



**HAL**  
open science

# Étude de l'impact des émissions de SO<sub>2</sub> volcanique aux échelles globale et régionale avec le modèle de chimie-transport MOCAGE

Claire Lamotte

► **To cite this version:**

Claire Lamotte. Étude de l'impact des émissions de SO<sub>2</sub> volcanique aux échelles globale et régionale avec le modèle de chimie-transport MOCAGE. *Volcanologie*. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2021. Français. NNT : 2021TOU30301 . tel-04056264

**HAL Id: tel-04056264**

**<https://theses.hal.science/tel-04056264v1>**

Submitted on 3 Apr 2023

**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

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

---

---

Présentée et soutenue le *14/12/2021* par :

**Claire LAMOTTE**

**Étude de l'impact des émissions de SO<sub>2</sub> volcanique aux échelles globale et régionale avec le modèle de chimie-transport MOCAGE**

---

---

### JURY

CÉLINE MARI  
GAËLLE DUFOUR  
SLIMANE BEKKI  
MATTHIAS BEEKMANN  
TJARDA ROBERTS  
VIRGINIE MARÉCAL  
JONATHAN GUTH

Directrice de recherche  
Directrice de recherche  
Directeur de recherche  
Directeur de recherche  
Chargée de recherche  
Directrice de recherche  
Ingénieur de recherche

Présidente du jury  
Rapporteuse  
Rapporteur  
Examineur  
Examinatrice  
Directrice de thèse  
Co-directeur de thèse

---

### École doctorale et spécialité :

*SDU2E - Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace  
spécialité : Océan, Atmosphère, Climat*

### Unité de Recherche :

*UMR 3589 CNRM - Centre National de Recherches Météorologiques*

### Directeur(s) de Thèse :

*Virginie MARÉCAL et Jonathan GUTH*

### Rapporteurs :

*Gaëlle DUFOUR et Slimane BEKKI*



# Résumé

Sachant que les émissions anthropiques sont décroissantes depuis le début du XXI<sup>e</sup> siècle, la part relative des émissions volcaniques de SO<sub>2</sub> par rapport aux émissions totales de soufre augmente. Or, cette source d'émission de SO<sub>2</sub> est caractérisée par l'importance de sa variabilité temporelle, principalement pour les éruptions. De plus, il y a différentes sources d'incertitudes dans l'estimation de ces flux d'émissions. L'objectif de cette thèse est d'étudier l'impact des émissions volcaniques sur le bilan troposphérique des espèces soufrées, à l'échelle globale et régionale. Pour ce faire, le modèle de chimie-transport MOCAGE (Modèle de Chimie Atmosphérique à Grande Échelle) a été amélioré en prenant en compte les estimations des émissions volcaniques de SO<sub>2</sub> (passives et éruptives) les plus récentes et en développant une nouvelle paramétrisation d'injection en altitude des émissions volcaniques.

À partir de deux études complémentaires sur deux années distinctes, l'une représentative d'une année peu éruptive (2013) et l'autre représentative d'une année très éruptive (2014), nous évaluons l'impact respectif des émissions passives et éruptives sur les bilans en espèces soufrées à l'échelle globale. Nous avons montré que bien que la part relative des émissions volcaniques soit faible par rapport aux autres sources de soufre, leur contribution relative à la charge troposphérique en SO<sub>2</sub> est plus forte, d'autant plus si ce sont des émissions éruptives. Le SO<sub>2</sub> volcanique émis par des éruptions majeures est même dominant dans la moyenne troposphère par rapport aux autres sources. En revanche, la formation d'aérosols sulfatés par l'oxydation du SO<sub>2</sub> est moins efficace dans la moyenne troposphère, où les oxydants sont plus rares.

À l'échelle régionale, l'impact d'une éruption volcanique majeure est encore plus important et peut ponctuellement augmenter les concentrations en espèces soufrées de surface, ce qui peut détériorer la qualité de l'air. Enfin, une étude à l'échelle régionale sur la Méditerranée, de l'éruption volcanique de l'Etna de Noël 2018, permet d'évaluer les incertitudes dans la définition de la source dans le modèle et les incertitudes de restitution du SO<sub>2</sub> volcanique par les satellites.



# Abstract

Since the beginning of the 21st century, anthropogenic emissions of  $\text{SO}_2$  have been decreasing. Therefore, the relative part of volcanic  $\text{SO}_2$  emissions in total sulfur emissions is increasing. However, this source of  $\text{SO}_2$  emissions is characterized by its high temporal variability, mainly for eruptions. Moreover, there are different sources of uncertainties in the estimation of these emission fluxes. The objective of this thesis is to study the impact of volcanic emissions on the tropospheric budget of sulfur species, at global and regional scales. To do so, the chemistry-transport model MOCAGE (Modèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle) was improved by taking into account the most recent estimates of volcanic  $\text{SO}_2$  emissions (passive and eruptive) and by developing a new parameterization representing the injection in altitude of volcanic emissions.

Using two complementary studies on two separate years, one representative of a low eruptive year (2013) and the other representative of a high eruptive year (2014), we assess the respective impact of passive and eruptive emissions on global-scale sulfur species budgets. On one hand, we show that although the relative part of volcanic emissions is small compared to other sulfur sources, their relative contribution to the tropospheric  $\text{SO}_2$  burden is larger, particularly when there are eruptive emissions. Volcanic  $\text{SO}_2$  emitted by major eruptions is even dominant in the mid troposphere compared to other sources. On the other hand, the formation of sulfate aerosols by  $\text{SO}_2$  oxidation is less efficient in mid troposphere, where oxidants are scarcer.

On a regional scale, the impact of a major volcanic eruption is even more important and can locally increase the concentrations of sulfur species at the surface, which can lead to a deterioration of air quality. Finally, a study of the Etna volcanic eruption of Christmas 2018, at the regional scale on the Mediterranean region, allows us to evaluate the uncertainties in the definition of the volcanic source in the model and the uncertainties in the retrieval of the volcanic  $\text{SO}_2$  by satellites.



# Remerciements

En premier lieu, je voudrais remercier mes co-directeurs de thèse, Virginie et Jonathan, sans qui je ne serais peut être pas arrivée au bout de cette thèse. Merci de vos conseils et de votre soutien qui ont su m'aider à passer la dernière ligne droite. Ces travaux de thèse ne sont pas que les miens, ce sont aussi les vôtres.

Je souhaite également remercier tout le monde à PLASMA et COMETS, tant pour leur aide technique sur MOCAGE que pour les petits mots d'encouragements qui remontent le moral. Un merci particulier à Martin, qui m'a bien aidé sur les développements dans MOCAGE.

Je remercie également toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ces travaux de thèse ; les membres de mon comité de thèse pour m'avoir aidé à orienter mes recherches : Tjarda Roberts et Emanuele Emili ; les chercheurs de l'INGV, du BIRA et du MPIC pour m'avoir fourni les données nécessaires à mes travaux mais surtout pour avoir répondu à mes nombreuses questions afin que je puisse les utiliser correctement : Giuseppe Salerno, Stefano Corradini, Nicolas Theys, Simon Warnach, Thomas Wagner et Hughes Brenot ; les co-auteurs de mon premier article pour leur contribution à en faire une meilleure version ; et enfin, les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse.

