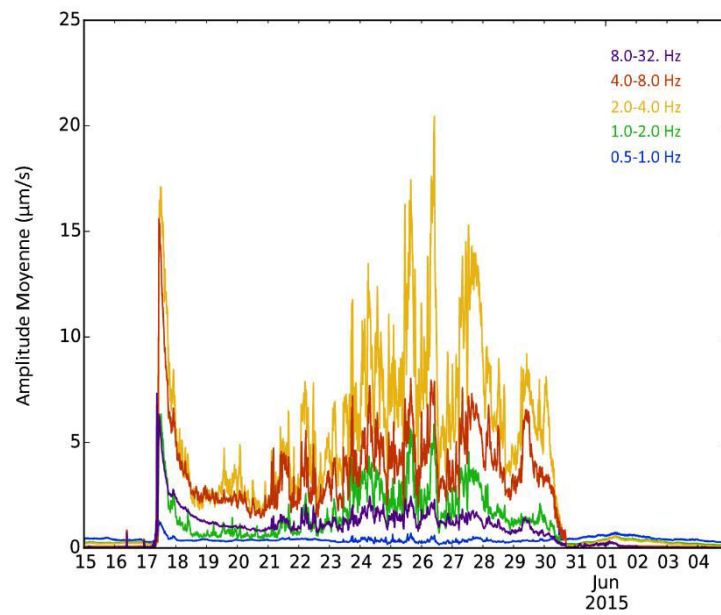
- Allen, A. G., Oppenheimer, C., Ferm, M., Baxter, P. J., Horrocks, L. A., Galle, B., McGonigle, A. J. S. and Duffell, H. J.: Primary sulfate aerosol and associated emissions from Masaya Volcano, Nicaragua, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D23), ACH 5-1-ACH 5-8, doi:10.1029/2002JD002120, 2002.
- 5 Baray, J.-L., Courcoux, Y., Keckhut, P., Portafaix, T., Tulet, P., Cammas, J.-P., Hauchecorne, A., Godin Beekmann, S., Mazière, M. D., Hermans, C., Desmet, F., Sellegri, K., Colomb, A., Ramonet, M., Sciare, J., Vuillemin, C., Hoareau, C., Dionisi, D., Dufлот, V., Vèrèmes, H., Porteneuve, J., Gabarrot, F., Gaudo, T., Metzger, J.-M., Payen, G., Leclair de Bellevue, J., Barthe, C., Posny, F., Ricaud, P., Abchiche, A. and Delmas, R.: Maïdo observatory: a new high-altitude station facility at Reunion Island (21° S, 55° E) for long-term atmospheric remote sensing and in situ measurements, *Atmospheric*
10 *Measurement Techniques*, 6(10), 2865–2877, doi:https://doi.org/10.5194/amt-6-2865-2013, 2013.
- Bechtold, P., Bazile, E., Guichard, F., Mascart, P. and Richard, E.: A mass-flux convection scheme for regional and global models, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 127(573), 869–886, doi:10.1002/qj.49712757309, 2001.
- Boulon, J., Sellegri, K., Hervo, M. and Laj, P.: Observations of nucleation of new particles in a volcanic plume, *PNAS*, 108(30), 12223–12226, doi:10.1073/pnas.1104923108, 2011.
- 15 Caniaux, G., Redelsperger, J.-L. and Lafore, J.-P.: A Numerical Study of the Stratiform Region of a Fast-Moving Squall Line. Part I: General Description and Water and Heat Budgets, *J. Atmos. Sci.*, 51(14), 2046–2074, doi:10.1175/1520-0469(1994)051<2046:ANSOTS>2.0.CO;2, 1994.
- Cuxart, J., Bougeault, P. and Redelsperger, J.-L.: A turbulence scheme allowing for mesoscale and large-eddy simulations, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 126(562), 1–30, doi:10.1002/qj.49712656202, 2000.
- 20 Deardorff, J. W.: Stratocumulus-capped mixed layers derived from a three-dimensional model, *Boundary-Layer Meteorol*, 18(4), 495–527, doi:10.1007/BF00119502, 1980.
- Durand, J., Tulet, P., Leriche, M., Bielli, S., Villeneuve, N., Muro, A. D. and Fillipi, J.-B.: Modeling the lava heat flux during severe effusive volcanic eruption: An important impact on surface air quality: DURAND ET AL., *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(20), 11,729–11,742, doi:10.1002/2014JD022034, 2014.
- 25 Emmons, L. K., Walters, S., Hess, P. G., Lamarque, J.-F., Pfister, G. G., Fillmore, D., Granier, C., Guenther, A., Kinnison, D., Laepple, T., Orlando, J., Tie, X., Tyndall, G., Wiedinmyer, C., Baughcum, S. L. and Kloster, S.: Description and evaluation of the Model for Ozone and Related chemical Tracers, version 4 (MOZART-4), , 3(1), 43–67, doi:10.5194/gmd-3-43-2010, 2010.
- Fairall, C. W., Bradley, E. F., Hare, J. E., Grachev, A. A. and Edson, J. B.: Bulk Parameterization of Air–Sea Fluxes: Updates and Verification for the COARE Algorithm, *J. Climate*, 16(4), 571–591, doi:10.1175/1520-0442(2003)016<0571:BPOASF>2.0.CO;2, 2003.
- 30 Faroux, S., Kaptué Tchuenté, A. T., Roujean, J.-L., Masson, V., Martin, E. and Moigne, P. L.: ECOCLIMAP-II/Europe: a twofold database of ecosystems and surface parameters at 1 km resolution based on satellite information for use in land surface, meteorological and climate models, *Geoscientific Model Development*, 6(2), 563–582, doi:https://doi.org/10.5194/gmd-6-563-2013, 2013.
- 35 Foucart, B., Sellegri, K., Tulet, P., Rose, C., Metzger, J.-M. and Picard, D.: High occurrence of new particle formation events at the Maïdo high-altitude observatory (2150 m), Réunion (Indian Ocean), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(13), 9243–9261, doi:10.5194/acp-18-9243-2018, 2018.

- Galle, B., Johansson, M., Rivera, C., Zhang, Y., Kihlman, M., Kern, C., Lehmann, T., Platt, U., Arellano, S. and Hidalgo, S.: Network for Observation of Volcanic and Atmospheric Change (NOVAC)—A global network for volcanic gas monitoring: Network layout and instrument description, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115(D5), doi:10.1029/2009JD011823, 2010.
- 5 Griffin, R. J.: Development and initial evaluation of a dynamic species-resolved model for gas phase chemistry and size-resolved gas/particle partitioning associated with secondary organic aerosol formation, *Journal of Geophysical Research*, 110(D5), D05304, doi:10.1029/2004JD005219, 2005.
- Guenther, A. B., Jiang, X., Heald, C. L., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Emmons, L. K. and Wang, X.: The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions, *Copernicus [online]* Available from: <http://dspace.mit.edu/handle/1721.1/78869> (Accessed 8 April 2019), 2012.
- 10 Kaminski, E., Chenet, A.-L., Jaupart, C. and Courtillot, V.: Rise of volcanic plumes to the stratosphere aided by penetrative convection above large lava flows, *Earth and Planetary Science Letters*, 301(1), 171–178, doi:10.1016/j.epsl.2010.10.037, 2011.
- 15 Lac, C., Chaboureau, P., Masson, V., Pinty, P., Tulet, P., Escobar, J., Leriche, M., Barthe, C., Aouizerats, B., Augros, C., Aumond, P., Auguste, F., Bechtold, P., Berthet, S., Bielli, S., Bosseur, F., Caumont, O., Cohard, J.-M., Colin, J., Couvreux, F., Cuxart, J., Delautier, G., Dauhut, T., Ducrocq, V., Filippi, J.-B., Gazen, D., Geoffroy, O., Gheusi, F., Honnert, R., Lafore, P., Brossier, C. L., Libois, Q., Lunet, T., Mari, C., Maric, T., Mascart, P., Mogé, M., Molinié, G., Nuissier, O., Pantillon, F., Peyrillé, P., Pergaud, J., Perraud, E., Pianezze, J., Redelsperger, J.-L., Ricard, D., Richard, E., Riette, S., Rodier, Q.,
- 20 Schoetter, R., Seyfried, L., Stein, J., Suhre, K., Taufour, M., Thouron, O., Turner, S., Verrelle, A., Vié, B., Visentin, F., Vionnet, V. and Wautelet, P.: Overview of the Meso-NH model version 5.4 and its applications, *Geoscientific Model Development*, 11, 1929–1969, doi:10.5194/gmd-11-1929-2018, 2018.
- Lesouëf, D., Gheusi, F., Delmas, R. and Escobar, J.: Numerical simulations of local circulations and pollution transport over Reunion Island, *Annales Geophysicae*, 29(1), 53–69, doi:10.5194/angeo-29-53-2011, 2011.
- 25 Lunet, T., Lac, C., Auguste, F., Visentin, F., Masson, V. and Escobar, J.: Combination of WENO and Explicit Runge–Kutta Methods for Wind Transport in the Meso-NH Model, *Mon. Wea. Rev.*, 145(9), 3817–3838, doi:10.1175/MWR-D-16-0343.1, 2017.
- Määttänen, A., Merikanto, J., Henschel, H., Duplissy, J., Makkonen, R., Ortega, I. K. and Vehkamäki, H.: New Parameterizations for Neutral and Ion-Induced Sulfuric Acid-Water Particle Formation in Nucleation and Kinetic Regimes, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123(2), 1269–1296, doi:10.1002/2017JD027429, 2018.
- 30 Masson, V., Grimmond, C. S. B. and Oke, T. R.: Evaluation of the Town Energy Balance (TEB) Scheme with Direct Measurements from Dry Districts in Two Cities, *J. Appl. Meteor.*, 41(10), 1011–1026, doi:10.1175/1520-0450(2002)041<1011:EOTTEB>2.0.CO;2, 2002.
- Masson, V., Champeaux, J.-L., Chauvin, F., Meriguet, C. and Lacaze, R.: A Global Database of Land Surface Parameters at 1-km Resolution in Meteorological and Climate Models, *J. Climate*, 16(9), 1261–1282, doi:10.1175/1520-0442(2003)16<1261:AGDOLS>2.0.CO;2, 2003.
- 35 Masson, V., Le Moigne, P., Martin, E., Faroux, S., Alias, A., Alkama, R., Belamari, S., Barbu, A., Boone, A., Bouyssel, F., Brousseau, P., Brun, E., Calvet, J.-C., Carrer, D., Decharme, B., Delire, C., Donier, S., Essaouini, K., Gibelin, A.-L., Giordani, H., Habets, F., Jidane, M., Kerdraon, G., Kourzeneva, E., Lafaysse, M., Lafont, S., Lebeaupin Brossier, C., Lemonsu, A., Mahfouf, J.-F., Marguinaud, P., Mokhtari, M., Morin, S., Pigeon, G., Salgado, R., Seity, Y., Taillefer, F.,
- 40

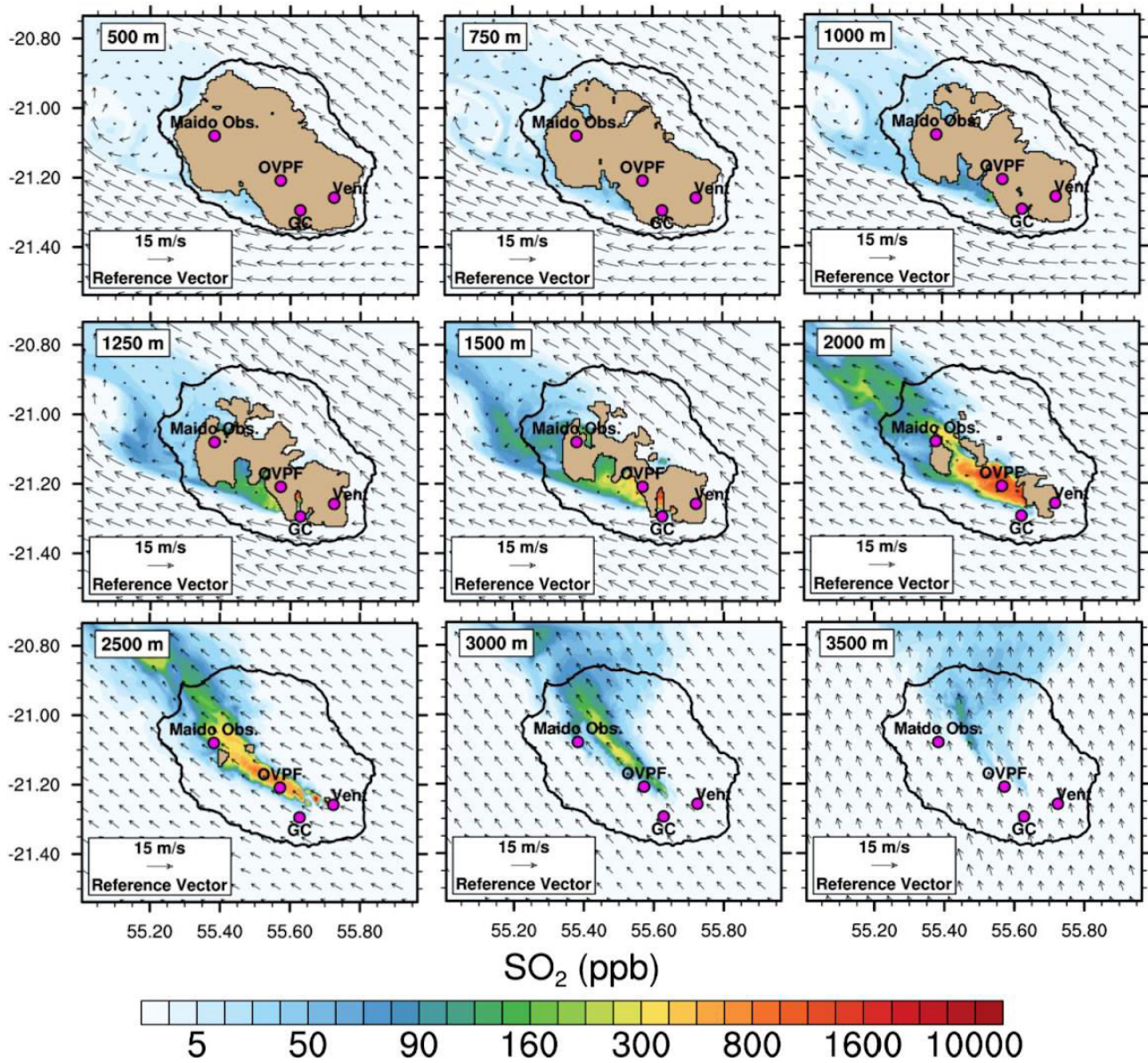
- Tanguy, G., Tulet, P., Vincendon, B., Vionnet, V. and Voltaire, A.: The SURFEXv7.2 land and ocean surface platform for coupled or offline simulation of Earth surface variables and fluxes, *Geoscientific Model Development*, 6, 929–960, doi:10.5194/gmd-6-929-2013, 2013.
- 5 Mather, T. A., Pyle, D. M. and Oppenheimer, C.: Tropospheric volcanic aerosol, in *Geophysical Monograph Series*, vol. 139, edited by A. Robock and C. Oppenheimer, pp. 189–212, American Geophysical Union, Washington, D. C., 2003.
- Mather, T. A., Tsanev, V. I., Pyle, D. M., McGonigle, A. J. S., Oppenheimer, C. and Allen, A. G.: Characterization and evolution of tropospheric plumes from Lascar and Villarrica volcanoes, Chile, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D21), doi:10.1029/2004JD004934, 2004.
- 10 Metzger, S., Mihalopoulos, N. and Lelieveld, J.: Importance of mineral cations and organics in gas-aerosol partitioning of reactive nitrogen compounds: case study based on MINOS results, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 2006.
- Mlawer, E. J., Taubman, S. J., Brown, P. D., Iacono, M. J. and Clough, S. A.: Radiative transfer for inhomogeneous atmospheres: RRTM, a validated correlated-k model for the longwave, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102(D14), 16663–16682, doi:10.1029/97JD00237, 1997.
- 15 Noilhan, J. and Planton, S.: A Simple Parameterization of Land Surface Processes for Meteorological Models, *Mon. Wea. Rev.*, 117(3), 536–549, doi:10.1175/1520-0493(1989)117<0536:ASPOLS>2.0.CO;2, 1989.
- Oppenheimer, C., Scaillet, B. and Martin, R. S.: Sulfur Degassing From Volcanoes: Source Conditions, Surveillance, Plume Chemistry and Earth System Impacts, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 73(1), 363–421, doi:10.2138/rmg.2011.73.13, 2011.
- 20 Peltier, A., Beauducel, F., Villeneuve, N., Ferrazzini, V., Di Muro, A., Aiuppa, A., Derrien, A., Jourde, K. and Taisne, B.: Deep fluid transfer evidenced by surface deformation during the 2014–2015 unrest at Piton de la Fournaise volcano, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 321, 140–148, doi:10.1016/j.jvolgeores.2016.04.031, 2016.
- Pergaud, J., Masson, V., Malardel, S. and Couvreur, F.: A Parameterization of Dry Thermals and Shallow Cumuli for Mesoscale Numerical Weather Prediction, *Boundary-Layer Meteorol.*, 132(1), 83, doi:10.1007/s10546-009-9388-0, 2009.
- 25 Pratsinis, S. E.: Simultaneous nucleation, condensation, and coagulation in aerosol reactors, *Journal of Colloid and Interface Science*, 124(2), 416–427, doi:10.1016/0021-9797(88)90180-4, 1988.
- Redelsperger, J. L. and Sommeria, G.: Three-Dimensional Simulation of a Convective Storm: Sensitivity Studies on Subgrid Parameterization and Spatial Resolution, *J. Atmos. Sci.*, 43(22), 2619–2635, doi:10.1175/1520-0469(1986)043<2619:TDSOAC>2.0.CO;2, 1986.
- Robock, A.: Volcanic eruptions and climate, *Reviews of Geophysics*, 38(2), 191–219, doi:10.1029/1998RG000054, 2000.
- 30 Rose, C., Foucart, B., Picard, D., Colomb, A., Metzger, J.-M., Tulet, P. and Sellegri, K.: New particle formation in the active volcanic plume of the Piton de la Fournaise: specific features from a long-term dataset, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 1–32, doi:https://doi.org/10.5194/acp-2019-100, 2019.
- 35 Sahyoun, M., Freney, E., Brito, J., Duplissy, J., Gouhier, M., Colomb, A., Dupuy, R., Bourianne, T., Nowak, J. B., Yan, C., Petäjä, T., Kulmala, M., Schwarzenboeck, A., Planche, C. and Sellegri, K.: Evidence of new particle formation within Etna and Stromboli volcanic plumes and its parameterization from airborne in-situ measurements, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 0(ja), doi:10.1029/2018JD028882, 2019.

- Schmidt, A., Carslaw, K. S., Mann, G. W., Rap, A., Pringle, K. J., Spracklen, D. V., Wilson, M. and Forster, P. M.: Importance of tropospheric volcanic aerosol for indirect radiative forcing of climate, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(16), 7321–7339, doi:<https://doi.org/10.5194/acp-12-7321-2012>, 2012.
- Seinfeld, J. H., Pandis, S. N. and Noone, K.: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 5 *Physics Today*, 51, 88, doi:[10.1063/1.882420](https://doi.org/10.1063/1.882420), 1998.
- Sivia, S. G., Gheusi, F., Mari, C. and Di Muro, A.: Simulations and parameterisation of shallow volcanic plumes of Piton de la Fournaise, Réunion Island, using Méso-NH version 4-9-3, *Geoscientific Model Development*, 8(5), 1427–1443, doi:<https://doi.org/10.5194/gmd-8-1427-2015>, 2015.
- Soler, O.: *Atlas climatique de la Réunion, Météo-France, Direction interrégionale de la Réunion.*, 1997.
- 10 Tulet, P.: ORILAM, a three-moment lognormal aerosol scheme for mesoscale atmospheric model: Online coupling into the Meso-NH-C model and validation on the Escompte campaign, *Journal of Geophysical Research*, 110(D18), D18201, doi:[10.1029/2004JD005716](https://doi.org/10.1029/2004JD005716), 2005.
- Tulet, P. and Villeneuve, N.: Large scale modeling of the transport, chemical transformation and mass budget of the sulfur emitted during the April 2007 eruption of Piton de la Fournaise, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(9), 4533–4546, 15 doi:[10.5194/acp-11-4533-2011](https://doi.org/10.5194/acp-11-4533-2011), 2011.
- Tulet, P., Muro, A. D., Colomb, A., Denjean, C., Duflot, V., Arellano, S., Foucart, B., Brioude, J., Sellegri, K., Peltier, A., Aiuppa, A., Barthe, C., Bhugwant, C., Bielli, S., Boissier, P., Boudoire, G., Bourriane, T., Brunet, C., Burnet, F., Cammas, J.-P., Gabarrot, F., Galle, B., Giudice, G., Guadagno, C., Jeamblu, F., Kowalski, P., Leclair de Bellevue, J., Marquestaut, N., Mékies, D., Metzger, J.-M., Pianezze, J., Portafaix, T., Sciare, J., Tournigand, A. and Villeneuve, N.: First results of the 20 Piton de la Fournaise STRAP 2015 experiment: multidisciplinary tracking of a volcanic gas and aerosol plume, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(8), 5355–5378, doi:<https://doi.org/10.5194/acp-17-5355-2017>, 2017.
- Werf, G. R. van der, Randerson, J. T., Giglio, L., Collatz, G. J., Mu, M., Kasibhatla, P. S., Morton, D. C., DeFries, R. S., Jin, Y. and Leeuwen, T. T. van: Global fire emissions and the contribution of deforestation, savanna, forest, agricultural, and peat fires (1997–2009), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(23), 11707–11735, doi:<https://doi.org/10.5194/acp-10-11707-2010>, 2010. 25
- Whitby, E. R. and McMurry, P. H.: *Modal Aerosol Dynamics Modeling*, *Aerosol Science and Technology*, 27(6), 673–688, doi:[10.1080/02786829708965504](https://doi.org/10.1080/02786829708965504), 1997.
- Whitby, K. T.: THE PHYSICAL CHARACTERISTICS OF SULFUR AEROSOLS, in *Sulfur in the Atmosphere*, edited by R. B. Husar, J. P. Lodge, and D. J. Moore, pp. 135–159, Pergamon., 1978.
- 30 Woods, A. W.: Observations and models of volcanic eruption columns, *Geological Society, London, Special Publications*, 145(1), 91–114, doi:[10.1144/GSL.SP.1996.145.01.06](https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1996.145.01.06), 1998.

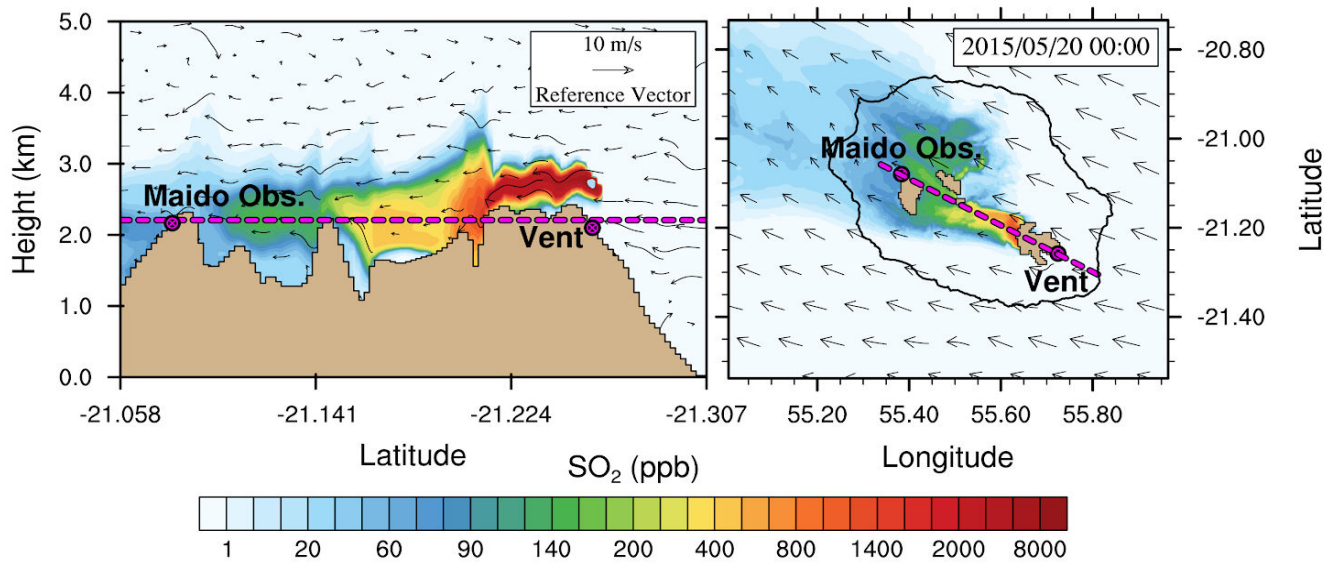
Appendices



Appendix 1: Evolution of the seismic tremor recorded on the FOR station (..m from the vent) for different frequencies (colours)
5 from 15 May to 05 June 2015. On the 2.0-4.0 Hz signal, we clearly see two peaks during the 19 to 20 May night-time that correspond to eruption intensification.



Appendix 2: SO₂ simulated plume at different altitudes (asl) horizontal cross sections at 04h on 20 May 2015. Thanks to the wind vectors, this figure illustrates the vertical trade wind shear, the acceleration zones at north and south ends of the island and the northwest reversing loop confined under 2000 m.



Appendix 3: Temporal evolution of both MNH and measurement (a) SO₂ concentrations (ppb) and (b) particle number concentrations (cm⁻³) during the Ultra-Light Aircraft on 20 May 2015.

Chapitre 5

Synthèse des résultats, conclusion et perspectives

5.1 Synthèse des résultats

Les objectifs principaux de ces travaux de thèse étaient (1) d'obtenir les informations relatives à la compréhension des processus de nucléation et de croissance des embryons de particules dans les panaches volcaniques en se basant sur de nouvelles observations de la FNP et (2) de modéliser ces processus au sein d'un panache volcanique de manière tridimensionnelle afin de localiser spatialement leurs déclenchements et leurs périodes d'occurrence.

Pour répondre au premier objectif, deux études ont été réalisées et présentées dans le chapitre 3.

Dans un premier temps, nos travaux ont permis d'apporter des éléments d'observation concernant la FNP dans des conditions normales, au Maïdo. Cette étude préliminaire présentée en section 3.2 visait à comprendre les variations annuelles et diurnes des caractéristiques de la FNP à l'observatoire. Son second but était de répondre à la carence d'observations de la FNP dans l'hémisphère sud et plus particulièrement dans une région sub-tropicale. Les résultats qui en découlent servent également de moyen de comparaison à ceux issus de l'analyse de la FNP dans les conditions volcaniques. A partir de mesures continues d'aérosols réalisées par l'intermédiaire d'un DMPS et d'un AIS de Mai 2014 à Mai 2015, nous avons estimé que la fréquence annuelle de la FNP au Maïdo était de 65 %. Il s'agit de l'une des plus importantes valeur répertoriée dans la littérature après

celles estimées par Hirsikko et al. (2012) (86 %) et Vakkari et al. (2011) (69 %) en Afrique du Sud. La variation annuelle de cette fréquence sur la période analysée est bimodale et des pics sont observés au printemps et à l'automne austral. Cette variation s'explique d'abord par la variation du CS_{seuil} (seuil du Condensation Sink = $1.04 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) qui est également bimodale et qui représente le taux de perte des vapeurs condensables sur les particules pré-existantes. Cela signifie que de manière similaire aux autres sites d'altitude, le CS n'inhibe pas la FNP au maïdo mais sa fréquence peut-être déterminée à partir de la disponibilité en vapeurs condensables qui sont advectées la journée, depuis les basses altitudes jusqu'à l'observatoire. Cette dernière observation sous-entend la mise en place d'une dynamique de la couche limite. Cette dynamique a été confirmée par l'étude de la variation journalière de traceurs ($N > 100$ et BC). Dans cette analyse nous avons également estimé l'intensité des événements de FNP au Maïdo par l'intermédiaire des calculs du taux de grossissement (GR_{12-19}) et du taux de formation de nouvelles particules (J_{12} et J_2). Alors que les moyennes annuelles du J_{12} et J_2 sont en accord avec celles trouvées dans la littérature, celle du GR_{12-19} sont plus fortes. Les taux forts de formation ($9.31 \times 10^{-2} \pm 1.15$ et $1.53 \pm 2.06 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) correspondent à des concentrations moyennes journalières en BC fortes, des conditions faibles d'humidité relative et de températures. Les valeurs extrêmes des taux de grossissement ($19.4 \pm 12.69 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$) sont attribuées à des valeurs apparentes puisqu'elles sont lourdement impactées par la dynamique locale et les apports soudains de particules.

Dans un deuxième temps, nous avons effectué une étude détaillée de la FNP à l'observatoire du Maïdo en condition de panache volcanique. Cette dernière est présentée en section 3.3 et se base sur 3 des 4 éruptions volcaniques qui se sont produites en 2015. Sur la période, 36 jours ont été identifiés comme étant des jours caractérisés par la présence du panache au Maïdo. Ils constituent la base de données la plus importante en ce qui concerne l'étude de la FNP dans des panaches volcaniques. Nous avons d'abord estimé que 86 % des jours de panache présentaient un événement de FNP. Une des spécificités de la FNP liée à la présence du panache est que le processus de nucléation se déclenche très peu de temps après le levé du soleil alors qu'en dehors des jours de panache elle se déclenche généralement plus tard lorsque la dynamique de la couche limite se met en place (soit environ une heure après le levé du soleil). Ceci est dû à la présence du précurseur gazeux SO_2 dès l'aube. Parmi les 36 jours de panache sélectionnés nous avons également identifié ceux pour lesquels les concentrations moyennes de SO_2 entre 06 et 11 LT étaient supérieures à 5 ppb. Ils ont été qualifiés de « strong plume days ». Nous avons calculé les taux de formation de particules et les taux de grossissement pour ces nouvelles conditions. Alors que les valeurs des J_{12} et J_2 sont bien plus élevées (facteur 17 et 7.5 respectivement

au mois de mai) pour les jours de présence que pour les jours d'absence du panache au Maïdo, celles du GR_{12-19} sont inférieures (excepté pour le mois de mai et notamment les jours de la catégorie « strong plume days »). Ces observations suggèrent qu'en dépit d'un effet limitant sur les taux de grossissements, les conditions de panache affectent la FNP autant en terme de fréquence que d'intensité. L'analyse des spectres de distribution en taille de particules d'aérosols jusqu'à 600 nm et avant les heures de nucléation nous a donné l'opportunité unique de comparer la concentration moyenne, le rayon médian et la dispersion des modes d'aérosols en dehors et au sein du panache. Quatre modes ont été identifiés à savoir le mode de nucléation, le mode Aitken, le premier mode d'accumulation et le second mode d'accumulation. La concentration en nombre d'aérosols dans les deux modes d'accumulation est plus importante lors des jours de panache. L'hypothèse avancée est que ces particules se sont formées via des processus hétérogènes directement à l'évent. Cette hypothèse avait déjà été avancée par des études antérieures. Basé sur ces distributions nous avons déterminé la contribution des aérosols primaires et secondaires à chaque mode. Nous avons ainsi estimé que 4 % de la population totale des aérosols dans le panache volcanique au Maïdo sont des primaires. Ces particules représentent alors 42 % et 14 % des modes 1 et 2 d'accumulation. Les modes de nucléation et d'Aitken observés sont majoritairement constitués de particules secondaires (100 % et 97 %). Enfin pour étudier plus en détail l'influence des conditions du panache volcanique sur la fréquence de FNP nous nous sommes focalisés sur la variation du CS (puis) et du H_2SO_4 (source). Le CS médian obtenu pour les jours de panache était en moyenne plus grand que pour les jours marqués par l'absence de panache à l'observatoire. Les concentrations importantes de SO_2 également mesurées dans le panache ont compensé le CS et ont permis à la nucléation de se déclencher malgré tout. Pour le confirmer, nous avons estimé les concentrations d'acide sulfurique à l'aide du proxy de [Mikkonen et al. \(2011\)](#) et nous avons étudié leurs relations avec les taux de formation de particule obtenus via la paramétrisation de [Määttä et al. \(2018\)](#). Dans les conditions de panache, les J_2 prédits par la paramétrisation et dérivés des concentrations en H_2SO_4 estimées par le proxy sont de très bonnes approximations des J_2 obtenus via la mesure. Ceci confirme que l'acide sulfurique est l'espèce principale qui nucléé dans le panache volcanique.

En accord avec l'objectif (2), nous avons eu recours à la modélisation via le modèle Méso-NH et les résultats sont exposés dans le chapitre 4.

Nous avons utilisé une version simplifiée du modèle (version 0D) pour ajouter le processus de nucléation au sein du schéma d'aérosol (ORILAM). L'introduction de paramétrisations de la nucléation binaire H_2SO_4 - H_2O a nécessité de repenser les mécanismes

de compétition entre la condensation et la nucléation. La section 4.2 met en exergue la validation des processus de FNP et leurs bon fonctionnement au sein du modèle. Dans cette section nous avons présenté le cycle diurne de photo-oxydation du dioxyde de soufre qui conduit à la formation d'acide sulfurique dans le schéma chimique ReLACS. Nous avons montré qu'il existe un régime limite dans la production d' H_2SO_4 pour les fortes concentration en SO_2 du fait du facteur limitant en radicaux hydroxyles (OH) et qu'en fonction des concentrations en ozone, ce régime est différent. De plus, nous avons étudié la sensibilité des processus de FNP aux paramètres d'entrée du modèle 0D. En comparant des simulations incluant des évolutions temporelles estivales à des simulations caractérisées par des valeurs hivernales nous avons montré que dans le modèle, la FNP est bien sensible aux conditions météorologiques (température, humidité, rayonnement). En effet, pour des conditions estivales, les taux de nucléation simulés engendrent une production de particules supérieure à celles pour des conditions hivernales de 31 %. Cette différence s'explique par le fait que le calcul du taux de nucléation est fortement dépendant du rayonnement (OH) qui est plus important en été. En outre, ces résultats ne sont pas cohérent avec ceux issus des observations. Cette différence est d'une part due à l'absence de dynamique atmosphérique (sources) en version 0D mais également à la non prise en compte de la nucléation ternaire ($\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{NH}_3$) et des influences biogéniques (COV). La FNP est également sensibles aux différentes paramétrisation de la nucléation implémentées dans le modèle. Pour les mêmes conditions météorologiques et la même configuration de simulation, la paramétrisation de [Määttänen et al. \(2018\)](#) produit deux fois plus de particules au pic de nucléation (05 ou 06 UTC selon la saison) que celle de [Vehkamäki et al. \(2002\)](#) et quatre fois plus que celle de [Kulmala and Laaksonen \(1990\)](#). La FNP n'est pas sensible au pas de temps ce qui prouve la stabilité numérique des simulations. Dans cette section, nous avons également décrit une simulation de référence pour laquelle la configuration était basée sur les résultats de l'étude de sensibilité précédente. Grâce aux calculs de la contribution des processus de FNP ajoutés dans le modèle, nous avons su expliquer la variations du nombre de particules et celle du rayon médian de chaque mode (i et j). Enfin, nous avons comparé les évolutions temporelles de la distribution en taille de particules mesurée par le DMPS à celles modélisées via la version 0D de Méso-NH pour le 21 Mai 2015 à l'observatoire du Maïdo (jour de panache). Méso-NH simule un événement de nucléation et un grossissement des particules de manière comparable à celle observée par le DMPS. Le timing de la nucléation est respecté mais le modèle produit deux à trois fois plus de particules à l'instant du pic et après la nucléation. Il faut étudier plus en détail les raisons de ces différences. On peut cependant penser que l'absence du processus de sédimentation et d'évolution physico-chimique de la masse d'air (advection) dans la

version 0D du modèle peut contribuer aux écarts entre l'observation et la modélisation. Par conséquent, nous montrons la nécessité d'effectuer des simulations en 3 dimensions. Pour éviter les problèmes de stabilité numérique en 3D, nous choisissons la configuration 0D suivante : $\sigma_{0_{m,i,j}}$ variable, $R_{nuc} = 12.5$ nm et $\sigma_{nuc} = 1.40$.