Pour finir, je voudrais dire merci à mes amis et ma famille. Tout particulièrement, je te remercie Hélène, de m'avoir conseillée à partir de ta propre expérience et de m'avoir encouragée malgré les milliers de kilomètres qui nous séparent. Et en dernier, je te remercie, toi, Jean, la personne la plus importante de ma vie (après notre bébé Lewis bien évidemment). Je te remercie pour ton soutien inconditionnel et ton amour infini.

*Soutien financier et logistique* : Je remercie l'Université Paul Sabatier 3 (UPS3) pour le financement de ces travaux de thèse et le Centre National de Recherches Météorologiques (CNRM/Météo-France) pour m'avoir fourni les moyens techniques de les réaliser.





# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Description générale de l’atmosphère et de sa composition chimique</b>	<b>7</b>
1.1 Structure thermique et dynamique de l’atmosphère . . . . .	7
1.2 Composition chimique de la troposphère . . . . .	9
1.2.1 Polluant primaire et polluant secondaire . . . . .	10
1.2.2 Les polluants gazeux . . . . .	11
1.2.3 Les aérosols . . . . .	12
1.2.3.1 Les aérosols primaires . . . . .	12
1.2.3.2 Les aérosols secondaires . . . . .	15
1.3 Processus de formation des polluants secondaires . . . . .	16
1.3.1 Processus chimiques de formation des polluants secondaires . . . . .	16
1.3.2 Processus physiques de formation et croissance des aérosols secondaires	17
1.4 Processus d’élimination des polluants . . . . .	19
1.4.1 Élimination des gaz . . . . .	19
1.4.2 Élimination des aérosols . . . . .	19
<b>2 Chimie des composés sulfurés dans la troposphère</b>	<b>21</b>
2.1 Le cycle du soufre troposphérique . . . . .	21
2.1.1 Les composés sulfurés et leurs sources . . . . .	21
2.1.2 La réactivité des composés sulfurés . . . . .	23
2.1.2.1 Oxydation des composés sulfurés en phase gazeuse . . . . .	23
2.1.2.2 Oxydation du dioxyde de soufre en phase aqueuse . . . . .	27
2.2 Impact chimique des composés sulfurés . . . . .	28
2.2.1 Impacts météorologiques et climatiques . . . . .	28
2.2.1.1 Formation de noyaux de condensation . . . . .	28
2.2.1.2 Effet radiatif des aérosols . . . . .	29

2.2.2	Impacts environnementaux . . . . .	31
2.2.2.1	Pluies acides . . . . .	31
2.2.2.2	Impact sur la végétation et l'agriculture . . . . .	31
2.2.3	Impacts sanitaires et socio-économiques . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Généralités sur les émissions volcaniques</b>	<b>35</b>
3.1	Types d'émissions volcaniques . . . . .	36
3.2	Composition gazeuse des émissions volcaniques . . . . .	38
3.3	Impacts des émissions volcaniques dans la troposphère . . . . .	40
3.3.1	Dégradation des écosystèmes et de la végétation . . . . .	40
3.3.2	Impacts sanitaires et socio-économiques . . . . .	41
3.4	Outils de mesure des gaz volcaniques . . . . .	42
3.5	Les inventaires d'émissions de SO <sub>2</sub> volcanique . . . . .	44
3.5.1	L'inventaire de Andres and Kasgnoc (1998) . . . . .	45
3.5.2	L'inventaire de Carn et al (2016,2017) . . . . .	48
3.5.2.1	Émissions éruptives . . . . .	48
3.5.2.2	Émissions passives . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Le modèle de chimie-transport MOCAGE et son évolution</b>	<b>55</b>
4.1	Présentation du modèle dans sa version initiale . . . . .	55
4.1.1	Géométrie du modèle . . . . .	56
4.1.2	Espèces chimiques et aérosols . . . . .	58
4.1.3	Processus résolus dans le modèle . . . . .	59
4.1.3.1	Processus de transport . . . . .	60
4.1.3.2	Processus chimiques et solveur . . . . .	63
4.1.3.3	Processus d'émissions . . . . .	66
4.1.3.4	Processus de dépôt et sédimentation . . . . .	70
4.2	Amélioration apportées au modèle MOCAGE . . . . .	72
4.2.1	Nouvel inventaire d'émissions de SO <sub>2</sub> volcanique . . . . .	72
4.2.2	Nouvelle paramétrisation du profil d'injection . . . . .	75
<b>5</b>	<b>Impact des émissions passives de SO<sub>2</sub> volcanique à l'échelle globale (année 2013)</b>	<b>79</b>
5.1	Résumé en français de l'article . . . . .	79
5.2	Reproduction de l'article : "Modeling study of the impact of SO <sub>2</sub> volcanic passive emissions on the tropospheric sulfur budget". . . . .	83

<b>6</b>	<b>Impact des émissions éruptives de SO<sub>2</sub> volcanique à l'échelle globale (année 2014)</b>	<b>111</b>
6.1	Simulations numériques, observations et validation . . . . .	112
6.1.1	Configuration des simulations . . . . .	112
6.1.2	Observations utilisées . . . . .	114
6.1.3	Validation de la simulation . . . . .	116
6.1.3.1	Émissions passives . . . . .	116
6.1.3.2	Éruptions volcaniques . . . . .	118
6.1.3.3	Conclusion de la comparaison aux observations . . . . .	130
6.2	Bilan troposphérique des espèces soufrées d'une année éruptive . . . . .	131
6.2.1	Bilan troposphérique global des espèces soufrées . . . . .	131
6.2.2	Distribution spatiale et verticale . . . . .	133
6.2.2.1	Distribution spatiale . . . . .	134
6.2.2.2	Distribution verticale . . . . .	138
6.2.3	Dépôts soufrés . . . . .	141
6.3	Impact des conditions météorologiques . . . . .	141
6.3.1	Impact sur le bilan du soufre troposphérique . . . . .	142
6.3.2	Impact sur le transport des panaches . . . . .	143
6.3.3	Impact sur les dépôts de soufre . . . . .	145
6.3.4	Résumé de l'impact des conditions météorologiques . . . . .	145
6.4	Impact de l'éruption du Holuhraun . . . . .	147
6.4.1	Description de l'éruption . . . . .	147
6.4.2	Impact à l'échelle globale . . . . .	148
6.4.2.1	Impact sur le bilan du soufre troposphérique . . . . .	148
6.4.2.2	Impact sur la distribution spatiale . . . . .	150
6.4.2.3	Impact sur la distribution verticale . . . . .	153
6.4.2.4	Impact sur les dépôts de soufre . . . . .	154
6.4.3	Impact à l'échelle régionale sur l'Europe . . . . .	155
6.4.3.1	Impact sur le bilan du soufre troposphérique . . . . .	155
6.4.3.2	Impact à la surface . . . . .	157
6.4.4	Résumé de l'impact de l'éruption du Holuhraun . . . . .	159
<b>7</b>	<b>Modélisation à l'échelle régionale de l'éruption de l'Etna de Noël 2018</b>	<b>161</b>
7.1	Présentation du cas d'étude : éruption de l'Etna de Noël 2018 . . . . .	162
7.1.1	Description de l'éruption . . . . .	162