Dans une deuxième partie, nous avons simulé le panache volcanique engendré par l'éruption du Piton de la Fournaise lors des 19 et 20 Mai 2015 en trois dimensions via Méso-NH. A partir cette simulation, nous avons étudié les processus de FNP au sein du panache et déterminé spatialement les zones de déclenchement de la nucléation. Les résultats sont exposés dans la section 4.3. En accord avec les observations, le panache simulé se propage à une altitude inférieure à 3000 m et est caractérisé par de forts gradients verticaux et horizontaux de SO_2 . Les concentrations maximales de dioxyde de soufre sont simulées à l'évent (supérieures à 10 000 ppb) et une diminution des concentrations depuis l'évent (sud-ouest) jusqu'à l'océan (nord ouest) est modélisée. Méso-NH simule également les variations diurnes du panache caractérisées par une subsidence nocturne et une augmentation de sa hauteur d'injection dès le levé du soleil grâce au développement de la couche limite. A l'observatoire du Maïdo, l'évolution temporelle des concentrations en SO_2 simulées suit relativement bien celle mesurée à l'exception de deux périodes nocturnes. Le modèle sous-estime d'un facteur 20 les concentrations entre 23 et 00 UTC le 19 mai et surestime celles entre 16 et 22 UTC le 20 mai avec le même facteur. Cette différence est due à une mauvaise orientation du panache. L'orientation dépend de la hauteur d'injection et de la direction des vents. La difficulté de reproduire la hauteur d'injection vient principalement de la forte sensibilité des paramètres du schéma de convection volcanique utilisé, notamment le coefficient d'entraînement. Nous soulignons également la difficulté de reproduire les concentrations en SO_2 la nuit du fait de l'absence de données pouvant contraindre le modèle. En outre, parce que le modèle simule correctement les concentrations de 03 à 11 UTC le 20 mai (période importante pour la compréhension des processus FNP) nous focalisons l'analyse sur cette période. Nous présentons les coupes transversales horizontales et verticales du nombre de particules pour 00, 03, 06 et 12 UTC le 20 mai. La nuit, les concentrations en nombre de particules dans le panache sont proches des concentrations ambiantes. Au lever du soleil, elles augmentent fortement et étonnamment, les zones pour lesquelles les concentrations en nombre de particules sont les plus élevées ne correspondent pas à celles des fortes concentration en SO_2 . Deux raisons permettent d'expliquer cette différence. D'une part, les concentrations de SO_2 peuvent diminuer uniquement par dilution alors que le nombre de particules augmente lorsque la production est supérieure à la dilution. D'autre part, nous expliquons que d'autres processus tels que l'ensoleillement, les variables météorologiques et le nombre de particules

préexistantes sont impliqués dans le processus de nucléation. De plus, nous montrons la comparaison entre les évolutions temporelles simulées et mesurées de la distribution granulométrique des aérosols à l'observatoire. A cet effet, Meso-NH représente correctement l'événement de nucléation ainsi que le grossissement des particules. En outre, il surestime la croissance des particules supérieures à 150 nm à partir de 08 UTC et omet les apports de particules de taille 50 - 200 nm la nuit. Cette remarque met une nouvelle fois en évidence la possibilité d'une émission de particules primaires directement à la source qui n'a pas été prise en compte dans le modèle. Meso-NH sous-estime également d'un ordre de grandeur les concentrations de particules pendant la journée au Maïdo et surtout pendant la nucléation. Ceci est principalement lié au réglage des paramètres du mode de nucléation dont le choix est issu des simulations 0D. Dans l'ULM, alors que les concentrations modélisées de SO₂ concordent fortement avec celles qui ont été mesurées, celles de la concentration en nombre de particules sont supérieures lorsque l'avion est loin du cratère (Maïdo) et inférieures lorsque l'avion est proche. Nous pensons que le compteur de particules a sous-estimé les concentrations de particules sur la première période et que Mésos-NH les sous-estime dans la deuxième en raison des paramètres de nucléation et de l'absence d'émissions primaires. Au levé du soleil, les taux de nucléation modélisés augmentent rapidement et les valeurs maximales ($>10^6 \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) sont simulées à 05 UTC. Cette augmentation montre la forte influence du rayonnement solaire sur le timing de la nucléation. La répartition spatiales des fortes valeurs des taux de nucléation coïncide avec celle des fortes concentrations en SO₂. Les valeurs les plus élevées sont simulées à l'évent ($3 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) et de très fortes valeurs ($10^6 \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) sont également simulées jusqu'à une distance de 30 km du cratère. Nous concluons que la plupart des particules mesurées au Maïdo les 19 et 20 Mai ont été formées 30 minutes plus tôt c'est à dire à plus d'une dizaine de kilomètres de l'observatoire. Les valeurs de J sont également plus élevées au cœur du panache, là où le SO₂ est le plus concentré. Enfin, nous établissons le lien entre l'évolution temporelle des concentrations en nombre de particules (produit), celle des concentrations en SO₂ (source) et celle du taux de nucléation. Ces résultats révèlent que le nombre de particules fraîchement formées inhibe le processus de nucléation avant le coucher du soleil. La concentration maximale en nombre de particules correspondant à ce point de saturation est atteinte vers 10 UTC et est de $7 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$. Ce moment ne correspond pas au maximum du rayonnement solaire (05 UTC).

5.2 Conclusion générale et perspectives

Les travaux de thèse développés dans ce manuscrit s'inscrivent plus généralement dans des problématiques de risques environnementaux (risque naturel), économiques et sociétaux associés aux panaches volcaniques. Nos travaux prennent part également à la compréhension des changements climatiques globaux. En effet, le 5^{ème} rapport d'évaluation du GIEC ([Pachauri et al. \(2014\)](#)) fait état d'un réchauffement de 0,85 °C des températures annuelles moyennes depuis 1880 (seconde Révolution Industrielle), expliqué par l'augmentation de CO₂ dans l'atmosphère résultant de l'activité humaine ([Pachauri and Reisinger \(2008\)](#)). Or, l'impact naturel des panaches volcaniques a lui, au contraire, des effets de refroidissement dans la stratosphère décrits par ailleurs avant l'ère industrielle [Schmidt et al. \(2012\)](#). En participant à l'amélioration des connaissances qui permettent de décrire la physique et l'évolution (vieillesse) des panaches volcaniques nous contribuons donc en partie aux pistes de recherche dédiées à lutter contre le dérèglement climatique.

Les résultats engendrés par l'analyse statistique de la FNP au Maïdo présentent un fort intérêt pour la communauté scientifique qui s'intéresse aux interactions entre la phase gazeuse et la phase aérosol dans la troposphère. De ce fait, ils constituent une référence pour les sites d'altitude en contexte insulaire. Avec une base de données importante et l'utilisation d'instruments récents, cette analyse se place comme étant l'une des rares étude de la FNP effectuée dans l'hémisphère sud ([Kerminen et al. \(2018\)](#)).

Les résultats issus de la seconde étude de la FNP en conditions de panache volcanique sont novateurs. Après l'observation des processus faite par [Boulon et al. \(2011\)](#) dans le panache volcanique de l'Eyjafjallajökull à plusieurs milliers de kilomètre de la source, il s'agit de la première analyse précise (intensité/fréquence) du phénomène en champ proche. Les retombées scientifiques concernent aussi bien la physique atmosphérique que la volcanologie. Ces résultats peuvent également servir d'appui à la modélisation de panaches volcaniques notamment via les bilans de particules et l'initialisation des spectres de distribution. Les spécificités de la FNP dans ces milieux sont multiples (déclenchement d'événements plus fréquent, taux de nucléation très élevé, fortes valeurs de CS) et impactent les concentrations en aérosol à l'échelle régionale.

Les résultats apportés par la modélisation 0D des processus de FNP mettent en exergue la difficulté de représenter correctement le phénomène dans les modèles. Ils s'adressent principalement aux utilisateurs de modèles atmosphériques et particulièrement de Mésos-NH.

Enfin, la simulation tri-dimensionnelle des processus de FNP au sein du panache volcanique du Piton de la fournaise est unique. En effet, à notre connaissance aucune

représentation tri-dimensionnelle à fine échelle du phénomène n'a encore été réalisée pour de telles conditions. Elle apporte des informations importantes sur la localisation et le déclenchement des processus impliqués et permet d'expliquer les bilans sur le nombre de particules réalisés à l'observatoire du Maïdo lors des éruptions. En plus de s'adresser aux volcanologues et aux physiciens de l'atmosphère, cette étude intéresse également les utilisateurs de modèles régionaux de pollution climatique.

Enfin, nous sommes conscient que ce travail de thèse peut-être amélioré et nous proposons plusieurs perspectives d'études.

Suite à l'analyse de la FNP en conditions normales au Maïdo nous suggérons l'utilisation de rétro-trajectoires à fines échelles (locales) qui permettraient d'identifier plus précisément les sources potentielles de la nucléation à l'observatoire. Nous proposons également la mesure in situ de particules au dessus de la végétation, de l'océan et des zones urbanisées de l'île pour mieux caractériser les sources d'aérosol primaires et secondaires. En réponse à ces demandes, trois projet sont en cours sur l'île de la Réunion. La programme scientifique BIO-MAIDO (<https://lacy.univ-reunion.fr/activites/programmes-de-recherche/bio>), financé par l'Agence National de la Recherche (ANR) a pour objectif de mieux comprendre les mécanismes chimiques et biologiques en présence de nuages contrôlant la formation de matière organique sur les particules fines en suspension dans l'air. Le projet OCTAVE (Oxygenated organic Compounds in the Tropical Atmosphere : variability and atmosphere-biosphere Exchanges, https://www.belspo.be/belspo/brain-be/projects/OCTAVE_en.pdf) vise à fournir une meilleure évaluation du budget et du rôle des COV dans les régions tropicales, et en particulier au-dessus des océans, en s'appuyant sur une approche intégrée combinant des mesures in situ, l'extraction de données satellite et de la modélisation.

Suite à la campagne STRAP et aux résultats de l'étude de la FNP au Maïdo en condition de panache, nous suggérons la mise en œuvre d'une campagne de mesure des panaches volcaniques en champs proche. En effet, l'hypothèse de la formation de particules primaires à proximité de la lave nécessite d'être vérifiée par des mesures (notamment celle du nombre de particules et celle de l'acide sulfurique). Nous sommes conscient que cette vérification in situ est complexe puisqu'elle dépend des conditions d'accessibilité et également de la fragilité des appareils et de leur efficacité de mesure dans de telles conditions. Néanmoins un groupement de recherche européen MIST (Group for the Modeling, Imaging, Sensing and Tracing volcanic plumes, <http://site.mist.eu/>) s'est récemment formé. Il vise à quantifier les processus proches de la source et les propriétés évolutives des aérosols volatiles et solides (chimiques, microphysiques, optiques, radiatifs), y compris les

aérosols primaires et secondaires. L'un des but est également d'améliorer la modélisation de la chimie des gaz à haute température à la source et de l'évolution chimique à basse température dans le panache proche de la source, afin de définir une «source efficace d'émissions» pour les modèles atmosphériques à grande échelle.

D'un point de vue plus technique, nous pourrions améliorer le schéma d'aérosol ORILAM dans Méso-NH en implémentant un troisième mode de distribution en taille des particules afin de pouvoir mieux discriminer les modes nucléation Aitken et accumulation. Nous suggérons également l'implémentation de la nucléation ternaire et celles induite par les ions qui tendraient à représenter plus fidèlement la nucléation quotidienne dans le modèle. De plus, le schéma de convection volcanique utilisé est très sensible et a besoin d'être testé sur d'autres études de cas. Enfin, les aérosols présents dans les panaches volcaniques ont des effets indirects puisqu'il peuvent servir de noyaux de condensation (Cloud Condensation Nuclei, CCN) et de gouttelettes nuageuses. Cette aspect n'a pas été développé dans cette thèse mais est d'un intérêt crucial en ce qui concerne les effets climatiques à long termes. En outre, ils sont abordées dans la publication de [Rose et al. \(2019\)](#) et dans celle de [Pianezze et al 2019 \(in prep\)](#).

Annexe A

Figures et tableaux

RH (%)	10	25	50	80
P_{OH}	0.047	0.12	0.23	0.38

TABLE A.1 – Taux de production de radicaux OH (%) pour différents taux d’humidité relative (%) à $t = 298K$, source [Seinfeld and Pandis \(2006\)](#)

Noms	Valeurs	Signification
XTBEGIN	0.	Début de la simulation (en seconde)
XTEND	86400.	Fin de la simulation (en seconde)
XDTACT	2.	Pas de temps de la simulation (en seconde)
XDTOUT	60	Pas de temps de sortie (en seconde)
CMETEOFIL	"METEO.UPDATE"	Appel de la namelist METEO.UPDATE
CINITFILE	"BOX.INIT.MAIDO"	Appel de la namelist BOX.INIT.MAIDO
COUFILE	"BOX.OUT"	Nom fichier de sortie simulation
CREULTFILE	"BOX.RESULT.MAIDO"	Nom fichier sortie résultat
LORILAM	TRUE	Activation ORILAM (schéma aérosol)
XINIRADIUSI	0.01	Rayon moyen mode I (μm)
XINIRADIUSJ	0.5	Rayon moyen mode J (μm)
XINISIGI	1.89	Sigma mode I
XINISIGJ	2.02	Sigma mode J
CMINERAL	"EQSAM"	
CORGANIC	"NONE"	
CCONDENSATION	"TRUE"	Activation de la condensation
CCOAGULATION	"TRUE"	Activation de la coagulation
CNUCLEATION	"MAATTANEN"	Activation de la nucléation de Maattanen et al., 2018

TABLE A.2 – Listing de quelques variables appartenant à la namelist principale de contrôle "CHCONTROL1.nam" ainsi que leurs valeurs et significations.

Nom de l'espèce	Valeur	Signification
O3	2.00E+01	Ozone (ppb)
OH	1.00E-11	Hydroxyde (ppb)
SO2	100.E-00	Dioxyde de soufre (ppb)
SULF	1.00E-01	Acide sulfurique (ppb)
SO4I	1.00E-04	Aérosols sulfatés dans le mode I
SO4J	1.00E-01	Aérosols sulfatés dans le mode J

TABLE A.3 – Listing de quelques noms d'espèces chimiques et d'aérosols appartenant à la namelist "BOX.INIT.MAIDO" ainsi que leurs concentration et leur significations.

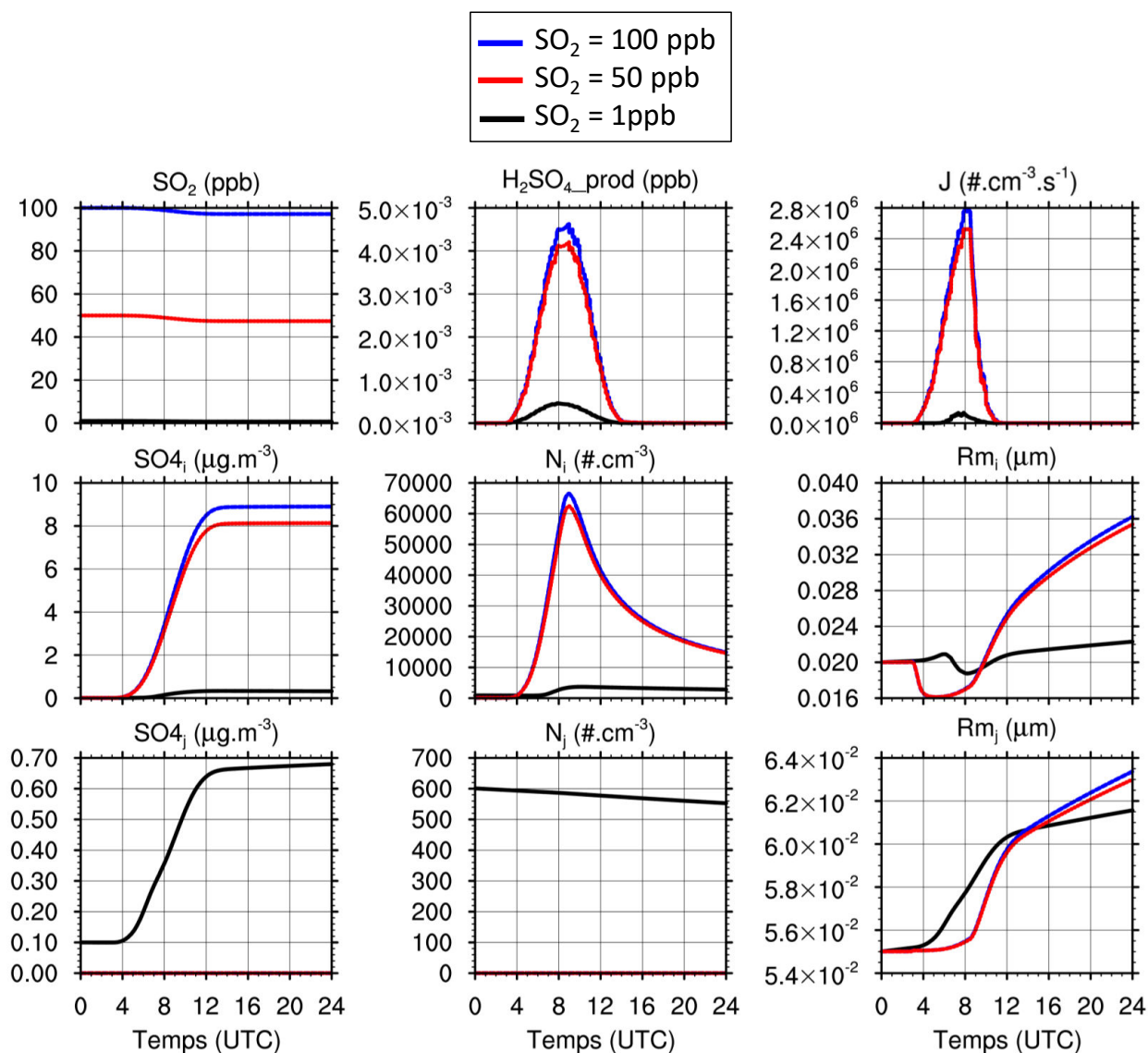


FIGURE A.1 – Sensibilité de la simulation de référence aux concentrations initiales de dioxyde de soufre. Les variables permettant de faire l'analyse sont la concentration a) SO₂ (ppb), b) la concentration en H₂SO₄ (ppb) après résolution de la distribution (concentration restante), c) le taux de nucléation J (#.cm⁻³.s⁻¹), ainsi que les concentration massiques en sulfates d) et g) SO₄_{*ij*} (µg.m⁻³) et les paramètres de distribution dans les deux modes e), f), h) et i) (N_{0ij} , R_{ij})

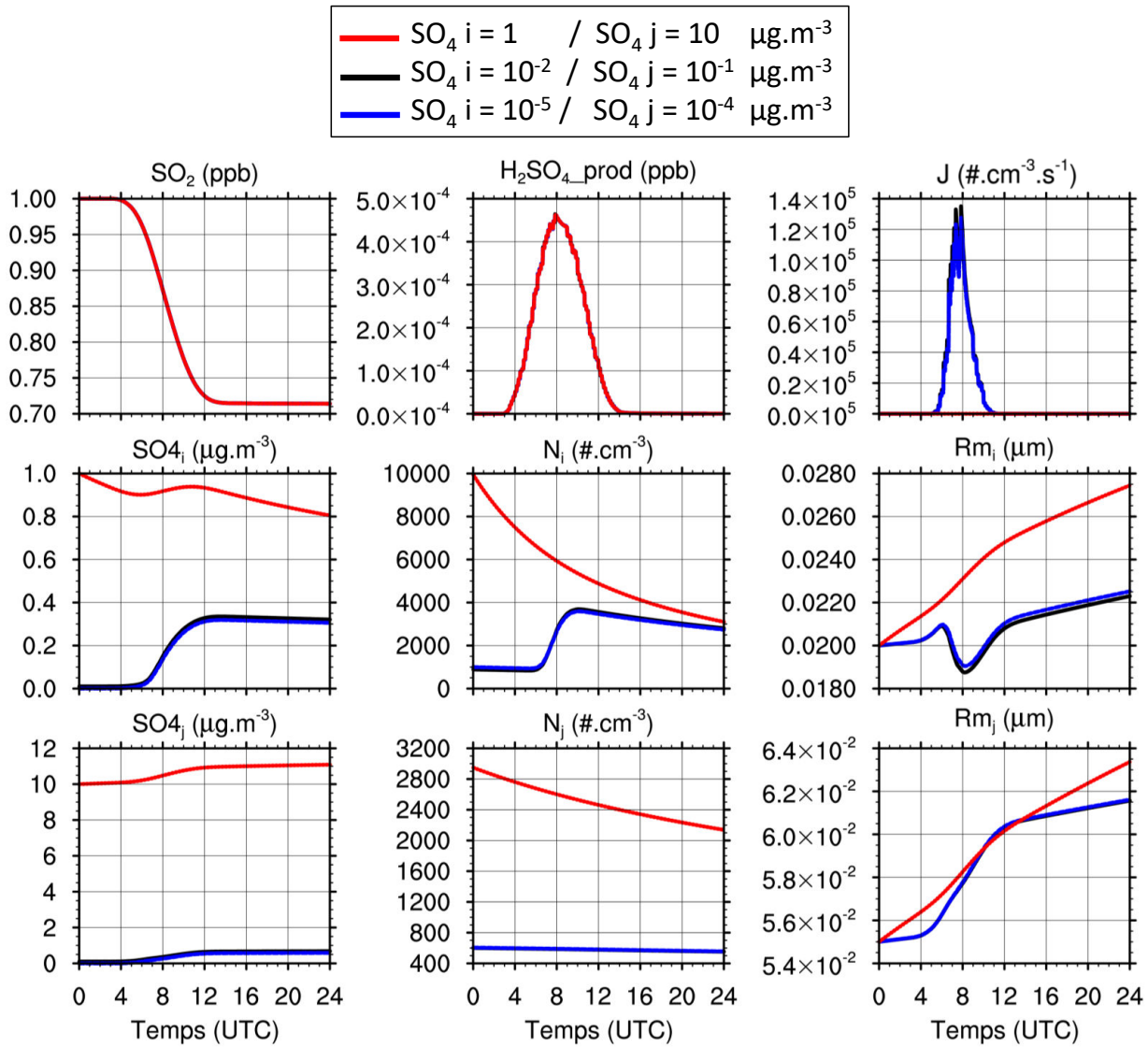


FIGURE A.2 – Sensibilité de la simulation de référence aux concentrations initiales de sulfates dans le mode i et dans le mode j . Les variables permettant de faire l'analyse sont la concentration a) SO_2 (ppb), b) la concentration en H_2SO_4 (ppb) après résolution de la distribution (concentration restante), c) le taux de nucléation J ($\#. \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$), ainsi que les concentration massiques en sulfates d) et g) SO_{4ij} ($\mu\text{g.m}^{-3}$) et les paramètres de distribution dans les deux modes e), f), h) et i) (N_{0ij} , R_{ij})

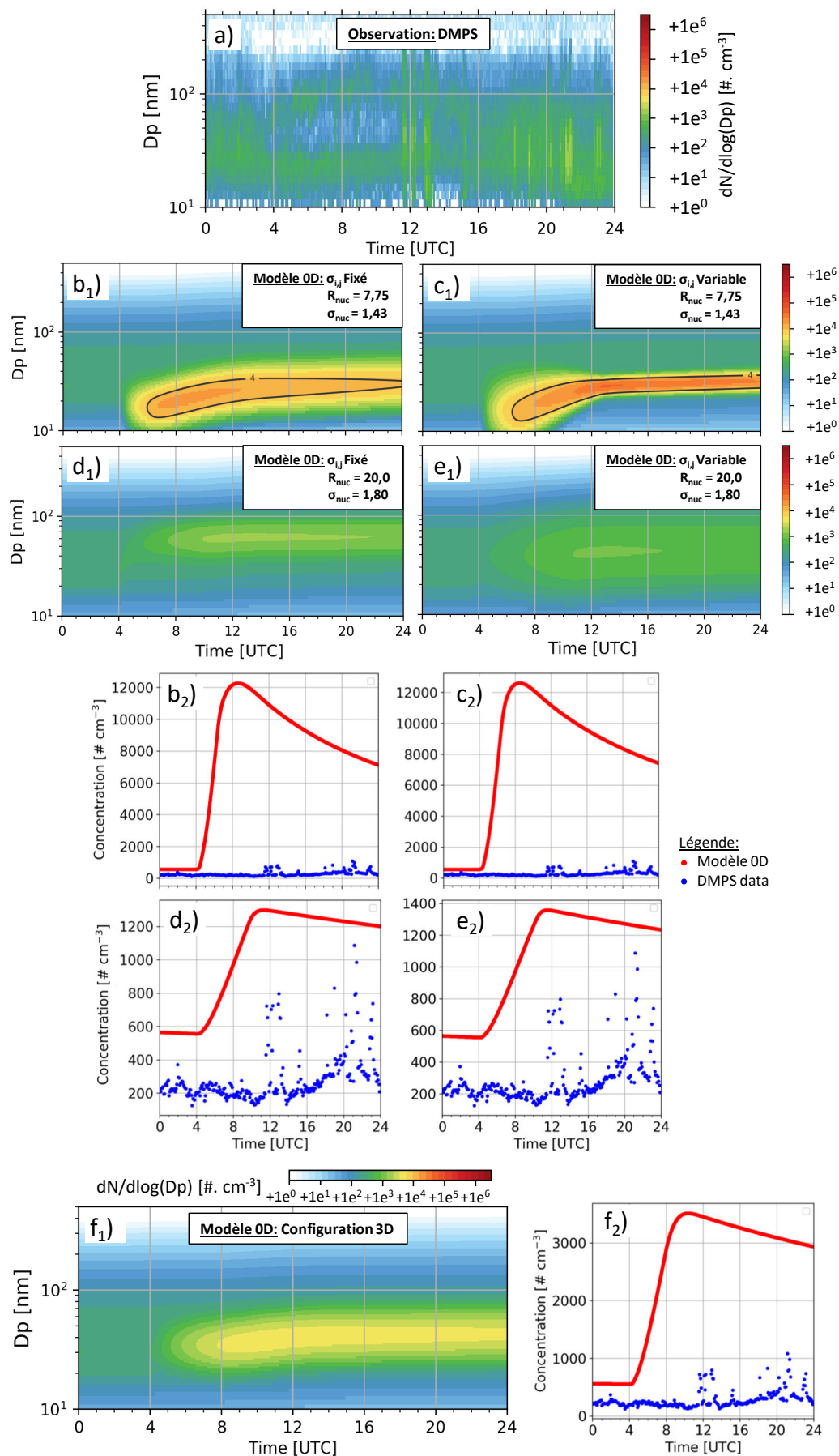


FIGURE A.3 – Simulation S1, cas du 12/01/2015

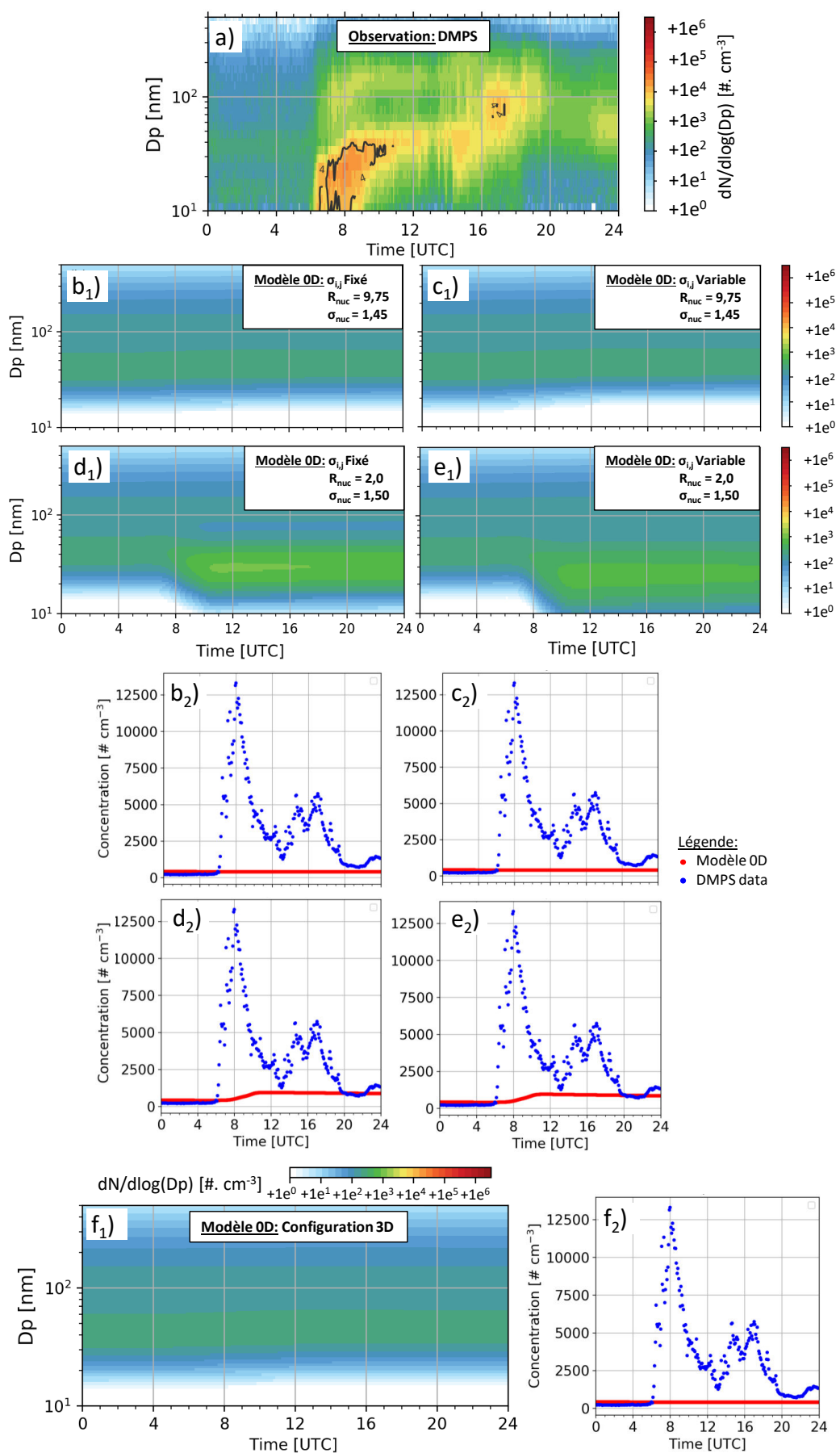


FIGURE A.4 – Simulation S2, cas du 31/07/2015

Références

- Adams, J. B., Mann, M. E., and Ammann, C. M. : Proxy evidence for an El Nino-like response to volcanic forcing, *Nature*, 426, 274, 2003.
- Aitken, J. : On the number of dust particles in the atmosphere, 1888.
- Allen, A., Oppenheimer, C., Ferm, M., Baxter, P., Horrocks, L., Galle, B., McGonigle, A., and Duffell, H. : Primary sulfate aerosol and associated emissions from Masaya Volcano, Nicaragua, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 107, ACH-5, 2002.
- Allen, A. G., Baxter, P. J., and Ottley, C. J. : Gas and particle emissions from Soufrière Hills Volcano, Montserrat, West Indies : characterization and health hazard assessment, *Bulletin of Volcanology*, 62, 8–19, 2000.
- Almeida, J., Schobesberger, S., Kürten, A., Ortega, I. K., Kupiainen-Määttä, O., Praplan, A. P., Adamov, A., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., et al. : Molecular understanding of sulphuric acid–amine particle nucleation in the atmosphere, *Nature*, 502, 359, 2013.
- Ammann, M. and Burtscher, H. : Characterization of ultrafine aerosol particles in Mt. Etna emissions, *Bulletin of Volcanology*, 52, 577–583, 1990.
- Ammann, M., Burtscher, H., and Siegmann, H. : Monitoring volcanic activity by characterization of ultrafine aerosol emissions, *Journal of Aerosol Science*, 21, S275–S278, 1990.
- Ammann, M., Scherrer, L., Mueller, W., Burtscher, H., and Siegmann, H.-C. : Continuous monitoring of ultrafine aerosol emissions at Mt. Etna, *Geophysical research letters*, 19, 1387–1390, 1992.
- Ammann, M., Hauert, R., Burtscher, H., and Siegmann, H. : Photoelectric charging of ultrafine volcanic aerosols : detection of Cu (I) as a tracer of chlorides in magmatic gases, *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 98, 551–556, 1993.

- Andersson, S. M., Martinsson, B. G., Vernier, J.-P., Friberg, J., Brenninkmeijer, C. A., Hermann, M., Van Velthoven, P. F., and Zahn, A. : Significant radiative impact of volcanic aerosol in the lowermost stratosphere, *Nature communications*, 6, 7692, 2015.
- Arnalds, O. : The influence of volcanic tephra (ash) on ecosystems, in : *Advances in agronomy*, vol. 121, pp. 331–380, Elsevier, 2013.
- Arstila, H., Korhonen, P., and Kulmala, M. : Ternary nucleation : kinetics and application to water–ammonia–hydrochloric acid system, *Journal of aerosol science*, 30, 131–138, 1999.
- Asano, S. : Estimation of the size distribution of Pinatubo volcanic dust from Bishop’s ring simulations, *Geophysical research letters*, 20, 447–450, 1993.
- Asano, S., Sekine, M., Kobayashi, M., and Murai, K. : Atmospheric turbidity and aerosol size distribution in winter at Tsukuba : Effects of the eruption of E1 Chichon, *Journal of the Meteorological Society of Japan. Ser. II*, 63, 453–463, 1985.
- Asaturov, M. L., Budyko, M. I., Vinnikov, K. I., Groisman, P. I., and Kabanov, A. S. : *Volcanoes, stratospheric aerosol, and the earth’s climate*, Leningrad Gidrometeoizdat, 1986.
- Asmi, E., Sipilä, M., Manninen, H., Vanhanen, J., Lehtipalo, K., Gagné, S., Neitola, K., Mirme, A., Mirme, S., Tamm, E., et al. : Results of the first air ion spectrometer calibration and intercomparison workshop, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 141–154, 2009.
- Ayers, G., Gillett, R., and Gras, J. : On the vapor pressure of sulfuric acid, *Geophysical Research Letters*, 7, 433–436, 1980.
- Bagnato, E., Aiuppa, A., Parello, F., Calabrese, S., D’alessandro, W., Mather, T., McGonigle, A., Pyle, D., and Wängberg, I. : Degassing of gaseous (elemental and reactive) and particulate mercury from Mount Etna volcano (Southern Italy), *Atmospheric Environment*, 41, 7377–7388, 2007.
- Bagnato, E., Aiuppa, A., Parello, F., Allard, P., Shinohara, H., Liuzzo, M., and Giudice, G. : New clues on the contribution of Earth’s volcanism to the global mercury cycle, *Bulletin of Volcanology*, 73, 497–510, 2011.

- Balagizi, C. M., Kasereka, M. M., Cuoco, E., and Liotta, M. : Rain-plume interactions at Nyiragongo and Nyamulagira volcanoes and associated rainwater hazards, East Africa, *Applied geochemistry*, 81, 76–89, 2017.
- Baldy, S., Ancellet, G., Bessafi, M., Badr, A., and Luk, D. : Field observations of the vertical distribution of tropospheric ozone at the island of Reunion (southern tropics), *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 101, 23 835–23 849, 1996.
- Band, W. : Dissociation treatment of condensing systems, *The Journal of Chemical Physics*, 7, 324–326, 1939.
- Barsotti, S., Andronico, D., Neri, A., Del Carlo, P., Baxter, P., Aspinall, W., and Hincks, T. : Quantitative assessment of volcanic ash hazards for health and infrastructure at Mt. Etna (Italy) by numerical simulation, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 192, 85–96, 2010.
- Bartirromo, A., Guignard, G., Lumaga, M. R. B., Barattolo, F., Chiodini, G., Avino, R., Guerriero, G., and Barale, G. : The cuticle micromorphology of in situ *Erica arborea* L. exposed to long-term volcanic gases, *Environmental and experimental botany*, 87, 197–206, 2013.
- Baxter, P. J. : Health hazards of volcanic eruptions, *Journal of the Royal College of Physicians of London*, 17, 180, 1983.
- Baxter, P. J. and Horwell, C. J. : Impacts of eruptions on human health, in : *The Encyclopedia of Volcanoes*, pp. 1035–1047, Elsevier, 2015.
- Baxter, P. J., Baubron, J.-C., and Coutinho, R. : Health hazards and disaster potential of ground gas emissions at Furnas volcano, Sao Miguel, Azores, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 92, 95–106, 1999.
- Bechtold, P., Bazile, E., Guichard, F., Mascart, P., and Richard, E. : A mass-flux convection scheme for regional and global models, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 127, 869–886, 2001.
- Becker, R. and Döring, W. : Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dämpfen, *Annalen der Physik*, 416, 719–752, 1935.
- Bègue, N., Tulet, P., Chaboureau, J.-P., Roberts, G., Gomes, L., and Mallet, M. : Long-range transport of Saharan dust over northwestern Europe during EUCAARI 2008

- campaign : Evolution of dust optical properties by scavenging, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 117, 2012.
- Binkowski, F. S. and Roselle, S. J. : Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) model aerosol component 1. Model description, *Journal of geophysical research : Atmospheres*, 108, 2003.
- Binkowski, F. S. and Shankar, U. : The regional particulate matter model : 1. Model description and preliminary results, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 100, 26 191–26 209, 1995.
- Birmili, W., Stratmann, F., and Wiedensohler, A. : Design of a DMA-based size spectrometer for a large particle size range and stable operation, *Journal of Aerosol Science*, 30, 549–553, 1999.
- Bolin, B. : The general circulation of the atmosphere as deduced with the aid of tracers, WMO (World Meteorol. Organ.), 1965.
- Bonn, B., Kulmala, M., Riipinen, I., Sihto, S.-L., and Ruuskanen, T. : How biogenic terpenes govern the correlation between sulfuric acid concentrations and new particle formation, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 113, 2008.
- Boulon, J., Sellegri, K., Hervo, M., and Laj, P. : Observations of nucleation of new particles in a volcanic plume, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108, 12 223–12 226, 2011.
- Burtscher, H., Cohn, P., Scherrer, L., Siegmann, H., Faraci, G., Pennisi, A., Privitera, V., Cristofolini, R., and Scribano, V. : Investigation of submicron volcanic aerosol-particles by photoelectron emission, *Journal of volcanology and geothermal research*, 33, 349–353, 1987.
- Bzdek, B. R. and Johnston, M. V. : New particle formation and growth in the troposphere, 2010.
- Cai, C., Zhang, X., Wang, K., Zhang, Y., Wang, L., Zhang, Q., Duan, F., He, K., and Yu, S.-C. : Incorporation of new particle formation and early growth treatments into WRF/Chem : Model improvement, evaluation, and impacts of anthropogenic aerosols over East Asia, *Atmospheric environment*, 124, 262–284, 2016.