7.1.2	Outils d'observations disponibles . . . . .	163
7.2	Description des simulations . . . . .	168
7.3	Comparaison avec les observations satellitaires . . . . .	169
7.3.1	Méthodologie de la comparaison . . . . .	169
7.3.2	24 décembre . . . . .	171
7.3.3	25 décembre . . . . .	173
7.3.4	26 décembre . . . . .	176
7.3.5	27 décembre . . . . .	177
7.3.6	28 décembre . . . . .	179
7.3.7	29 décembre . . . . .	181
7.3.8	30 décembre . . . . .	184
7.3.9	Discussion . . . . .	184
<b>Conclusion et perspectives</b>		<b>187</b>
<b>A Supplément de l'article : "Modeling study of the impact of SO<sub>2</sub> volcanic passive emissions on the tropospheric sulfur budget".</b>		<b>XVII</b>
<b>B Validation des AOD MODIS de la simulation CA14</b>		<b>XXV</b>
<b>C Éruption de l'Etna de Noël 2018 : Comparaison des colonnes de SO<sub>2</sub> simulées par MOCAGE et observées par les instruments satellitaires</b>		<b>XXVII</b>

# Introduction

Il est indéniable que parmi les principaux enjeux auxquelles l'humanité doit faire face depuis le début du XXI<sup>e</sup>, il y a la limitation des émissions de polluants dans l'atmosphère, afin de limiter le réchauffement climatique et d'améliorer la qualité de l'air que nous respirons. La prise de conscience sur cet enjeu est un phénomène mondial et inédit ; les initiatives citoyennes et les politiques publiques pour la protection de l'environnement se multiplient dans le monde entier. En matière de politique environnementale, de nombreuses réglementations ont été mises en place aux cours des dernières décennies, principalement dans les pays développés (qui sont également les plus gros émetteurs de polluants), afin de réglementer et de surveiller les émissions anthropiques (industries, agricultures, transport, . . .).

Il existe une multitude de polluants atmosphériques, mais l'une des espèces chimiques parmi les premières à avoir été réglementées, dans les années 1980-1990, est le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ). Ce polluant atmosphérique est particulièrement néfaste pour l'environnement, notamment par la formation de pluies acides [SEINFELD AND PANDIS, 1998], et pour la santé humaine, en causant des problèmes respiratoires et cardio-vasculaires [BROOK ET AL. (2004), PELUCCHI ET AL. (2009), LIU ET AL. (2019)]. De plus, le  $\text{SO}_2$  forme des aérosols sulfatés pouvant eux-mêmes impacter de manière néfaste l'environnement, comme par la dégradation de la végétation, et la santé humaine. De plus, les aérosols impactent la météorologie et le climat [BOUCHER ET AL., 2012], comme par la formation de noyaux de condensation ou en ayant un impact sur les bilans radiatifs.

En connaissant l'ensemble des effets des composés soufrés dans l'atmosphère, les technologies de réduction des quantités de polluants, et notamment du  $\text{SO}_2$ , dans les émissions anthropiques se sont beaucoup développées. Nous pouvons par exemple citer la désulfuration des carburants. Ainsi, à l'échelle globale, les émissions de dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  ont diminuées depuis le début du XXI<sup>e</sup> siècle [FIOLETOV ET AL. (2016), KROTKOV ET AL. (2016), ASS ET AL. (2019)]. Bien évidemment, ce sont principalement les pays développés qui ont eu les moyens techniques et financiers de les réduire le plus. En Europe et en Amérique du

Nord, les émissions de  $\text{SO}_2$  ont fortement diminuées entre 2000 et 2010. En revanche, des tendances d'émissions différentes sont observées dans les autres régions du monde. En Chine, les émissions anthropiques de  $\text{SO}_2$  n'ont été réduites que depuis 2008. En Inde, au contraire, la tendance d'émission a été continuellement croissante entre 2000 et 2010. Enfin, dans les autres régions du monde, comme l'Amérique centrale, le Moyen-Orient ou la Russie, les flux d'émissions restent stables depuis l'an 2000 [KLIMONT ET AL., 2013]. Malgré ces quelques exceptions, la variation des flux d'émissions de  $\text{SO}_2$  anthropique à l'échelle globale est en tendance décroissante.

Néanmoins, les émissions anthropiques ne représentent pas la totalité des émissions de  $\text{SO}_2$  dans l'atmosphère. En effet, le dioxyde de soufre peut aussi être émis par des sources naturelles, telles que les volcans. Ainsi, avec des émissions anthropiques décroissantes, la part relative des émissions de soufre volcanique devient de plus en plus importante d'autant que les émissions passives de  $\text{SO}_2$  volcanique sont relativement stables sur les dernières décennies [DIEHL ET AL. (2012), CARN ET AL. (2016, 2017)] et que des éruptions volcaniques peuvent ponctuellement constituer un apport supplémentaire d'émissions de soufre. En effet, les éruptions volcaniques d'un même volcan sont variables dans le temps. Par exemple, un volcan tel que La Palma (îles de Canaries, Espagne) n'étant pas entré en éruption depuis plusieurs années, peut du jour au lendemain se réveiller et émettre de grandes quantités de gaz et d'aérosols. Au contraire, un volcan tel que l'Etna (Sicile, Italie), qui émet majoritairement par dégazage passif, peut ponctuellement entrer en phase éruptive, de quelques jours à plusieurs semaines par an. En considérant l'ensemble des volcans dans le monde, ces variations individuelles peuvent se traduire par des quantités d'émissions éruptives de  $\text{SO}_2$  très variables d'une année à l'autre à l'échelle globale. Tout comme les émissions anthropiques, les émissions volcaniques jouent un rôle dans la composition chimique atmosphérique, le climat, la biosphère et même la santé. Or, ces impacts peuvent être d'autant plus importants que les volcans émettent des aérosols et du gaz directement dans la troposphère, voire directement dans la stratosphère, où ils participent à la destruction de la couche d'ozone stratosphérique. Ainsi, l'échelle spatio-temporelle de ces impacts est augmentée. Tous ces facteurs font qu'il est nécessaire d'estimer précisément les émissions volcaniques dans l'atmosphère et d'étudier leur impact.