- Carrico, C. M., Kus, P., Rood, M. J., Quinn, P. K., and Bates, T. S. : Mixtures of pollution, dust, sea salt, and volcanic aerosol during ACE-Asia : Radiative properties as a function of relative humidity, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 108, 2003.
- Casadevall, T. J., Rose Jr, W. I., Fuller, W. H., Hunt, W. H., Hart, M. A., Moyers, J. L., Woods, D. C., Chuan, R. L., and Friend, J. P. : Sulfur dioxide and particles in quiescent volcanic plumes from Poas, Arenal, and Colima volcanos, Costa Rica and Mexico, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 89, 9633–9641, 1984.
- Cazenave, A. : Global change : Sea level and volcanoes, *Nature*, 438, 35, 2005.
- Chenoweth, M. : Two major volcanic cooling episodes derived from global marine air temperature, AD 1807–1827, *Geophysical Research Letters*, 28, 2963–2966, 2001.
- Christiansen, B. : Volcanic eruptions, large-scale modes in the Northern Hemisphere, and the El Niño–Southern Oscillation, *Journal of Climate*, 21, 910–922, 2008.
- Chuan, R., Woods, D., and McCormick, M. : Characterization of aerosols from eruptions of Mount St. Helens, *Science*, 211, 830–832, 1981.
- Church, J. A., White, N. J., and Arblaster, J. M. : Significant decadal-scale impact of volcanic eruptions on sea level and ocean heat content, *Nature*, 438, 74, 2005.
- Cilento, R. : The volcanic eruption at Blanche Bay, Territory of New Guinea, May, 1937, *The Historical Society of Queensland Journal*, 3, 37–49, 1937.
- Clark, T. L. and Farley, R. : Severe downslope windstorm calculations in two and three spatial dimensions using anelastic interactive grid nesting : A possible mechanism for gustiness, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 41, 329–350, 1984.
- Cohard, J.-M. and Pinty, J.-P. : A comprehensive two-moment warm microphysical bulk scheme. I : Description and tests, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 126, 1815–1842, 2000.
- Cole-Dai, J. : Volcanoes and climate, *Wiley Interdisciplinary Reviews : Climate Change*, 1, 824–839, 2010.
- Crassier, V., Suhre, K., Tulet, P., and Rosset, R. : Development of a reduced chemical scheme for use in mesoscale meteorological models, *Atmospheric Environment*, 34, 2633–2644, 2000.

- Cripps, J., Widdowson, M., Spicer, R., and Jolley, D. : Coastal ecosystem responses to late stage Deccan Trap volcanism : the post K–T boundary (Danian) palynofacies of Mumbai (Bombay), west India, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 216, 303–332, 2005.
- Cuddeback, R., Koeller, R., and Drickamer, H. : The effect of pressure on diffusion in water and in sulfate solutions, *The Journal of Chemical Physics*, 21, 589–597, 1953.
- Curtius, J. : Nucleation of atmospheric aerosol particles, *Comptes Rendus Physique*, 7, 1027–1045, 2006.
- Dauhut, T., Chaboureau, J.-P., Escobar, J., and Mascart, P. : Large-eddy simulations of Hector the convective making the stratosphere wetter, *Atmospheric Science Letters*, 16, 135–140, 2015.
- de Silva, S. : Global change : Eruptions linked to El Niño, *Nature*, 426, 239, 2003.
- Delmelle, P. : Environmental impacts of tropospheric volcanic gas plumes, *Geological Society, London, Special Publications*, 213, 381–399, 2003.
- Delmelle, P., Stix, J., Bourque, C. P.-A., Baxter, P. J., Garcia-Alvarez, J., and Barquero, J. : Dry deposition and heavy acid loading in the vicinity of Masaya Volcano, a major sulfur and chlorine source in Nicaragua, *Environmental science & technology*, 35, 1289–1293, 2001.
- Delmelle, P., Lambert, M., Dufrière, Y., Gerin, P., and Óskarsson, N. : Gas/aerosol–ash interaction in volcanic plumes : new insights from surface analyses of fine ash particles, *Earth and Planetary Science Letters*, 259, 159–170, 2007.
- Deshler, T., Johnson, B. J., and Rozier, W. R. : Balloonborne measurements of Pinatubo aerosol during 1991 and 1992 at 41 N : Vertical profiles, size distribution, and volatility, *Geophysical Research Letters*, 20, 1435–1438, 1993.
- Dockery, D. W., Pope, C. A., Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris Jr, B. G., and Speizer, F. E. : An association between air pollution and mortality in six US cities, *New England journal of medicine*, 329, 1753–1759, 1993.
- Doyle, G. J. : Self-nucleation in the sulfuric acid-water system, *The Journal of Chemical Physics*, 35, 795–799, 1961.

- Duggen, S., Olgun, N., Croot, P., Hoffmann, L. J., Dietze, H., Delmelle, P., and Teschner, C. : The role of airborne volcanic ash for the surface ocean biogeochemical iron-cycle : a review, *Biogeosciences (BG)*, 7, 827–844, 2010.
- Dunne, E. M., Gordon, H., Kürten, A., Almeida, J., Duplissy, J., Williamson, C., Ortega, I. K., Pringle, K. J., Adamov, A., Baltensperger, U., et al. : Global atmospheric particle formation from CERN CLOUD measurements, *Science*, 354, 1119–1124, 2016.
- Durand, J., Tulet, P., Leriche, M., Bielli, S., Villeneuve, N., Di Muro, A., and Fillipi, J.-B. : Modeling the lava heat flux during severe effusive volcanic eruption : an important impact on surface air quality, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 119, 11–729, 2014.
- Durand, M. and Grattan, J. : Effects of volcanic air pollution on health, *The Lancet*, 357, 164, 2001.
- Duval, M., Badat, F., Cambert, H., Collin, E., Cuët, P., Durasnel, L., Hoarau, L., Le Goff, R., Maurel, L., Moullama, A., et al. : Paramètres Physico-Chimiques & Phytoplancton, 2015.
- Eatough, D., Caka, F., and Farber, R. : The conversion of SO₂ to sulfate in the atmosphere, *Israel Journal of Chemistry*, 34, 301–314, 1994.
- Eddudóttir, S. D., Erlendsson, E., and Gísladóttir, G. : Effects of the Hekla 4 tephra on vegetation in Northwest Iceland, *Vegetation history and archaeobotany*, 26, 389–402, 2017.
- Edmonds, M., Oppenheimer, C., Pyle, D., Herd, R., and Thompson, G. : SO₂ emissions from Soufrière Hills Volcano and their relationship to conduit permeability, hydrothermal interaction and degassing regime, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 124, 23–43, 2003.
- Ehn, M., Junninen, H., Petäjä, T., Kurtén, T., Kerminen, V.-M., Schobesberger, S., Manninen, H., Ortega, I., Vehkamäki, H., Kulmala, M., et al. : Composition and temporal behavior of ambient ions in the boreal forest, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 8513–8530, 2010.
- Ehn, M., Thornton, J. A., Kleist, E., Sipilä, M., Junninen, H., Pullinen, I., Springer, M., Rubach, F., Tillmann, R., Lee, B., et al. : A large source of low-volatility secondary organic aerosol, *Nature*, 506, 476, 2014.

- Elliott, A., Singh, N., Loveridge, P., Harcourt, S., Smith, S., Pnaiser, R., Kavanagh, K., Robertson, C., Ramsay, C., McMenamin, J., et al. : Syndromic surveillance to assess the potential public health impact of the Icelandic volcanic ash plume across the United Kingdom, April 2010, *Eurosurveillance*, 15, 2010.
- Ellis, S. and Thwaites, J. : Vapour–liquid equilibria of nitric acid–water–sulphuric acid mixtures, *Journal of Applied Chemistry*, 7, 152–160, 1957.
- Ellsaesser, H. W. : Isolating the climatogenic effects of volcanoes, Tech. rep., Lawrence Livermore National Lab., CA (USA), 1983.
- Enghoff, M. and Svensmark, H. : The role of atmospheric ions in aerosol nucleation—a review, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 4911–4923, 2008.
- Evan, A. T., Vimont, D. J., Heidinger, A. K., Kossin, J. P., and Bennartz, R. : The role of aerosols in the evolution of tropical North Atlantic Ocean temperature anomalies, *Science*, 324, 778–781, 2009.
- Fairall, C., Bradley, E. F., Hare, J., Grachev, A., and Edson, J. : Bulk parameterization of air–sea fluxes : Updates and verification for the COARE algorithm, *Journal of climate*, 16, 571–591, 2003.
- Farkas, L. : Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 125, 236–242, 1927.
- Farlow, N. H., Oberbeck, V. R., Snetsinger, K. G., Ferry, G. V., Polkowski, G., and Hayes, D. M. : Size distributions and mineralogy of ash particles in the stratosphere from eruptions of Mount St. Helens, *Science*, 211, 832–834, 1981.
- Faroux, S., Kaptué Tchuenté, A., Roujean, J.-L., Masson, V., Martin, E., and Moigne, P. L. : ECOCLIMAP-II/Europe : A twofold database of ecosystems and surface parameters at 1 km resolution based on satellite information for use in land surface, meteorological and climate models, *Geoscientific Model Development*, 6, 563–582, 2013.
- Fischer, E. M., Luterbacher, J., Zorita, E., Tett, S., Casty, C., and Wanner, H. : European climate response to tropical volcanic eruptions over the last half millennium, *Geophysical research letters*, 34, 2007.
- Flohn and Henning : STRATOSPHERISCHE STAUBWOLKEN VULKANISCHER HERKUNFT Von H. Flohn und D. Henning, Universität Bonn Nach Informationen,

- die der eine von uns (F.) auf einem Symposium für Tropische Meteorologie in Rotorua (Neusee, Meteorologische Rundschau, 16, 89, 1963.
- Ford, I. and Arstila, H. : Critical clusters and droplet nucleation rates using Monte Carlo simulation and the second nucleation theorem, *Journal of Aerosol Science*, p. S41, 1998.
- Foster, G. and Rahmstorf, S. : Global temperature evolution 1979–2010, *Environmental Research Letters*, 6, 044 022, 2011.
- Foucart, B., Sellegri, K., Tulet, P., Rose, C., Metzger, J.-M., and Picard, D. : High occurrence of new particle formation events at the Maïdo high-altitude observatory (2150 m), Réunion (Indian Ocean), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 9243–9261, 2018.
- Fountoukis, C., Riipinen, I., Denier Van Der Gon, H., Charalampidis, P., Pilinis, C., Wiedensohler, A., O’Dowd, C., Putaud, J., Moerman, M., and Pandis, S. N. : Simulating ultrafine particle formation in Europe using a regional CTM : contribution of primary emissions versus secondary formation to aerosol number concentrations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 8663–8677, 2012.
- Franklin, B. : Meteorological imaginations and conjectures, *Manchester Literary and Philosophical Society Memoirs and Proceedings*, 2, 122, 1784.
- Frenkel, J. : Statistical theory of condensation phenomena, *The Journal of Chemical Physics*, 7, 200–201, 1939.
- Friedlander, S. and Wang, C. : The self-preserving particle size distribution for coagulation by Brownian motion, *Journal of Colloid and interface Science*, 22, 126–132, 1966.
- Friedlander, S., Smoke, D., and Haze, J. W. : Sons, New York, 1977.
- Frogner, P., Gíslason, S. R., and Óskarsson, N. : Fertilizing potential of volcanic ash in ocean surface water, *Geology*, 29, 487–490, 2001.
- Gale, E. F. : Enzymes concerned in the primary utilization of amino acids by bacteria, *Bacteriological reviews*, 4, 135, 1940.
- Ge, X., Wexler, A. S., and Clegg, S. L. : Atmospheric amines—Part II. Thermodynamic properties and gas/particle partitioning, *Atmospheric Environment*, 45, 561–577, 2011.
- Gelbard, F., Tambour, Y., and Seinfeld, J. H. : Sectional representations for simulating aerosol dynamics, *Journal of Colloid and Interface Science*, 76, 541–556, 1980.

- Gerlach, T. : Volcanic sources of tropospheric ozone-depleting trace gases, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 5, 2004.
- Gervais, B. R. and MacDonald, G. M. : Tree-ring and summer-temperature response to volcanic aerosol forcing at the northern tree-line, Kola Peninsula, Russia, The Holocene, 11, 499–505, 2001.
- Giauque, W., Hornung, E., Kunzler, J., and Rubin, T. : The Thermodynamic Properties of Aqueous Sulfuric Acid Solutions and Hydrates from 15 to 300K., *Journal of the American Chemical Society*, 82, 62–70, 1960.
- Gillett, N., Weaver, A., Zwiers, F., and Wehner, M. : Detection of volcanic influence on global precipitation, *Geophysical Research Letters*, 31, 2004.
- Girshick, S. L. and Chiu, C.-P. : Kinetic nucleation theory : A new expression for the rate of homogeneous nucleation from an ideal supersaturated vapor, *The journal of chemical physics*, 93, 1273–1277, 1990.
- Glass, N. R., Glass, G. E., and Rennie, P. J. : Effects of acid precipitation, *Environmental Science & Technology*, 13, 1350–1355, 1979.
- Gmitro, J. I. and Vermeulen, T. : Vapor-liquid equilibria for aqueous sulfuric acid, *AIChE Journal*, 10, 740–746, 1964.
- Gooding, J. L., Clanton, U. S., Gabel, E. M., and Warren, J. L. : El Chichón volcanic ash in the stratosphere : particle abundances and size distributions after the 1982 eruption, *Geophysical Research Letters*, 10, 1033–1036, 1983.
- Gordon, H., Kirkby, J., Baltensperger, U., Bianchi, F., Breitenlechner, M., Curtius, J., Dias, A., Dommen, J., Donahue, N. M., Dunne, E. M., et al. : Causes and importance of new particle formation in the present-day and preindustrial atmospheres, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 122, 8739–8760, 2017.
- Griffin, R. J., Nguyen, K., Dabdub, D., and Seinfeld, J. H. : A coupled hydrophobic-hydrophilic model for predicting secondary organic aerosol formation, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 44, 171–190, 2003.
- Grini, A., Tulet, P., and Gomes, L. : Dusty weather forecasts using the MesoNH mesoscale atmospheric model, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 111, 2006.

- Gudmundsson, G. : Respiratory health effects of volcanic ash with special reference to Iceland. A review, *The clinical respiratory journal*, 5, 2–9, 2011.
- Guenther, A., Jiang, X., Heald, C., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Emmons, L., and Wang, X. : The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2. 1) : an extended and updated framework for modeling biogenic emissions, 2012.
- Gunnarsson, T. G., Arnalds, O., Appleton, G., Méndez, V., and Gill, J. A. : Ecosystem recharge by volcanic dust drives broad-scale variation in bird abundance, *Ecology and evolution*, 5, 2386–2396, 2015.
- Hansell, A. and Oppenheimer, C. : Health hazards from volcanic gases : a systematic literature review, *Archives of Environmental Health : An International Journal*, 59, 628–639, 2004.
- Hansen, J., Lacis, A., Ruedy, R., and Sato, M. : Potential climate impact of Mount Pinatubo eruption, *Geophysical Research Letters*, 19, 215–218, 1992.
- Harker, A. B. : The formation of sulfate in the stratosphere through the gas phase oxidation of sulfur dioxide, *Journal of Geophysical Research*, 80, 3399–3401, 1975.
- Harrington, D. Y. and Kreidenweis, S. M. : Simulations of sulfate aerosol dynamics—I : Model description, *Atmospheric Environment*, 32, 1691–1700, 1998.
- Harshvardhan, M. : Perturbation of the zonal radiation balance by a stratospheric aerosol layer, 1979.
- Hegg, D. and Baker, M. : Nucleation in the atmosphere, *Reports on progress in Physics*, 72, 056 801, 2009.
- Heintzenberg, J. : Fine particles in the global troposphere A review, *Tellus B*, 41, 149–160, 1989.
- Heist, R. H. and Reiss, H. : Hydrates in supersaturated binary sulfuric acid-water vapor, *The Journal of Chemical Physics*, 61, 573–581, 1974.
- Henschel, H., Navarro, J. C. A., Yli-Juuti, T., Kupiainen-Määttä, O., Olenius, T., Ortega, I. K., Clegg, S. L., Kurtén, T., Riipinen, I., and Vehkamäki, H. : Hydration of atmospherically relevant molecular clusters : Computational chemistry and classical thermodynamics, *The Journal of Physical Chemistry A*, 118, 2599–2611, 2014.