La composition chimique des gaz volcaniques est variable d'un volcan à un autre (en fonction du type de magma) et même pour un même volcan (en fonction de son âge ou de son activité volcanique). Les principaux gaz émis sont de la vapeur d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et du dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) [TEXTOR ET AL., 2003]. À la

différence de la vapeur d'eau et du  $\text{CO}_2$ , les concentrations en  $\text{SO}_2$  des panaches volcaniques excèdent largement les concentrations de fond dans la troposphère, ce qui fait de cette espèce chimique un bon traceur de l'activité volcanique. Les méthodes d'estimation des émissions volcaniques se sont de plus en plus perfectionnées avec l'amélioration des techniques de mesure du  $\text{SO}_2$ . Étant donné le grand nombre de volcans dans le monde, pour la plupart difficiles d'accès, les volcanologues se sont progressivement intéressés à des techniques de mesures par télédétection [STOIBER AND BRATTON (1978), STOIBER ET AL. (1983)], allant d'instruments au sol jusqu'aux satellites. Les mesures satellitaires constituent la source d'information sur les émissions la plus complète, grâce à leur couverture mondiale. L'utilisation complémentaire d'instruments satellitaires mesurant dans l'infrarouge (IR) et dans l'ultraviolet (UV) permet également de disposer d'un plus grand nombre d'estimation des flux d'émissions volcaniques. Ainsi, avec la disponibilité de plusieurs types d'instruments satellitaires de plus en plus performants (pour la restitution des quantités de  $\text{SO}_2$  émises dans l'atmosphère et pour l'estimation des hauteurs de panache), il est possible de compiler des inventaires de mesures du  $\text{SO}_2$  volcanique de plus en plus complets.

Alors que les inventaires représentent une estimation des émissions de  $\text{SO}_2$  volcanique à l'échelle globale, ils ne fournissent pas d'information sur l'impact de ces émissions sur la composition en espèces soufrées dans l'atmosphère. Pour cela, l'utilisation de la modélisation est nécessaire. En effet, les modèles, et plus particulièrement les modèles de chimie-transport, représentent un outil puissant permettant d'étudier l'évolution temporelle de la composition chimique de l'atmosphère aux échelles globales et régionales. Pour analyser le rôle des émissions volcaniques, il est important que les données d'émissions, fournies en entrée du modèle, soient les plus précises et complètes possibles. Il faut donc intégrer les meilleurs inventaires disponibles.

Des études ont déjà été menées afin d'évaluer la contribution des émissions volcaniques dans le bilan troposphérique des espèces soufrées à l'aide de modèles [GRAF ET AL. (1997), CHIN ET AL. (2000), STEVENSON ET AL. (2003)]. Ces études montrent que même si la part relative des flux de  $\text{SO}_2$  volcanique est faible (entre 10 et 14%) par rapport à celle des flux de  $\text{SO}_2$  anthropique (entre 66 et 70%), la répartition géographique et la hauteur des principales sources volcaniques font que les émissions volcaniques ont des effets comparables aux émissions anthropiques sur le bilan total du soufre atmosphérique à l'échelle globale. Néanmoins, ces bilans sont représentatifs des émissions de  $\text{SO}_2$  de la fin du XX<sup>e</sup> siècle. Or, les émissions anthropiques de  $\text{SO}_2$  ont fortement diminuées à l'échelle globale depuis lors et des inventaires d'émissions de  $\text{SO}_2$  volcaniques plus récents et précis sont désormais disponibles

[CARN ET AL., 2016-2017]. Des études plus récentes, sur le calcul des bilans de soufre, ont été réalisées, mais elles se focalisent soit sur des cas d'étude d'éruptions volcaniques à l'échelle régionale [par exemple TULET AND VILLENEUVE, 2011], soit sur l'impact radiatif des émissions volcaniques [par exemple SCHMIDT ET AL. (2015), GE ET AL. (2016)] ou encore sur le bilan stratosphérique des espèces soufrées mais sans distinguer l'impact spécifique des sources volcaniques [SHENG ET AL. (2015), FEINBERG ET AL. (2019)]. À l'état de l'art, aucune étude récente n'a ré-évalué le bilan troposphérique des espèces soufrées et estimé la contribution des espèces volcaniques sur celui-ci, en prenant en compte un inventaire récent des émissions volcaniques.

Dans ce contexte, le premier objectif de ces travaux de thèse est de revoir l'évaluation de l'impact des émissions de  $\text{SO}_2$  volcanique sur le bilan troposphérique des espèces soufrées, à l'échelle globale mais également à l'échelle régionale. Ces travaux se basent sur le modèle de chimie-transport MOCAGE, développé par le Centre National de Recherches Météorologiques (CNRM, Météo-France) qui permet de calculer les concentrations des polluants atmosphériques dans la troposphère et dans la stratosphère. Le modèle prenant déjà en compte un inventaire des émissions volcaniques de  $\text{SO}_2$ , un premier travail de mise à jour de l'inventaire a été réalisé afin d'utiliser les derniers inventaires disponibles ; ceux-ci fournissant les meilleures estimations à ce jour, à la fois pour les émissions par dégazage passif et pour les émissions par les éruptions [CARN ET AL., 2016-2017]. Étant donné la variabilité temporelle des éruptions volcaniques, nous avons voulu compléter cette analyse en distinguant l'impact des émissions volcaniques passives de l'impact des émissions volcaniques éruptives. Ainsi, l'étude de l'impact des émissions volcaniques dans le modèle MOCAGE est évalué sur deux années distinctes, la première étant caractéristique d'une année peu éruptive tandis que la seconde a été marquée par des éruptions majeures. Les travaux sur ces deux études ont montré qu'il existe diverses sources d'incertitudes dans l'estimation des émissions de  $\text{SO}_2$  volcanique et particulièrement pour les éruptions volcaniques. Cela peut-être des incertitudes liées aux estimations de  $\text{SO}_2$  par les instruments de mesure, des incertitudes dans la restitution des flux ou dans la restitution des hauteurs des panaches. Ainsi, le second objectif de ces travaux de thèse est de mener une étude sur un cas d'éruption volcanique très bien documenté (éruption de l'Etna de Noël 2018), à l'échelle régionale, afin de discuter de l'impact de ces sources d'incertitudes sur la modélisation des éruptions volcaniques dans le modèle MOCAGE.

L'organisation de ce manuscrit est la suivante. Le premier chapitre présente une description de l'atmosphère et de sa composition chimique, tandis que la chimie des composés soufrés dans la troposphère est détaillée dans la seconde partie du manuscrit. Le troisième chapitre

---

est consacré à la description générale des émissions volcaniques. Puis, le modèle de chimie-transport MOCAGE et l'ensemble des modifications qui lui ont été apportées par ces travaux de thèse sont décrits dans le quatrième chapitre. Ensuite, l'étude de l'impact des émissions de SO<sub>2</sub> passives à l'échelle globale est présentée dans la cinquième partie, tandis que la sixième partie étudie l'impact des émissions de SO<sub>2</sub> éruptives aux échelles globale et régionale. Enfin, le septième chapitre s'intéresse aux incertitudes de modélisation d'une éruption volcanique sur le cas d'étude de l'éruption de l'Etna de Noël 2018, à l'échelle régionale.

---

# Chapitre 1

## Description générale de l'atmosphère et de sa composition chimique

L'atmosphère est un système complexe au sein duquel se produit un grand nombre de phénomènes sur des échelles spatio-temporelles diverses et variées. Ces phénomènes sont régis par de nombreuses lois physiques. Dans ce chapitre, nous présentons une description de la structure thermique de l'atmosphère, mais également une description de sa composition chimique, les mécanismes de formation et d'élimination des polluants atmosphériques.

### 1.1 Structure thermique et dynamique de l'atmosphère

L'atmosphère est la couche de gaz entourant la Terre qui s'étend verticalement sur une épaisseur d'une centaine de kilomètres. Sa structure verticale peut être assimilée à plusieurs couches différentes superposées les unes sur les autres et différenciées les unes des autres par leurs propriétés physico-chimiques. Les délimitations entre les couches de l'atmosphère se trouvent à des points spécifiques du profil vertical moyen de la température (voir Figure 1.1.1). Les couches les plus importantes en sciences atmosphériques sont les deux premières : la troposphère et la stratosphère.

La première couche de l'atmosphère, la troposphère, s'étend de la surface terrestre à une hauteur moyenne de 12 km. Cette couche concentre 90% de la masse atmosphérique. La température y diminue avec l'altitude (d'environ  $-6,5$  °C par km) jusqu'à une limite appelée la tropopause. La tropopause est le premier point spécifique du profil vertical de température. La tropopause sépare la première couche de l'atmosphère, la troposphère, de la seconde couche, la stratosphère. L'altitude de la tropopause varie en fonction de la température de la masse

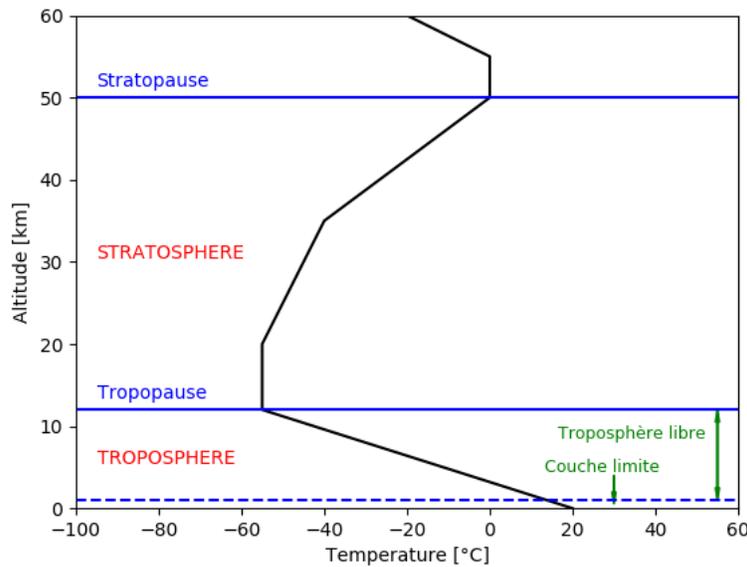


FIGURE 1.1.1 – Profil vertical de température dans les deux premières couches de l'atmosphère (troposphère et stratosphère).

d'air troposphérique ; plus la température de l'air est froide, plus la densité de la masse d'air augmente et donc la masse d'air s'affaisse (son épaisseur diminue). Ainsi, la tropopause est plus basse en hiver qu'en été. Cette dépendance à la température de l'air entraîne également une variation de sa hauteur en fonction de la latitude. La tropopause se situe à environ 6-8 km au niveau des pôles, 10-12 km aux moyennes latitudes et 16-18 km au niveau de l'équateur.

La troposphère est elle-même divisée en deux sous-couches : la couche limite et la troposphère libre. La couche limite s'étend de la surface à plusieurs centaines de mètres d'altitude (pouvant atteindre 1-2 km). Le transport des masses d'air y est influencé par la surface terrestre (frottements, turbulence et interactions avec la surface). La troposphère libre au contraire, par définition, correspond à la couche située au-dessus de la couche limite (soit à partir de l'altitude à laquelle l'influence de la surface devient négligeable) et allant jusqu'à la tropopause. Le transport de particules d'air dans la troposphère libre se fait à des échelles spatio-temporelles plus larges que dans la couche limite.

La seconde couche, la stratosphère s'étend de la tropopause à la stratopause. La stratopause est la limite séparant la stratosphère de la couche atmosphérique supérieure. Elle se situe à une altitude d'environ 50 km. Le profil vertical de température dans la stratosphère est inversé comparé à la troposphère. La température reste stable sur une hauteur d'environ 10 km puis augmente avec l'altitude jusqu'au sommet de cette couche (de +1 °C par km à +2,8 °C par km). La principale raison de cette échauffement est la formation d'ozone ( $O_3$ ) dans la stratosphère et les processus chimiques qui y sont associés. Cette couche d'ozone

stratosphérique est concentrée à une altitude moyenne de 23 km mais cette altitude varie en fonction de la hauteur de la tropopause (plus basse proche des pôles et plus haute proche de l'équateur). L'ozone stratosphérique représente environ 90% de l'ozone total de l'atmosphère.

Le transport des aérosols et des gaz dans la troposphère et la stratosphère est influencé par les caractéristiques physiques de l'atmosphère telles que la température de l'air, les vents ou les effets de turbulence. Dans la couche limite, le transport se fait principalement sur la verticale, ce qui facilite le mélange vertical des espèces dans cette couche. En revanche, les interactions avec la surface (frottements, turbulence, dépôts) réduisent les capacités de transport horizontal. Il faut en moyenne une journée pour qu'une particule d'air passe de la couche limite à la troposphère libre. Une fois dans la troposphère libre, le transport horizontal y est alors prédominant comparé au transport vertical. En seulement un à deux mois, une particule d'air peut parcourir un hémisphère complet (d'environ 10 000 km selon la latitude) alors qu'il faudra en moyenne un mois pour atteindre la tropopause. Dans la stratosphère, le transport horizontal est également dominant comparé au transport vertical. En effet, le gradient positif de la température dans cette couche limite les mouvements verticaux. C'est également le changement d'un gradient négatif à un gradient positif de la température entre la troposphère et la stratosphère (aussi appelé inversion de la température) qui rend difficile les échanges de particules d'air entre ces deux couches. La tropopause représente donc une barrière dynamique. Il faut plusieurs années pour qu'une particule d'air passe d'une couche à l'autre ; en moyenne 5-10 ans pour passer de la troposphère à la haute stratosphère et en moyenne 1-2 ans pour l'autre sens.

Dans le cadre de ces travaux, nous nous intéressons plus particulièrement à la couche atmosphérique dans laquelle nous vivons. Ainsi, à partir de ce point, nous focaliserons la description de l'atmosphère uniquement sur la troposphère.

## 1.2 Composition chimique de la troposphère

L'atmosphère est composée de divers composés chimiques et d'eau ( $H_2O$ ). Bien qu'en moyenne, la vapeur d'eau représente 0,33% de la masse totale atmosphérique, elle est présente en des quantités très variables en espace et en temps. De plus, l'eau se retrouve dans toutes les formes ; principalement en phase gazeuse (autrement nommée "vapeur d'eau"), mais également sous forme liquide ou solide (dans les nuages ou les brouillards). En météorologie, l'eau est un composé tellement particulier que l'atmosphère est considérée comme un mélange de deux gaz : la vapeur d'eau et l'air sec. Par la suite, nous nous concentrerons sur la

Espèce	Symbole	Pourcentage en volume occupé (%)
Diazote	N <sub>2</sub>	78,08
Dioxygène	O <sub>2</sub>	20,95
Argon	Ar	0,93
Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	0,03
Néon	Ne	1,8x10 <sup>-3</sup>
Hélium	He	1,8x10 <sup>-3</sup>
Méthane	CH <sub>4</sub>	1,7x10 <sup>-4</sup>
Dihydrogène	H <sub>2</sub>	5,0x10 <sup>-5</sup>
Protoxyde d'azote	N <sub>2</sub> O	3,1x10 <sup>-5</sup>
Monoxyde de carbone	CO	1,2x10 <sup>-5</sup>
Ozone	O <sub>3</sub>	2-200x10 <sup>-6</sup>
Ammoniac	NH <sub>3</sub>	0,1-1x10 <sup>-6</sup>
Dioxyde d'azote	NO <sub>2</sub>	1,0x10 <sup>-7</sup>
Dioxyde de soufre	SO <sub>2</sub>	2,0x10 <sup>-8</sup>
Sulfure d'hydrogène	H <sub>2</sub> S	2,0x10 <sup>-8</sup>

TABLE 1.2.1 – *Composition des principaux composés chimiques de l'air sec dans la troposphère. D'après DELMAS ET AL. (2005).*

description de l'atmosphère en air sec.