- Hidy, G. M., Katz, J. L., and Mirabel, P. : Sulfate aerosol formation and growth in the stratosphere, *Atmospheric Environment* (1967), 12, 887–892, 1978.
- Hirsikko, A., Nieminen, T., Gagné, S., Lehtipalo, K., Manninen, H., Ehn, M., Hörrak, U., Kerminen, V.-M., Laakso, L., McMurry, P., et al. : Atmospheric ions and nucleation : a review of observations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 767–798, 2011.
- Hirsikko, A., Tiitta, P., Beukes, J., Laakso, L., and Vakkari, V. : Characterisation of sub-micron particle number concentrations and formation events in the western Bushveld Igneous Complex, South Africa, 2012.
- Hobbs, P. V., Tuell, J. P., Hegg, D. A., Radke, L. F., and Eltgroth, M. W. : Particles and gases in the emissions from the 1980–1981 volcanic eruptions of Mt. St. Helens, *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 87, 11 062–11 086, 1982.
- Hobbs, P. V., Radke, L. F., Lyons, J. H., Ferek, R. J., Coffman, D. J., and Casadevall, T. J. : Airborne measurements of particle and gas emissions from the 1990 volcanic eruptions of Mount Redoubt, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 96, 18 735–18 752, 1991.
- Hofmann, D. and Rosen, J. : Stratospheric sulfuric acid fraction and mass estimate for the 1982 volcanic eruption of El Chichon, *Geophysical research letters*, 10, 313–316, 1983.
- Holmes, N. S. : A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications, *Atmospheric Environment*, 41, 2183–2201, 2007.
- Hornung, E. and Giauque, W. : The Vapor Pressure of Water Over Aqueous Sulfuric Acid at 25, *Journal of the American Chemical Society*, 77, 2744–2746, 1955.
- Horwell, C. J. : Grain-size analysis of volcanic ash for the rapid assessment of respiratory health hazard, *Journal of Environmental Monitoring*, 9, 1107–1115, 2007.
- Horwell, C. J. and Baxter, P. J. : The respiratory health hazards of volcanic ash : a review for volcanic risk mitigation, *Bulletin of Volcanology*, 69, 1–24, 2006.
- Huebert, B., Vitousek, P., Sutton, J., Elias, T., Heath, J., Coeppicus, S., Howell, S., and Blomquist, B. : Volcano fixes nitrogen into plant-available forms, *Biogeochemistry*, 47, 111–118, 1999.

- Humphreys, W. J. : Volcanic dust and other factors in the production of climatic changes, and their possible relation to ice ages, *Journal of the Franklin Institute*, 176, 131–160, 1913.
- Hutchinson, G., Mosier, A., and Andre, C. : Ammonia and Amine Emissions from a Large Cattle Feedlot 1, *Journal of Environmental Quality*, 11, 288–293, 1982.
- Iles, C. E. and Hegerl, G. C. : The global precipitation response to volcanic eruptions in the CMIP5 models, *Environmental Research Letters*, 9, 104 012, 2014.
- Iles, C. E., Hegerl, G. C., Schurer, A. P., and Zhang, X. : The effect of volcanic eruptions on global precipitation, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 118, 8770–8786, 2013.
- Ilyinskaya, E., Schmidt, A., Mather, T. A., Pope, F. D., Witham, C., Baxter, P., Jóhannsson, T., Pfeffer, M., Barsotti, S., Singh, A., et al. : Understanding the environmental impacts of large fissure eruptions : Aerosol and gas emissions from the 2014–2015 Holuhraun eruption (Iceland), *Earth and Planetary Science Letters*, 472, 309–322, 2017.
- Jacobson, M. Z., Turco, R. P., Jensen, E. J., and Toon, O. B. : Modeling coagulation among particles of different composition and size, *Atmospheric Environment*, 28, 1327–1338, 1994.
- Jaeger-Voirol, A. and Mirabel, P. : Heteromolecular nucleation in the sulfuric acid-water system, *Atmospheric Environment (1967)*, 23, 2053–2057, 1989.
- Jaeger-Voirol, A., Mirabel, P., and Reiss, H. : Hydrates in supersaturated binary sulfuric acid–water vapor : A reexamination, *The Journal of chemical physics*, 87, 4849–4852, 1987.
- Johnson, N. and Parnell Jr, R. : Composition, distribution and neutralization of “acid rain” derived from Masaya volcano, Nicaragua, *Tellus B : Chemical and Physical Meteorology*, 38, 106–117, 1986.
- Jolley, D. W., Widdowson, M., and Self, S. : Volcanogenic nutrient fluxes and plant ecosystems in large igneous provinces : an example from the Columbia River Basalt Group, *Journal of the Geological Society*, 165, 955–966, 2008.

- Jones, D. S., Martini, A. M., Fike, D. A., and Kaiho, K. : A volcanic trigger for the Late Ordovician mass extinction ? Mercury data from south China and Laurentia, *Geology*, 45, 631–634, 2017.
- Jonsson, Å., Hallquist, M., and Ljungström, E. : The effect of temperature and water on secondary organic aerosol formation from ozonolysis of limonene, Δ 3-carene and α -pinene, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 6541–6549, 2008.
- Jorgensen, W. L., Chandrasekhar, J., Madura, J. D., Impey, R. W., and Klein, M. L. : Comparison of simple potential functions for simulating liquid water, *The Journal of chemical physics*, 79, 926–935, 1983.
- Junge, C. E., Chagnon, C. W., and Manson, J. E. : Stratospheric aerosols, *Journal of Meteorology*, 18, 81–108, 1961.
- Junninen, H., Ehn, M., Petäjä, T., Luosujärvi, L., Kotiaho, T., Kostianen, R., Rohner, U., Gonin, M., Fuhrer, K., Kulmala, M., et al. : A high-resolution mass spectrometer to measure atmospheric ion composition, *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, 1039–1053, 2010.
- Kaminski, E., Tait, S., Ferrucci, F., Martet, M., Hirn, B., and Husson, P. : Estimation of ash injection in the atmosphere by basaltic volcanic plumes : The case of the Eyjafjallajökull 2010 eruption, *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 116, 2011.
- Kasahara, M. : Aerosol Particle Formation from Photochemical Oxidation of, *Measurement*, 3, 1, 1967.
- Kathmann, S. M. : Understanding the chemical physics of nucleation, *Theoretical Chemistry Accounts*, 116, 169–182, 2006.
- Kathmann, S. M., Schenter, G. K., Garrett, B. C., Chen, B., and Siepmann, J. I. : Thermodynamics and kinetics of nanoclusters controlling gas-to-particle nucleation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 10 354–10 370, 2009.
- Katz, J. L. : Homogeneous nucleation theory and experiment : A survey, *Pure and applied chemistry*, 64, 1661–1666, 1992.
- Kazil, J., Harrison, R. G., and Lovejoy, E. R. : Tropospheric new particle formation and the role of ions, *Space science reviews*, 137, 241–255, 2008.

- Kerminen, V.-M. and Wexler, A. S. : Post-fog nucleation of H₂SO₄ H₂O particles in smog, *Atmospheric Environment*, 28, 2399–2406, 1994.
- Kerminen, V.-M., Petäjä, T., Manninen, H., Paasonen, P., Nieminen, T., Sipilä, M., Junninen, H., Ehn, M., Gagné, S., Laakso, L., et al. : Atmospheric nucleation : highlights of the EUCAARI project and future directions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 10 829–10 848, 2010.
- Kerminen, V.-M., Chen, X., Vakkari, V., Petäjä, T., Kulmala, M., and Bianchi, F. : Atmospheric new particle formation and growth : review of field observations, *Environmental Research Letters*, 13, 103 003, 2018.
- Kesselmeier, J. and Staudt, M. : Biogenic volatile organic compounds (VOC) : an overview on emission, physiology and ecology, *Journal of atmospheric chemistry*, 33, 23–88, 1999.
- Khodri, M., Izumo, T., Vialard, J., Janicot, S., Cassou, C., Lengaigne, M., Mignot, J., Gastineau, G., Guilyardi, E., Lebas, N., et al. : Tropical explosive volcanic eruptions can trigger El Niño by cooling tropical Africa, *Nature communications*, 8, 778, 2017.
- Kim, D., Park, S., Song, Y., Kim, D., and Lee, K. : Brownian coagulation of polydisperse aerosols in the transition regime, *Journal of Aerosol Science*, 34, 859–868, 2003.
- Kirkby, J., Duplissy, J., Sengupta, K., Frege, C., Gordon, H., Williamson, C., Heinritzi, M., Simon, M., Yan, C., Almeida, J., et al. : Ion-induced nucleation of pure biogenic particles, *Nature*, 533, 521, 2016.
- Klobas, J. E., Wilmouth, D. M., Weisenstein, D. K., Anderson, J. G., and Salawitch, R. J. : Ozone depletion following future volcanic eruptions, *Geophysical Research Letters*, 44, 7490–7499, 2017.
- Knollenberg, R. G. and Huffman, D. : Measurements of the aerosol size distributions in the El Chichon cloud, *Geophysical Research Letters*, 10, 1025–1028, 1983.
- Kondratyev, K. Y. : *Volcanoes and Climate*. WCP-54, WMO/TD-No. 166, World Meteorological Organization, Geneva, 103, 1988.
- Kondratyev, K. Y. and Galindo, I. : *Volcanic Activity and Climate*. A. Deepak Publ., 1997.
- Kulmala, M. and Kerminen, V.-M. : On the formation and growth of atmospheric nanoparticles, *Atmospheric Research*, 90, 132–150, 2008.

- Kulmala, M. and Laaksonen, A. : Binary nucleation of water–sulfuric acid system : Comparison of classical theories with different H₂SO₄ saturation vapor pressures, *The Journal of Chemical Physics*, 93, 696–701, 1990.
- Kulmala, M. and Viisanen, Y. : Homogeneous nucleation : Reduction of binary nucleation to homomolecular nucleation, *Journal of Aerosol Science*, 22, S97–S100, 1991.
- Kulmala, M., Laaksonen, A., and Pirjola, L. : Parameterizations for sulfuric acid/water nucleation rates, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 103, 8301–8307, 1998.
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.-M., Birmili, W., and McMurry, P. : Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles : a review of observations, *Journal of Aerosol Science*, 35, 143–176, 2004.
- Kulmala, M., Petäjä, T., Nieminen, T., Sipilä, M., Manninen, H. E., Lehtipalo, K., Dal Maso, M., Aalto, P. P., Junninen, H., Paasonen, P., et al. : Measurement of the nucleation of atmospheric aerosol particles, *Nature protocols*, 7, 1651, 2012.
- Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H. E., Nieminen, T., Petäjä, T., Sipilä, M., Schobesberger, S., Rantala, P., et al. : Direct observations of atmospheric aerosol nucleation, *Science*, 339, 943–946, 2013.
- Kulmala, M., Petäjä, T., Ehn, M., Thornton, J., Sipilä, M., Worsnop, D., and Kerminen, V.-M. : Chemistry of atmospheric nucleation : on the recent advances on precursor characterization and atmospheric cluster composition in connection with atmospheric new particle formation, *Annual review of physical chemistry*, 65, 21–37, 2014.
- Kulmala, M., Luoma, K., Virkkula, A., Petäjä, T., Paasonen, P., Kerminen, V.-M., Nie, W., Qi, X., Shen, Y., Chi, X., et al. : On the mode-segregated aerosol particle number concentration load : contributions of primary and secondary particles in Hyytiälä and Nanjing, 2016.
- Kunzler, J. and Giaque, W. : Aqueous Sulfuric Acid. Heat Capacity. Partial Specific Heat Content of Water at 25 and -20, *Journal of the American Chemical Society*, 74, 3472–3476, 1952.
- Kurtén, T., Noppel, M., Vehkamäki, H., Salonen, M., and Kulmala, M. : Quantum chemical studies of hydrate formation of H₂SO₄ and HSO₄, 2007.
- Laaksonen, A., Talanquer, V., and Oxtoby, D. W. : Nucleation : Measurements, theory, and atmospheric applications, *Annual Review of Physical Chemistry*, 46, 489–524, 1995.

- Labitzke, K. and McCormick, M. : Stratospheric temperature increases due to Pinatubo aerosols, *Geophysical Research Letters*, 19, 207–210, 1992.
- Lac, C., Chaboureau, P., Masson, V., Pinty, P., Tulet, P., Escobar, J., Leriche, M., Barthe, C., Aouizerats, B., Augros, C., et al. : Overview of the Meso-NH model version 5.4 and its applications, *Geoscientific Model Development Discussions*, pp. 1929–1969, 2018.
- Lafore, J. P., Stein, J., Asencio, N., Bougeault, P., Ducrocq, V., Duron, J., Fischer, C., Hérel, P., Mascart, P., Masson, V., et al. : The Meso-NH atmospheric simulation system. Part I : Adiabatic formulation and control simulations, 16, 90–109, 1997.
- Lai, F., Friedlander, S., Pich, J., and Hidy, G. : The self-preserving particle size distribution for Brownian coagulation in the free-molecule regime, *Journal of Colloid and Interface Science*, 39, 395–405, 1972.
- Lamarque, J.-F., Bond, T. C., Eyring, V., Granier, C., Heil, A., Klimont, Z., Lee, D., Liousse, C., Mieville, A., Owen, B., et al. : Historical (1850–2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols : methodology and application, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 7017–7039, 2010.
- Lamb, H. H. : Volcanic dust in the atmosphere ; with a chronology and assessment of its meteorological significance, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 266, 425–533, 1970.
- Langmann, B., Zakšek, K., Hort, M., and Duggen, S. : Volcanic ash as fertiliser for the surface ocean, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 3891–3899, 2010.
- Lanz, V., Prévôt, A., Alfarra, M., Weimer, S., Mohr, C., DeCarlo, P., Gianini, M., Hueglin, C., Schneider, J., Favez, O., et al. : Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe : an overview, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 10 453–10 471, 2010.
- Le Guern, F., Bernard, A., and Chevrier, R. : Soufriere of Guadeloupe 1976–1977 eruption—Mass and energy transfer and volcanic health hazards, *Bulletin Volcanologique*, 43, 577–593, 1980.
- Lean, J. L. and Rind, D. H. : How natural and anthropogenic influences alter global and regional surface temperatures : 1889 to 2006, *Geophysical Research Letters*, 35, 2008.

- Lee, C., Kim, Y. J., Tanimoto, H., Bobrowski, N., Platt, U., Mori, T., Yamamoto, K., and Hong, C. S. : High ClO and ozone depletion observed in the plume of Sakurajima volcano, Japan, *Geophysical Research Letters*, 32, 2005.
- Lee, K. : Change of particle size distribution during Brownian coagulation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 92, 315–325, 1983.
- Lee, K., Chen, J., and Gieseke, J. : Log-normally preserving size distribution for Brownian coagulation in the free-molecule regime, *Aerosol Science and Technology*, 3, 53–62, 1984.
- Leriche, M., Pinty, J., Mari, C., and Gazen, D. : A cloud chemistry module for the 3-D cloud-resolving mesoscale model Meso-NH with application to idealized cases, *Geoscientific Model Development*, 6, 1275–1298, 2013.
- Lesouëf, D. : Étude numérique des circulations locales à la Réunion : application à la dispersion de polluants, Ph.D. thesis, Université de la Réunion, 2010.
- Li, Q., Jiang, J., and Hao, J. : A review of aerosol nanoparticle formation from ions, *KONA Powder and Particle Journal*, p. 2015013, 2015.
- Liu, F., Chai, J., Wang, B., Liu, J., Zhang, X., and Wang, Z. : Global monsoon precipitation responses to large volcanic eruptions, *Scientific reports*, 6, 24 331, 2016.
- Liu, J., Wang, B., Cane, M. A., Yim, S.-Y., and Lee, J.-Y. : Divergent global precipitation changes induced by natural versus anthropogenic forcing, *Nature*, 493, 656, 2013.
- Loukonen, V., Kurtén, T., Ortega, I., Vehkamäki, H., Padua, A. A., Sellegri, K., and Kulmala, M. : Enhancing effect of dimethylamine in sulfuric acid nucleation in the presence of water—a computational study, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 4961–4974, 2010.
- Lupascu, A., Easter, R., Zaveri, R., Shrivastava, M., Pekour, M., Tomlinson, J., Yang, Q., Matsui, H., Hodzic, A., Zhang, Q., et al. : Modeling particle nucleation and growth over northern California during the 2010 CARES campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 12 283–12 313, 2015.
- Määttänen, A., Merikanto, J., Henschel, H., Duplissy, J., Makkonen, R., Ortega, I. K., and Vehkamäki, H. : New Parameterizations for Neutral and Ion-Induced Sulfuric Acid-Water Particle Formation in Nucleation and Kinetic Regimes, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 123, 1269–1296, 2018.

- Madonia, P. and Liotta, M. : Chemical composition of precipitation at Mt. Vesuvius and Vulcano Island, Italy : volcanological and environmental implications, *Environmental Earth Sciences*, 61, 159–171, 2010.
- Madronich, S. and Flocke, S. : The role of solar radiation in atmospheric chemistry, in : *Environmental photochemistry*, pp. 1–26, Springer, 1999.
- Makkonen, R., Asmi, A., Kerminen, V.-M., Boy, M., Arneth, A., Guenther, A., and Kulmala, M. : BVOC-aerosol-climate interactions in the global aerosol-climate model ECHAM5. 5-HAM2, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 10 077–10 096, 2012.
- Mann, G., Carslaw, K., Ridley, D., Spracklen, D., Pringle, K., Merikanto, J., Korhonen, H., Schwarz, J., Lee, L., Manktelow, P., et al. : Intercomparison of modal and sectional aerosol microphysics representations within the same 3-D global chemical transport model, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 4449–4476, 2012a.
- Mann, M. E., Cane, M. A., Zebiak, S. E., and Clement, A. : Volcanic and solar forcing of the tropical Pacific over the past 1000 years, *Journal of Climate*, 18, 447–456, 2005.
- Mann, M. E., Fuentes, J. D., and Rutherford, S. : Underestimation of volcanic cooling in tree-ring-based reconstructions of hemispheric temperatures, *Nature Geoscience*, 5, 202, 2012b.
- Martin, R., Mather, T., Pyle, D., Power, M., Allen, A., Aiuppa, A., Horwell, C., and Ward, E. : Composition-resolved size distributions of volcanic aerosols in the Mt. Etna plumes, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 113, 2008.
- Martin, R., Witt, M., Sawyer, G., Thomas, H., Watt, S., Bagnato, E., Calabrese, S., Aiuppa, A., Delmelle, P., Pyle, D., et al. : Bioindication of volcanic mercury (Hg) deposition around Mt. Etna (Sicily), *Chemical Geology*, 310, 12–22, 2012.
- Masson, V. : A physically-based scheme for the urban energy budget in atmospheric models, *Boundary-layer meteorology*, 94, 357–397, 2000.
- Masson, V., Champeaux, J.-L., Chauvin, F., Meriguet, C., and Lacaze, R. : A global database of land surface parameters at 1-km resolution in meteorological and climate models, *Journal of climate*, 16, 1261–1282, 2003.
- Mather, T., Pyle, D., and Oppenheimer, C. : Tropospheric volcanic aerosol, *Geophysical Monograph-American Geophysical Union*, 139, 189–212, 2003.