Dans l'atmosphère sèche, il existe un grand nombre de composés chimiques. La table 1.2.1 en présente les principaux. Les composés majoritaires sont le diazote (N<sub>2</sub>) et le dioxygène (O<sub>2</sub>); présents à environ 78% et 21% respectivement. Les gaz rares (tels que l'argon, le néon ou l'hélium) sont des composés présents de manière résiduelle. Ils sont chimiquement inertes et n'interviennent donc pas dans les cycles biogéochimiques. D'autres composés chimiques minoritaires sont également présents. Parmi eux, certains jouent un rôle primordial dans la pollution atmosphérique.

Les polluants chimiques sont définis comme des composés néfastes pour l'environnement. Il s'en trouve des quantités variables dans l'atmosphère. Leur classification est complexe ce qui explique l'existence de plusieurs différentes. Dans cette partie, nous en discuterons de deux. Nous expliquerons notamment la différence entre un polluant primaire et un polluant secondaire. Puis nous distinguerons les polluants gazeux des aérosols en faisant une description séparée de ces derniers.

### 1.2.1 Polluant primaire et polluant secondaire

Les polluants peuvent être classifiés tout d'abord de par leur origine. Un polluant primaire est un polluant directement émis dans l'atmosphère; tel que le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) ou l'ammoniac (NH<sub>3</sub>). Au contraire, un polluant secondaire est un polluant qui n'est pas émis

directement dans l'atmosphère, mais qui est formé par des réactions physico-chimiques entre plusieurs espèces. Nous pouvons citer comme exemple le polluant secondaire le plus connu, l'ozone ( $O_3$ ). Certains composés peuvent être associés à ces deux catégories; tels que les oxydes d'azotes (ensemble des composés chimiques formés d'oxygène et d'azote). Ceux-ci sont des polluants primaires de par leurs émissions, mais également des polluants secondaires par leur production chimique dans l'atmosphère.

### 1.2.2 Les polluants gazeux

Étant donné le grand nombre de polluants gazeux présents dans la troposphère (principalement les composés minoritaires dans la table 1.2.1), faire une liste détaillée de ceux-ci semble impossible. Néanmoins, nous pouvons faire une liste non exhaustive en les classant par type de pollution engendrée :

- les gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), le méthane ( $CH_4$ ), le protoxyde d'azote ( $N_2O$ ), etc. Le dioxyde de carbone est émis dans l'atmosphère principalement par les activités humaines (transport, industrie, agriculture,...) et les feux de biomasse. Le méthane, quant à lui, peut être émis naturellement dans les zones humides, par les termites, les océans ou la combustion de la biomasse, mais également par les activités humaines comme la combustion des énergies fossiles ou les élevages. Le protoxyde d'azote est majoritairement issu des activités agricoles (épandage), mais aussi de la combustion de carburant ou de feux de biomasse.
- les espèces liées à la détérioration de la qualité de l'air comme l'ozone ( $O_3$ ), les oxydes d'azote dont le monoxyde d'azote ( $NO$ ) et le dioxyde d'azote ( $NO_2$ ) et les composés organiques volatils ( $COV^1$ ). L'ozone est naturellement présent dans l'atmosphère, à la fois dans la stratosphère et dans la troposphère. L'ozone stratosphérique forme une couche protectrice contre le rayonnement solaire ultraviolet, mais l'ozone troposphérique, présent en quantité plus faible, est un polluant nocif pour la santé et les plantes. Les oxydes d'azote proviennent majoritairement de la combustion de biomasse ou de fuel.
- les espèces liées à l'acidification de l'environnement (du sol, de l'eau ou de l'air) comme le dioxyde de soufre ( $SO_2$ ) ou les oxydes d'azote ( $NO_x$ ). Ces composés chimiques produisent respectivement de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) et de l'acide nitrique ( $HNO_3$ ). Le

---

1. ensemble des molécules organiques, soit ayant au minimum une liaison covalente entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène.

dioxyde de soufre est émis par les feux de biomasse, mais également les volcans et les activités industrielles.

- les espèces liées à l'eutrophisation des sols dont majoritairement des composés azotés comme l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). L'ammoniac est un polluant présent naturellement dans l'environnement, mais majoritairement émis par les activités humaines (agriculture).

### 1.2.3 Les aérosols

En plus des composés gazeux, il existe des composés non gazeux sous forme solide ou liquide, appelés aérosols. Le GIEC (*Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat*) les définit comme l'ensemble des particules (sous forme liquide ou solide) en suspension dans l'atmosphère, ayant une taille caractéristique de quelques nanomètres à quelques micromètres, et dont le temps de vie atmosphérique est de l'ordre de quelques jours dans la troposphère à plusieurs années dans la stratosphère [MASSON-DELMOTTE ET AL., IPCC, 2021]. Les aérosols sont distingués de la phase condensée de l'eau atmosphérique (cristaux de glace, gouttelettes de nuage ou précipitations), mais tout comme l'eau atmosphérique, la répartition spatio-temporelle des aérosols n'est pas homogène. Comme pour les polluants gazeux, une distinction peut être faite pour définir un aérosol primaire et un aérosol secondaire. Ces derniers, les aérosols secondaires, peuvent eux-même être distingués entre les aérosols organiques et inorganiques. Dans cette section, nous décrivons les principaux aérosols présents dans l'atmosphère en traitant dans un premier temps les aérosols primaires, puis les aérosols secondaires.

#### 1.2.3.1 Les aérosols primaires

Les aérosols primaires sont directement émis dans l'atmosphère. Les sources de ces aérosols peuvent être naturelles ou anthropiques (émis par les activités humaines). Nous donnons ici une liste non exhaustive des principaux aérosols primaires.

- Les sels marins sont émis naturellement par l'effet du vent sur les surfaces marines (mers et océans). En fonction de la vitesse du vent, deux mécanismes différents permettent leur émission. Pour des vents modérés à forts ( $\geq 4$  m/s), des vagues se forment puis produisent des bulles dans l'eau par leur déferlement. Ces bulles, en remontant à la surface, explosent et libèrent les aérosols marins (sous forme de petites gouttelettes) dans l'atmosphère. Les sels marins sont ensuite emportés par le vent. Pour des vents plus forts ( $\geq 10$  m/s), la force du vent est suffisante pour directement arracher des gouttelettes

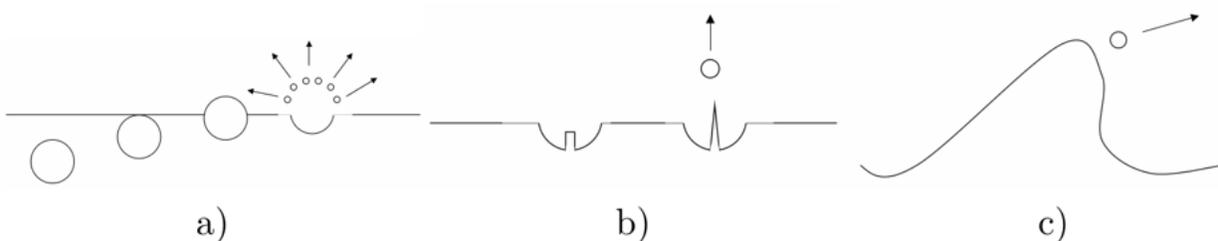


FIGURE 1.2.1 – Représentation schématique des phénomènes liés à l'émission des sels marins : (a-b) projection des aérosols marins par rupture de la surface de l'eau due aux bulles ou par éclatement d'une bulle et (c) arrachement d'une gouttelette sur la crête d'une vague par le vent. [BOUCHER ET AL., 2012]

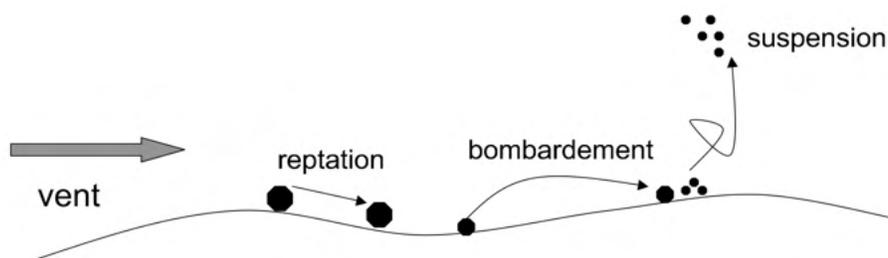


FIGURE 1.2.2 – Représentation schématique des phénomènes liés à l'émission des poussières désertiques : Roulement (ou reptation) des gros grains à la surface sous l'effet du vent, puis bombardement (ou saltation) des grains soulevés du sol et transportés sur une petite distance et qui retombent au sol, et soulèvement (ou sandblasting) de plus petits grains de poussière. [BOUCHER ET AL., 2012]

de la surface pour former ces aérosols marins. La figure 1.2.1 illustre ces phénomènes. La composition des sels marins est principalement des sels minéraux comme le chlorure de sodium (NaCl), mais ils peuvent aussi contenir des sulfates, nitrates et ammonium ou des composés organiques [O'DOWD AND DE LEEUW, 2007].

- Les poussières minérales sont émises naturellement et majoritairement dans les déserts. Dans ce cas, elles sont aussi appelées poussières désertiques. Comme pour les sels marins, les poussières désertiques sont soulevées de la surface par l'action du vent. Cette action se fait en trois étapes successives. Dans un premier temps, de part la force exercée par le vent de surface, une énergie suffisante est appliquée aux grains de sable (relativement gros) pour les faire rouler au sol. C'est le phénomène de reptation. Ensuite, ces grains de sable peuvent être soulevés et transportés sur une petite distance. C'est le phénomène de bombardement (ou *saltation*). Enfin, lorsque ces grains de sable retombent à la surface, ils percutent, cassent et soulèvent à leur tour des plus petites particules. C'est le phénomène de suspension (ou *sandblasting*). Ce sont ces plus fines particules qui sont émises et constituent les poussières désertiques [BOUCHER ET AL, 2012]. La figure 1.2.2 illustre ces phénomènes. La composition des poussières minérales est essentiellement du silice ( $\text{SiO}_2$ ) et de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), mais on y retrouve bien évidemment des espèces minérales comme du fer (Fe), du magnésium (Mg), du calcium (Ca), du potassium (K), du manganèse (Mn), du sodium (Na) ou du phosphore (P) [GOUDIE, 2013].
- Les aérosols biogéniques primaires regroupent l'ensemble des petites particules, des pollens et des spores émis naturellement par la végétation et transportés par le vent. Les virus et bactéries peuvent également être regroupés dans cette catégorie. Les processus d'émission de ces particules sont très complexes et il n'est pas encore possible de tous les comprendre et les quantifier. Pour les pollens par exemple, il faut connaître la densité de population d'une plante ainsi que son cycle de vie pour évaluer la période d'émission et la quantité de particules de pollen émise.
- Les cendres volcaniques regroupent l'ensemble des particules, allant d'une taille de quelques micromètres à plusieurs millimètres, émises naturellement par les volcans, et tout particulièrement lors des éruptions. De manière générale, de part leurs grosses tailles, les cendres volcaniques sont relativement lourdes et retombent rapidement proche de la source. Cependant, une éruption volcanique peut éjecter des quantités de matière à de très hautes altitudes, voire même atteindre la stratosphère. Il n'est donc pas exclu que certains aérosols volcaniques soient transportés à des dizaines, centaines voire

milliers de kilomètres de la source. Les quantités de cendres volcaniques sont variables d'un volcan à l'autre et même d'une éruption à une autre pour un même volcan. Il est difficile d'en faire une estimation précise.

- Les particules de carbone suie (ou *black carbon* en anglais, BC) sont des particules uniquement composées d'atomes de carbone émises par les activités anthropiques. Ce sont de petites particules, assimilables à des billes sphériques, de taille allant de 10 à 50 nm. Elles s'agrègent par centaines entre elles pour former des agrégats de plus grosse taille [LI ET AL (2003), WENTZEL ET AL. (2003)]. La principale source du carbone suie est la combustion d'énergie fossile et de biomasse.
- Les particules de carbone organique (OC) représentent la fraction des composés organiques formant l'aérosol [DELMAS ET AL., 2005]. La composition de ce type d'aérosol peut donc être très variée. La source d'émission de ces particules est la même que le carbone suie, soit la combustion (naturelle et anthropique).

### 1.2.3.2 Les aérosols secondaires

De la même manière que les polluants gazeux secondaires, les aérosols secondaires ne sont pas directement émis dans l'atmosphère, mais sont des produits de processus physico-chimiques. En d'autres termes, ils sont formés à partir de précurseurs gazeux. Les aérosols secondaires peuvent être distingués de deux manières différentes en fonction de leur composition : les aérosols inorganiques secondaires et les aérosols organiques secondaires.