- Mather, T., Tsanev, V., Pyle, D., McGonigle, A., Oppenheimer, C., and Allen, A. : Characterization and evolution of tropospheric plumes from Lascar and Villarrica volcanoes, Chile, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 109, 2004.
- Matsui, H., Koike, M., Takegawa, N., Kondo, Y., Takami, A., Takamura, T., Yoon, S.-j., Kim, S.-W., Lim, H.-C., and Fast, J. D. : Spatial and temporal variations of new particle formation in East Asia using an NPF-explicit WRF-chem model : North-south contrast in new particle formation frequency, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 118, 11–647, 2013.
- McCormick, M. P., Thomason, L. W., and Trepte, C. R. : Atmospheric effects of the Mt Pinatubo eruption, *Nature*, 373, 399, 1995.
- McGraw, R. and Wu, D. T. : Kinetic extensions of the nucleation theorem, *The Journal of chemical physics*, 118, 9337–9347, 2003.
- McGregor, S. and Timmermann, A. : The effect of explosive tropical volcanism on ENSO, *Journal of climate*, 24, 2178–2191, 2011.
- Merikanto, J., Vehkamäki, H., and Zapadinsky, E. : Monte Carlo simulations of critical cluster sizes and nucleation rates of water, *The Journal of chemical physics*, 121, 914–924, 2004.
- Merikanto, J., Spracklen, D., Mann, G., Pickering, S., and Carslaw, K. : Impact of nucleation on global CCN, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 8601–8616, 2009.
- Merikanto, J., Duplissy, J., Määttänen, A., Henschel, H., Donahue, N. M., Brus, D., Schobesberger, S., Kulmala, M., and Vehkamäki, H. : Effect of ions on sulfuric acid-water binary particle formation : 1. Theory for kinetic-and nucleation-type particle formation and atmospheric implications, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 121, 1736–1751, 2016.
- Metzger, S. M. : Gas/aerosol partitioning : A simplified method for global modeling, 2000.
- Middleton, P. and Kiang, C. : A kinetic aerosol model for the formation and growth of secondary sulfuric acid particles, *Journal of Aerosol Science*, 9, 359–385, 1978.
- Mikkonen, S., Romakkaniemi, S., Smith, J., Korhonen, H., Petäjä, T., Plass-Duelmer, C., Boy, M., McMurry, P., Lehtinen, K., Joutsensaari, J., et al. : A statistical proxy for sulphuric acid concentration, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 11 319–11 334, 2011.

- Millard, G., Mather, T., Pyle, D., Rose, W. I., and Thornton, B. : Halogen emissions from a small volcanic eruption : Modeling the peak concentrations, dispersion, and volcanically induced ozone loss in the stratosphere, *Geophysical Research Letters*, 33, 2006.
- Mirabel, P. and Clavelin, J. : Experimental study of nucleation in binary mixtures : The nitric acid–water and sulfuric acid–water systems, *The Journal of Chemical Physics*, 68, 5020–5027, 1978.
- Mirabel, P. and Katz, J. L. : Binary homogeneous nucleation as a mechanism for the formation of aerosols, *The Journal of Chemical Physics*, 60, 1138–1144, 1974.
- Mitchell, J. M. : A preliminary evaluation of atmospheric pollution as a cause of the global temperature fluctuation of the past century, in : *Global Effects of Environmental Pollution*, pp. 139–155, Springer, 1970.
- Mossop, S. : Stratospheric particles at 20 km, *Nature*, 199, 325, 1963.
- Muthers, S., Anet, J., Raible, C., Brönnimann, S., Rozanov, E., Arfeuille, F., Peter, T., Shapiro, A., Beer, J., Steinhilber, F., et al. : Northern hemispheric winter warming pattern after tropical volcanic eruptions : Sensitivity to the ozone climatology, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 119, 1340–1355, 2014.
- Nadykto, A., Herb, J., Yu, F., Xu, Y., and Nazarenko, E. : Estimating the Lower Limit of the Impact of Amines on Nucleation in the Earth’s Atmosphere, *Entropy*, 17, 2764–2780, 2015.
- Newhall, C. G. and Fruchter, J. S. : Volcanic activity : a review for health professionals., *American journal of public health*, 76, 10–24, 1986.
- Nieminen, T., Kerminen, V.-M., Petäjä, T., Aalto, P. P., Arshinov, M., Asmi, E., Baltensperger, U., Beddows, D., Beukes, J. P., Collins, D., et al. : Global analysis of continental boundary layer new particle formation based on long-term measurements, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 14 737–14 756, 2018.
- Noilhan, J. and Planton, S. : A simple parameterization of land surface processes for meteorological models, *Monthly weather review*, 117, 536–549, 1989.
- Noppel, M., Vehkamäki, H., and Kulmala, M. : An improved model for ternary nucleation of sulfuric acid–ammonia–water, *The Journal of chemical physics*, 116, 4221–4227, 2002.

- Notcutt, G. and Davies, F. : Accumulation of volcanogenic fluoride by vegetation : Mt. Etna, Sicily, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 39, 329–333, 1989.
- Nriagu, J. and Becker, C. : Volcanic emissions of mercury to the atmosphere : global and regional inventories, *Science of the Total Environment*, 304, 3–12, 2003.
- Oberbeck, V., Danielsen, E., Snetsinger, K., Ferry, G., Fong, W., and Hayes, D. : Effect of the eruption of El Chichon on stratospheric aerosol size and composition, *Geophysical Research Letters*, 10, 1021–1024, 1983.
- O’Dowd, C. D., Jimenez, J. L., Bahreini, R., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., Hämeri, K., Pirjola, L., Kulmala, M., Jennings, S. G., and Hoffmann, T. : Atmospheric science : Marine aerosols and iodine emissions (Reply), *Nature*, 433, E13, 2005.
- Olgun, N., Duggen, S., Croot, P. L., Delmelle, P., Dietze, H., Schacht, U., Óskarsson, N., Siebe, C., Auer, A., and Garbe-Schönberg, D. : Surface ocean iron fertilization : The role of airborne volcanic ash from subduction zone and hot spot volcanoes and related iron fluxes into the Pacific Ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, 25, 2011.
- Ostwald, W. : Ostwald’s dilution law, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2, 36–37, 1888.
- O’Dowd, C. D. and Hoffmann, T. : Coastal new particle formation : A review of the current state-of-the-art, *Environmental Chemistry*, 2, 245–255, 2006.
- Pachauri, R. K. and Reisinger, A. : Bilan 2007 des changements climatiques : Rapport de synthèse, GIEC, 2008.
- Pachauri, R. K., Allen, M. R., Barros, V. R., Broome, J., Cramer, W., Christ, R., Church, J. A., Clarke, L., Dahe, Q., Dasgupta, P., et al. : Climate change 2014 : synthesis report. Contribution of Working Groups I, II and III to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC, 2014.
- Pantillon, F., Chaboureaud, J.-P., Lac, C., and Mascart, P. : On the role of a Rossby wave train during the extratropical transition of Hurricane Helene (2006), *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 139, 370–386, 2013.
- Paton, J. : Noctilucent clouds (Noctilucent cloud height and geographical position and association with meteorological conditions in lower stratosphere), *Meteorological Magazine*, 93, 161–179, 1964.

- Pausata, F. S., Chafik, L., Caballero, R., and Battisti, D. S. : Impacts of high-latitude volcanic eruptions on ENSO and AMOC, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112, 13 784–13 788, 2015.
- Peng, Y., Shen, C., Wang, W.-C., and Xu, Y. : Response of summer precipitation over Eastern China to large volcanic eruptions, *Journal of Climate*, 23, 818–824, 2010.
- Penner, J. E., Andreae, M., Annegarn, H., Barrie, L., Feichter, J., Hegg, D., Jayaraman, A., Leitch, R., Murphy, D., Nganga, J., et al. : Aerosols, their direct and indirect effects, in : *Climate Change 2001 : The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, pp. 289–348, Cambridge University Press, 2001.
- Pergaud, J., Masson, V., Malardel, S., and Couvreux, F. : A parameterization of dry thermals and shallow cumuli for mesoscale numerical weather prediction, *Boundary-layer meteorology*, 132, 83, 2009.
- Pierce, J. and Adams, P. : Uncertainty in global CCN concentrations from uncertain aerosol nucleation and primary emission rates, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 1339–1356, 2009.
- Poberaj, C. S., Staehelin, J., and Brunner, D. : Missing stratospheric ozone decrease at Southern Hemisphere middle latitudes after Mt. Pinatubo : a dynamical perspective, *Journal of the atmospheric sciences*, 68, 1922–1945, 2011.
- Pollack, J. B., Toon, O. B., Sagan, C., Summers, A., Baldwin, B., and Van Camp, W. : Volcanic explosions and climatic change : A theoretical assessment, *Journal of Geophysical Research*, 81, 1071–1083, 1976.
- Porter, J. N. and Clarke, A. D. : Aerosol size distribution models based on in situ measurements, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 102, 6035–6045, 1997.
- Posner, L. N. and Pandis, S. N. : Sources of ultrafine particles in the Eastern United States, *Atmospheric Environment*, 111, 103–112, 2015.
- Power, H. and Mills, D. : Solar radiation climate change over Southern Africa and an assessment of the radiative impact of volcanic eruptions, *International journal of climatology*, 25, 295–318, 2005.
- Pratsinis, S. E. : Simultaneous nucleation, condensation, and coagulation in aerosol reactors, *Journal of Colloid and Interface Science*, 124, 416–427, 1988.

- Preining, O., Wagner, P., Pohl, F., and Szymanski, W. : Heterogeneous nucleation and droplet growth, in : Annual Conference of the Association for Aerosol Research, vol. 20, 1981.
- Prestipino, S., Laio, A., and Tosatti, E. : Systematic improvement of classical nucleation theory, *Physical review letters*, 108, 225 701, 2012.
- Pyle, D. M. and Mather, T. A. : The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle, *Atmospheric Environment*, 37, 5115–5124, 2003.
- Radke, L. F. : Sulphur and sulphate from Mt Erebus, *Nature*, 299, 710, 1982.
- Ramaswamy, V., Chanin, M.-L., Angell, J., Barnett, J., Gaffen, D., Gelman, M., Keckhut, P., Koshelkov, Y., Labitzke, K., Lin, J.-J., et al. : Stratospheric temperature trends : Observations and model simulations, *Reviews of Geophysics*, 39, 71–122, 2001.
- Ramsay, W. : The probable solution of the climate problem in geology, *Geological Magazine*, 61, 152–163, 1924.
- Reddington, C. L., Carslaw, K., Spracklen, D., Frontoso, M., Collins, L., Merikanto, J., Minikin, A., Hamburger, T., Coe, H., Kulmala, M., et al. : Primary versus secondary contributions to particle number concentrations in the European boundary layer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 12 007–12 036, 2011.
- Reiss, H. : The kinetics of phase transitions in binary systems, *The Journal of Chemical Physics*, 18, 840–848, 1950.
- Riccobono, F., Schobesberger, S., Scott, C. E., Dommen, J., Ortega, I. K., Rondo, L., Almeida, J., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., et al. : Oxidation products of biogenic emissions contribute to nucleation of atmospheric particles, *Science*, 344, 717–721, 2014.
- Rio, C., Hourdin, F., and Chédin, A. : Numerical simulation of tropospheric injection of biomass burning products by pyro-thermal plumes, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 3463–3478, 2010.
- Roberts, T., Braban, C., Martin, R., Oppenheimer, C., Adams, J., Cox, R., Jones, R., and Griffiths, P. : Modelling reactive halogen formation and ozone depletion in volcanic plumes, *Chemical Geology*, 263, 151–163, 2009.

- Robock, A. : Volcanoes and climate, in : *Climate and Geo-Sciences*, pp. 309–314, Springer, 1989.
- Robock, A. : The volcanic contribution to climate change of the past 100 years, in : *Developments in atmospheric science*, vol. 19, pp. 429–443, Elsevier, 1991.
- Robock, A. : Volcanic eruptions and climate, *Reviews of geophysics*, 38, 191–219, 2000.
- Rose, C. : Nucléation et formation de nouvelles particules à haute altitude, Ph.D. thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2014.
- Rose, C., Foucart, B., Picard, D., Colomb, A., Metzger, J.-M., Tulet, P., and Selligri, K. : New particle formation in the active volcanic plume of the Piton de la Fournaise : specific features from a long-term dataset, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2019, 1–32, <https://doi.org/10.5194/acp-2019-100>, URL <https://www.atmos-chem-phys-discuss.net/acp-2019-100/>, 2019.
- Rose, W. I., Chuan, R. L., and Woods, D. C. : Small particles in plumes of Mount St. Helens, *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 87, 4956–4962, 1982.
- Rose, W. I., Chuan, R. L., Giggenbach, W. F., Kyle, P. R., and Symonds, R. B. : Rates of sulfur dioxide and particle emissions from White Island volcano, New Zealand, and an estimate of the total flux of major gaseous species, *Bulletin of Volcanology*, 48, 181–188, 1986.
- Ruckenstein, E. and Djikaev, Y. : Recent developments in the kinetic theory of nucleation, *Advances in colloid and interface science*, 118, 51–72, 2005.
- Ryu, S. and Cai, W. : Validity of classical nucleation theory for Ising models, *Physical Review E*, 81, 030 601, 2010.
- Santer, B. D., Bonfils, C., Painter, J. F., Zelinka, M. D., Mears, C., Solomon, S., Schmidt, G. A., Fyfe, J. C., Cole, J. N., Nazarenko, L., et al. : Volcanic contribution to decadal changes in tropospheric temperature, *Nature Geoscience*, 7, 185, 2014.
- Satsumabayashi, H., Kawamura, M., Katsuno, T., Futaki, K., Murano, K., Carmichael, G. R., Kajino, M., Horiguchi, M., and Ueda, H. : Effects of Miyake volcanic effluents on airborne particles and precipitation in central Japan, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 109, 2004.

- Schade, G. W. and Crutzen, P. J. : Emission of aliphatic amines from animal husbandry and their reactions : Potential source of N₂O and HCN, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 22, 319–346, 1995.
- Schäfer, K., Thomas, W., Peters, A., Ries, L., Obleitner, F., Schnelle-Kreis, J., Birmili, W., Diemer, J., Fricke, W., Junkermann, W., et al. : Influences of the 2010 Eyjafjallajökull volcanic plume on air quality in the northern Alpine region, 2011.
- Schenter, G. K., Kathmann, S. M., and Garrett, B. C. : Dynamical nucleation theory : A new molecular approach to vapor-liquid nucleation, *Physical review letters*, 82, 3484, 1999.
- Schmelzer, J. W. : Comments on the nucleation theorem, *Journal of colloid and interface science*, 242, 354–372, 2001.
- Schmelzer, J. W., Boltachev, G. S., and Baidakov, V. G. : Classical and generalized Gibbs' approaches and the work of critical cluster formation in nucleation theory, *The Journal of chemical physics*, 124, 194503, 2006.
- Schmid, B., Matzler, C., Heimo, A., and Kampfer, N. : Retrieval of optical depth and particle size distribution of tropospheric and stratospheric aerosols by means of sun photometry, *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 35, 172–182, 1997.
- Schmidt, A., Ostro, B., Carslaw, K. S., Wilson, M., Thordarson, T., Mann, G. W., and Simmons, A. J. : Excess mortality in Europe following a future Laki-style Icelandic eruption, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108, 15710–15715, 2011.
- Schmidt, A., Carslaw, K., Mann, G., Rap, A., Pringle, K., Spracklen, D., Wilson, M., and Forster, P. : Importance of tropospheric volcanic aerosol for indirect radiative forcing of climate, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 7321–7339, 2012.
- Schobesberger, S., Junninen, H., Bianchi, F., Lönn, G., Ehn, M., Lehtipalo, K., Dommen, J., Ehrhart, S., Ortega, I. K., Franchin, A., et al. : Molecular understanding of atmospheric particle formation from sulfuric acid and large oxidized organic molecules, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110, 17223–17228, 2013.
- Scott, W. and Hobbs, P. : The formation of sulfate in water droplets, *Journal of the atmospheric Sciences*, 24, 54–57, 1967.

- Seigneur, C., Hudischewskyj, A. B., Seinfeld, J. H., Whitby, K. T., Whitby, E. R., Brock, J. R., and Barnes, H. M. : Simulation of aerosol dynamics : A comparative review of mathematical models, *Aerosol Science and Technology*, 5, 205–222, 1986.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. : Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change, John Wiley & Sons, 2006.
- Sellegri, K., O’Dowd, C., Yoon, Y., Jennings, S., and de Leeuw, G. : Surfactants and submicron sea spray generation, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 111, 2006.
- Sellegri, K., Pey, J., Rose, C., Culot, A., DeWitt, H., Mas, S., Schwier, A., Temime-Roussel, B., Charriere, B., Saiz-Lopez, A., et al. : Evidence of atmospheric nanoparticle formation from emissions of marine microorganisms, *Geophysical Research Letters*, 43, 6596–6603, 2016.
- Shell, K. M. and Somerville, R. C. : Direct radiative effect of mineral dust and volcanic aerosols in a simple aerosol climate model, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 112, 2007.
- Shi, G. and Seinfeld, J. : Kinetics of binary nucleation : Multiple pathways and the approach to stationarity, *The Journal of Chemical Physics*, 93, 9033–9041, 1990.
- Shindell, D. T., Schmidt, G. A., Miller, R. L., and Rind, D. : Northern Hemisphere winter climate response to greenhouse gas, ozone, solar, and volcanic forcing, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 106, 7193–7210, 2001.
- Shindell, D. T., Schmidt, G. A., Miller, R. L., and Mann, M. E. : Volcanic and solar forcing of climate change during the preindustrial era, *Journal of Climate*, 16, 4094–4107, 2003.
- Sivia, S., Gheusi, F., Mari, C., and Di Muro, A. : Simulations and parameterisation of shallow volcanic plumes of Piton de la Fournaise, Réunion Island, using Méso-NH version 4-9-3, *Geoscientific Model Development*, 8, 1427–1443, 2015.
- Smith, J. N., Barsanti, K. C., Friedli, H. R., Ehn, M., Kulmala, M., Collins, D. R., Scheckman, J. H., Williams, B. J., and McMurry, P. H. : Observations of ammonium salts in atmospheric nanoparticles and possible climatic implications, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107, 6634–6639, 2010.

- Solomon, P. A., Fall, T., Salmon, L., Cass, G. R., Gray, H. A., and Davidson, A. : Chemical characteristics of PM10 aerosols collected in the Los Angeles area, *Japca*, 39, 154–163, 1989.
- Spracklen, D., Carslaw, K., Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Mann, G., and Sihto, S.-L. : The contribution of boundary layer nucleation events to total particle concentrations on regional and global scales, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 5631–5648, 2006.
- Stauffer, D. : Kinetic theory of two-component (“hetero-molecular”) nucleation and condensation, *Journal of Aerosol Science*, 7, 319–333, 1976.
- Stein, J., Richard, E., Lafore, J.-P., Pinty, J., Asencio, N., and Cosma, S. : High-resolution non-hydrostatic simulations of flash-flood episodes with grid-nesting and ice-phase parameterization, *Meteorology and Atmospheric Physics*, 72, 203–221, 2000.
- Stenchikov, G., Robock, A., Ramaswamy, V., Schwarzkopf, M. D., Hamilton, K., and Ramachandran, S. : Arctic Oscillation response to the 1991 Mount Pinatubo eruption : Effects of volcanic aerosols and ozone depletion, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 107, ACL–28, 2002.
- Stenchikov, G. L., Kirchner, I., Robock, A., Graf, H.-F., Antuna, J. C., Grainger, R., Lambert, A., and Thomason, L. : Radiative forcing from the 1991 Mount Pinatubo volcanic eruption, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 103, 13 837–13 857, 1998.
- Steven, M., Smith, K., and Colls, J. : Environmental risks and impacts of carbon dioxide (CO₂) leakage in terrestrial ecosystems, in : *Developments and innovation in carbon dioxide (CO₂) capture and storage technology*, pp. 324–343, Elsevier, 2010.
- Stevenson, S., Otto-Bliesner, B., Fasullo, J., and Brady, E. : “El Niño like” hydroclimate responses to last millennium volcanic eruptions, *Journal of Climate*, 29, 2907–2921, 2016.
- Stockwell, W. R. and Calvert, J. G. : The mechanism of the HO-SO₂ reaction, *Atmospheric Environment (1967)*, 17, 2231–2235, 1983.
- Stockwell, W. R., Kirchner, F., Kuhn, M., and Seefeld, S. : A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 102, 25 847–25 879, 1997.

- Stott, P. A. and Kettleborough, J. A. : Origins and estimates of uncertainty in predictions of twenty-first century temperature rise, *Nature*, 416, 723, 2002.
- Stracquadiano, M., Dinelli, E., and Trombini, C. : Role of volcanic dust in the atmospheric transport and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons and mercury, *Journal of Environmental Monitoring*, 5, 984–988, 2003.
- Suck, S. and Brock, J. : Evolution of atmospheric aerosol particle size distributions via Brownian coagulation numerical simulation, *Journal of Aerosol Science*, 10, 581–590, 1979.
- Sutton, A., Elias, T., Gerlach, T., and Stokes, J. : Implications for eruptive processes as indicated by sulfur dioxide emissions from Kilauea Volcano, Hawaii, 1979–1997, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 108, 283–302, 2001.
- Svendby, T., Lazaridis, M., and Tørseth, K. : Temperature dependent secondary organic aerosol formation from terpenes and aromatics, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 59, 25–46, 2008.
- Swanson, F. J., Jones, J. A., Crisafulli, C. M., and Lara, A. : Effects of volcanic and hydrologic processes on forest vegetation : Chaitén Volcano, Chile, *Andean Geology*. 40 (2) : 359–391, 40, 359–391, 2013.
- Tabazadeh, A., Drdla, K., Schoeberl, M., Hamill, P., and Toon, O. : Arctic “ozone hole” in a cold volcanic stratosphere, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99, 2609–2612, 2002.
- Thomas, H., Watson, I., Kearney, C., Carn, S., and Murray, S. : A multi-sensor comparison of sulphur dioxide emissions from the 2005 eruption of Sierra Negra volcano, Galápagos Islands, *Remote Sensing of Environment*, 113, 1331–1342, 2009.
- Tilmes, S., Müller, R., and Salawitch, R. : The sensitivity of polar ozone depletion to proposed geoengineering schemes, *Science*, 320, 1201–1204, 2008.
- Timmreck, C., Lorenz, S. J., Crowley, T. J., Kinne, S., Raddatz, T. J., Thomas, M. A., and Jungclaus, J. H. : Limited temperature response to the very large AD 1258 volcanic eruption, *Geophysical Research Letters*, 36, 2009.
- Toohey, M., Krüger, K., Niemeier, U., and Timmreck, C. : The influence of eruption season on the global aerosol evolution and radiative impact of tropical volcanic eruptions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 12 351–12 367, 2011.

- Toon, O. B. and Pollack, J. B. : Atmospheric Aerosols and Climate : Small particles in the Earth's atmosphere interact with visible and infrared light, altering the radiation balance and the climate, *American Scientist*, 68, 268–278, 1980.
- Toon, O. B., Pollack, J. B., Ackerman, T. P., Turco, R. P., McKay, C. P., and Liu, M. : Evolution of an impact-generated dust cloud and its effects on the atmosphere, 1982.
- Tortini, R., van Manen, S., Parkes, B., and Carn, S. : The impact of persistent volcanic degassing on vegetation : A case study at Turrialba volcano, Costa Rica, *International journal of applied earth observation and geoinformation*, 59, 92–103, 2017.
- Trenberth, K. E. and Dai, A. : Effects of Mount Pinatubo volcanic eruption on the hydrological cycle as an analog of geoengineering, *Geophysical Research Letters*, 34, 2007.
- Trinkaas, H. : Theory of the nucleation of multicomponent precipitates, *Physical Review B*, 27, 7372, 1983.
- Tsang, T. and Rao, A. : Comparison of different numerical schemes for condensational growth of aerosols, *Aerosol science and technology*, 9, 271–277, 1988.
- Tulet, P., Crassier, V., Cousin, F., Suhre, K., and Rosset, R. : ORILAM, a three-moment lognormal aerosol scheme for mesoscale atmospheric model : Online coupling into the Meso-NH-C model and validation on the Escompte campaign, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 110, 2005.
- Tulet, P., Grini, A., Griffin, R. J., and Petitcol, S. : ORILAM-SOA : A computationally efficient model for predicting secondary organic aerosols in three-dimensional atmospheric models, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 111, 2006.
- Tulet, P., Muro, A. D., Colomb, A., Denjean, C., Duflot, V., Arellano, S., Foucart, B., Brioude, J., Sellegri, K., Peltier, A., et al. : First results of the Piton de la Fournaise STRAP 2015 experiment : multidisciplinary tracking of a volcanic gas and aerosol plume, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 5355–5378, 2017.
- Vajda, V., Linderson, H., and McLoughlin, S. : Disrupted vegetation as a response to Jurassic volcanism in southern Sweden, *Geological Society, London, Special Publications*, 434, 127–147, 2016.
- Vakkari, V., Laakso, H., Kulmala, M., Laaksonen, A., Mabaso, D., Molefe, M., Kgabi, N., and Laakso, L. : New particle formation events in semi-clean South African savannah, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 3333–3346, 2011.

- Van der Werf, G. R., Randerson, J. T., Giglio, L., Collatz, G., Mu, M., Kasibhatla, P. S., Morton, D. C., DeFries, R., Jin, Y. v., and van Leeuwen, T. T. : Global fire emissions and the contribution of deforestation, savanna, forest, agricultural, and peat fires (1997–2009), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 11 707–11 735, 2010.
- Van Dingenen, R. and Raes, F. : Determination of the condensation accommodation coefficient of sulfuric acid on water-sulfuric acid aerosol, *Aerosol Science and Technology*, 15, 93–106, 1991.
- Vance, A., McGonigle, A. J., Aiuppa, A., Stith, J. L., Turnbull, K., and von Glasow, R. : Ozone depletion in tropospheric volcanic plumes, *Geophysical Research Letters*, 37, 2010.
- Vehkamäki, H. and Ford, I. J. : Critical cluster size and droplet nucleation rate from growth and decay simulations of Lennard-Jones clusters, *The Journal of Chemical Physics*, 112, 4193–4202, 2000.
- Vehkamäki, H. and Riipinen, I. : Thermodynamics and kinetics of atmospheric aerosol particle formation and growth, *Chemical Society Reviews*, 41, 5160–5173, 2012.
- Vehkamäki, H., Kulmala, M., Napari, I., Lehtinen, K. E., Timmreck, C., Noppel, M., and Laaksonen, A. : An improved parameterization for sulfuric acid–water nucleation rates for tropospheric and stratospheric conditions, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 107, AAC–3, 2002.
- Veldhuis, M. J., Timmermans, K. R., Croot, P., and van der Wagt, B. : Picophytoplankton; a comparative study of their biochemical composition and photosynthetic properties, *Journal of Sea Research*, 53, 7–24, 2005.
- Viisanen, Y., Kulmala, M., and Laaksonen, A. : Experiments on gas–liquid nucleation of sulfuric acid and water, *The Journal of chemical physics*, 107, 920–926, 1997.
- Vitousek, P. : Ecosystem science and human–environment interactions in the Hawaiian archipelago, *Journal of Ecology*, 94, 510–521, 2006.
- Vitousek, P. M. and Walker, L. R. : Biological invasion by *Myrica faya* in Hawai'i : plant demography, nitrogen fixation, ecosystem effects, *Ecological monographs*, 59, 247–265, 1989.
- Volmer, M. and Weber, A. : Keimbildung in übersättigten Gebilden, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 119, 277–301, 1926.

- von Helmholtz, R. : Untersuchungen über Dämpfe und Nebel, besonders über solche von Lösungen, *Annalen der Physik*, 263, 508–543, 1886.
- Wang, Z., Wu, Z., Yue, D., Shang, D., Guo, S., Sun, J., Ding, A., Wang, L., Jiang, J., Guo, H., et al. : New particle formation in China : Current knowledge and further directions, *Science of the Total Environment*, 577, 258–266, 2017.
- Watson, I. and Oppenheimer, C. : Particle size distributions of Mount Etna’s aerosol plume constrained by Sun photometry, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 105, 9823–9829, 2000.
- Watson, I. and Oppenheimer, C. : Photometric observations of Mt. Etna’s different aerosol plumes, *Atmospheric Environment*, 35, 3561–3572, 2001.
- Wegmann, M., Brönnimann, S., Bhend, J., Franke, J., Folini, D., Wild, M., and Luterbacher, J. : Volcanic influence on European summer precipitation through monsoons : possible cause for “Years without Summer”, *Journal of Climate*, 27, 3683–3691, 2014.
- Weinstein, P., Horwell, C. J., and Cook, A. : Volcanic emissions and health, in : *Essentials of medical geology*, pp. 217–238, Springer, 2013.
- Weisburd, M. : Air Pollution and Health, *Journal of Environmental Health*, 27, 716–723, 1965.
- Wexler, H. : On the effects of volcanic dust on insolation and weather (I), *Bulletin of the American Meteorological Society*, 32, 10–15, 1951.
- Wexler, H. : Volcanoes and world climate, *Scientific American*, 186, 74–81, 1952.
- Whitby, E., McMurry, P., Shankar, U., and Binkowski, F. : Modal aerosol dynamics modeling, Rep, 1991.
- Whitby, E. R. and McMurry, P. H. : Modal aerosol dynamics modeling, *Aerosol Science and Technology*, 27, 673–688, 1997.
- Wilemski, G. : Binary nucleation. I. Theory applied to water–ethanol vapors, *The Journal of Chemical Physics*, 62, 3763–3771, 1975.
- Wilemski, G. : Composition of the critical nucleus in multicomponent vapor nucleation, *The Journal of chemical physics*, 80, 1370–1372, 1984.

- Wilson, C. : CTR Wilson," Condensation of water vapor in the presence of dust free air and other gases," Phil. Trans. Roy. Soc. 189, 265 (1897), Phil. Trans. Roy. Soc., 189, 265, 1897.
- Wilson, W. E. : Sulfates in the atmosphere : A progress report on project MISTT, in : Sulfur in the Atmosphere, pp. 537–547, Elsevier, 1978.
- Witt, M., Mather, T., Pyle, D., Aiuppa, A., Bagnato, E., and Tsanev, V. : Mercury and halogen emissions from Masaya and Telica volcanoes, Nicaragua, Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 113, 2008.
- Wonczak, S., Strey, R., and Stauffer, D. : Confirmation of classical nucleation theory by Monte Carlo simulations in the 3-dimensional Ising model at low temperature, The Journal of Chemical Physics, 113, 1976–1980, 2000.
- Woods, A. : The fluid dynamics and thermodynamics of eruption columns, Bulletin of Volcanology, 50, 169–193, 1988.
- Yang, F. and Schlesinger, M. E. : Identification and separation of Mount Pinatubo and El Niño-Southern Oscillation land surface temperature anomalies, Journal of Geophysical Research : Atmospheres, 106, 14 757–14 770, 2001.
- Yano, E., Yokoyama, Y., Higashi, H., Nishii, S., Maeda, K., and Koizumi, A. : Health effects of volcanic ash : a repeat study, Archives of Environmental Health : An International Journal, 45, 367–373, 1990.
- Yarker, M. B., PaiMazumder, D., Cahill, C. F., Dehn, J., Prakash, A., Mölders, N., et al. : Theoretical investigations on potential impacts of high-latitude volcanic emissions of heat, aerosols and water vapor and their interactions on clouds and precipitation, The Open Atmospheric Science Journal, 4, 24–44, 2010.
- Young, C., Sokolik, I., and Dufek, J. : Regional radiative impact of volcanic aerosol from the 2009 eruption of Mt. Redoubt, Atmospheric Chemistry and Physics, 12, 3699–3715, 2012.
- Yu, F. : Binary H₂SO₄-H₂O homogeneous nucleation based on kinetic quasi-unary nucleation model : Look-up tables, Journal of Geophysical Research : Atmospheres, 111, 2006.
- Yu, F. : Improved quasi-unary nucleation model for binary H₂SO₄-H₂O homogeneous nucleation, The Journal of chemical physics, 127, 054301, 2007.

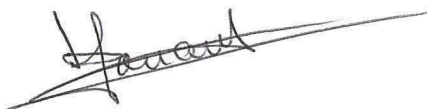
- Yu, F. and Luo, G. : Simulation of particle size distribution with a global aerosol model : contribution of nucleation to aerosol and CCN number concentrations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 7691–7710, 2009.
- Yu, M. and Lin, J. : Binary homogeneous nucleation and growth of water–sulfuric acid nanoparticles using a TEMOM model, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53, 635–644, 2010.
- Yu, M., Lin, J., and Chan, T. : A new moment method for solving the coagulation equation for particles in Brownian motion, *Aerosol Science and Technology*, 42, 705–713, 2008.
- Yuan, T., Remer, L., and Yu, H. : Microphysical, macrophysical and radiative signatures of volcanic aerosols in trade wind cumulus observed by the A-Train, 2011.
- Zambardi, T., Sonke, J., Toutain, J., Sortino, F., and Shinohara, H. : Mercury emissions and stable isotopic compositions at Vulcano Island (Italy), *Earth and Planetary Science Letters*, 277, 236–243, 2009.
- Zhang, R. : Getting to the critical nucleus of aerosol formation, *Science*, 328, 1366–1367, 2010.
- Zhang, R., Khalizov, A., Wang, L., Hu, M., and Xu, W. : Nucleation and growth of nanoparticles in the atmosphere, *Chemical Reviews*, 112, 1957–2011, 2011.
- Zhang, Y., Seigneur, C., Seinfeld, J. H., Jacobson, M. Z., and Binkowski, F. S. : Simulation of aerosol dynamics : A comparative review of algorithms used in air quality models, *Aerosol Science & Technology*, 31, 487–514, 1999.

LETTRE D'ENGAGEMENT DE NON-PLAGIAT

Je, soussigné(e) *M. Brice Foucart* en ma qualité de doctorant(e) de l'Université de La Réunion, déclare être conscient(e) que le plagiat est un acte délictueux passible de sanctions disciplinaires. Aussi, dans le respect de la propriété intellectuelle et du droit d'auteur, je m'engage à systématiquement citer mes sources, quelle qu'en soit la forme (textes, images, audiovisuel, internet), dans le cadre de la rédaction de ma thèse et de toute autre production scientifique, sachant que l'établissement est susceptible de soumettre le texte de ma thèse à un logiciel anti-plagiat.

Fait à Saint-Denis le : *26/03/2019*

Signature :



Extrait du Règlement intérieur de l'Université de La Réunion
(validé par le Conseil d'Administration en date du 11 décembre 2014)

Article 9. Protection de la propriété intellectuelle – Faux et usage de faux, contrefaçon, plagiat

L'utilisation des ressources informatiques de l'Université implique le respect de ses droits de propriété intellectuelle ainsi que ceux de ses partenaires et plus généralement, de tous tiers titulaires de ces droits.

En conséquence, chaque utilisateur doit :

- utiliser les logiciels dans les conditions de licences souscrites ;
- ne pas reproduire, copier, diffuser, modifier ou utiliser des logiciels, bases de données, pages Web, textes, images, photographies ou autres créations protégées par le droit d'auteur ou un droit privatif, sans avoir obtenu préalablement l'autorisation des titulaires de ces droits.

La contrefaçon et le faux

Conformément aux dispositions du code de la propriété intellectuelle, toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle d'une œuvre de l'esprit faite sans le consentement de son auteur est illicite et constitue un délit pénal.

L'article 444-1 du code pénal dispose : « Constitue un faux toute altération frauduleuse de la vérité, de nature à causer un préjudice et accomplie par quelque moyen que ce soit, dans un écrit ou tout autre support d'expression de la pensée qui a pour objet ou qui peut avoir pour effet d'établir la preuve d'un droit ou d'un fait ayant des conséquences juridiques ».

L'article L335_3 du code de la propriété intellectuelle précise que : « Est également un délit de contrefaçon toute reproduction, représentation ou diffusion, par quelque moyen que ce soit, d'une œuvre de l'esprit en violation des droits de l'auteur, tels qu'ils sont définis et réglementés par la loi. Est également un délit de contrefaçon la violation de l'un des droits de l'auteur d'un logiciel (...) ».

Le plagiat est constitué par la copie, totale ou partielle d'un travail réalisé par autrui, lorsque la source empruntée n'est pas citée, quel que soit le moyen utilisé. Le plagiat constitue une violation du droit d'auteur (au sens des articles L 335-2 et L 335-3 du code de la propriété intellectuelle). Il peut être assimilé à un délit de contrefaçon. C'est aussi une faute disciplinaire, susceptible d'entraîner une sanction.

Les sources et les références utilisées dans le cadre des travaux (préparations, devoirs, mémoires, thèses, rapports de stage...) doivent être clairement citées. Des citations intégrales peuvent figurer dans les documents rendus, si elles sont assorties de leur référence (nom d'auteur, publication, date, éditeur...) et identifiées comme telles par des guillemets ou des italiques.

Les délits de contrefaçon, de plagiat et d'usage de faux peuvent donner lieu à une sanction disciplinaire indépendante de la mise en œuvre de poursuites pénales.