- Les Aérosols Inorganiques Secondaires (SIA) sont essentiellement composés de nitrate, de sulfate et d'ammonium. Le nitrate est formé à partir de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), le sulfate à partir de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et l'ammonium à partir de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). La formation des SIA est contrôlée par la thermodynamique. Ainsi, la partition entre les aérosols inorganiques secondaires et leurs précurseurs gazeux dépend des concentrations des différents précurseurs mais aussi des conditions ambiantes (température et humidité). La nature chimique des précurseurs influence également le processus de formation. L'acide nitrique et sulfurique ayant un caractère acide, ils se comportent de manière similaire. Au contraire, l'ammoniac ayant un caractère basique, il permet la neutralisation de l'acidité des autres précurseurs. Ceci favorise la réaction de l'ammoniac avec les précurseurs acides, ce qui forme du nitrate d'ammonium (acide nitrique et ammoniac) et du sulfate d'ammonium (acide sulfurique et ammoniac).
- Les Aérosols Organiques Secondaires (SOA) sont les produits de l'oxydation des COV. Pour rappel, les COV sont l'ensemble des molécules organiques gazeuses. L'oxydation

des COV se fait principalement à partir de trois gaz électrophiles : le radical hydroxyl (OH), l'ozone ( $O_3$ ) et le radical nitrate ( $NO_3$ ). Le grand nombre de chemins réactionnels possibles entre les COV et ces gaz augmente la diversité des SOA. L'oxydation des COV permet de former des produits ayant une pression de vapeur saturante plus faible qu'avant l'oxydation. On notera que l'ensemble des réactifs cités ici sont présents dans l'atmosphère sous forme gazeuse. Pour former les SOA, il faut donc qu'un processus physique entre en jeu pour former des aérosols à partir des produits de l'oxydation, en phase gazeuse. Ces processus physiques sont les mécanismes de nucléation ou de condensation (voir détails dans la section 1.3.2). Les aérosols organiques peuvent également se former à partir d'autres composés tels que les Composés Organiques Semi-Volatils (COSV), correspondant aux phtalates, les pesticides, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), les Poly-Chloro-Biphényles (PCB), ...

## 1.3 Processus de formation des polluants secondaires

Comme nous l'avons expliqué dans la section 1.2.1, les polluants atmosphériques primaires sont des polluants directement émis dans l'atmosphère, tandis que les polluants secondaires sont des polluants formés par des processus physico-chimiques. Dans cette partie, nous décrivons plus en détails les différents processus de formation des polluants secondaires (gaz et aérosols). Dans un premier temps, nous nous concentrons sur les processus chimiques de la formation des polluants secondaires (gaz et aérosols), puis nous détaillerons plus les processus physiques de la formation et la croissance des aérosols.

### 1.3.1 Processus chimiques de formation des polluants secondaires

Il existe une grande variété de réactions chimiques permettant de former des polluants secondaires. La table 1.3.1 présente les principales. La photolyse correspond à une réaction chimique au cours de laquelle une molécule de gaz interagit avec un photon. Le photon fournit une énergie suffisante à la molécule de gaz pour rompre une ou plusieurs liaisons covalentes. Les produits de la photolyse sont entre autres des radicaux chimiques tels que OH,  $HO_2$  et  $NO_x$ . Ceux-ci jouent un rôle important dans la chimie atmosphérique le jour. En l'absence de lumière la nuit, il n'y a pas de photolyse.

Une réaction gazeuse est une réaction chimique entre deux composés chimiques en phase gazeuse. La réaction d'oxydation est la réaction gazeuse la plus courante dans l'atmosphère. Elle correspond à une réaction en phase gazeuse entre un gaz et un oxydant (principalement

Nom	Réaction	Caractéristiques nécessaires
Photolyse	$X(g) + h\nu$	réaction initiée par les rayonnements solaires
Gazeuse	$X(g) + Y(g)$	réactifs en phase gazeuse
Oxydation	$X(g) + Ox(g)$	idem réaction gazeuse, avec Ox un oxydant tel OH
Aqueuse	$X(aq) + Y(aq)$	réactifs en phase aqueuse
Hétérogène	$X(g) + Y(aq)$	réactifs dans des phases différentes ; un en phase gazeuse et l'autre en phase aqueuse par exemple

TABLE 1.3.1 – Principales réactions chimiques impliquant une molécule  $X$  en phase gazeuse ( $g$ ) ou en phase aqueuse ( $aq$ ) permettant de former des polluants secondaires.

OH et  $O_3$ ). Ce type de réactions est très important pour le bilan chimique atmosphérique.

Certains composés chimiques sont solubles dans l'eau. Ainsi, en présence de gouttelettes d'eau dans l'atmosphère (précipitations, nuages ou brouillards), ils peuvent se dissoudre. Et une fois en phase aqueuse, ils peuvent réagir entre eux. Une réaction en phase aqueuse correspond donc à une réaction chimique entre deux composés chimiques en phase aqueuse. Cette réaction produit notamment des acides. Si les produits formés ne sont pas solubles, ils sont alors libérés de la phase aqueuse et rejetés hors de la gouttelette.

Enfin, la réaction hétérogène correspond à une réaction chimique entre deux espèces chimiques ne se trouvant pas dans la même phase (gazeuse, aqueuse ou solide). En général, ce sont des réactions qui se produisent à la surface d'un aérosol ou d'une goutte/cristal d'eau nuageuse.

### 1.3.2 Processus physiques de formation et croissance des aérosols secondaires

À la différence des polluants gazeux secondaires qui sont formés par transformation chimique, les aérosols secondaires suivent un mécanisme de formation plus complexe, le passage de la phase gazeuse à la phase liquide ou solide n'étant pas immédiat. Outre l'aspect chimique de leur formation (comme vu précédemment), il existe un aspect physique que nous allons décrire dans cette section. La figure 1.3.1 représente l'ensemble des mécanismes affectant la formation et la croissance d'un aérosol dans l'atmosphère.

Le mécanisme d'initiation est la nucléation. Dans un environnement sans aérosols préexistants, ce mécanisme permet d'en former dans des conditions de sursaturation de la phase gazeuse. Par définition, la sursaturation de la phase gazeuse signifie que la pression partielle de l'espèce gazeuse considérée est supérieure à sa pression de vapeur saturante (pression maximale à laquelle l'espèce chimique peut se trouver dans l'atmosphère sous sa forme ga-

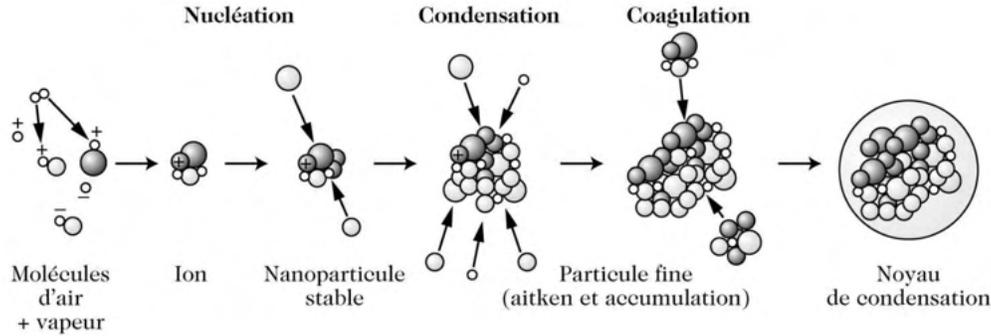


FIGURE 1.3.1 – Représentation schématique des processus agissant sur la formation des aérosols à partir de précurseurs gazeux dans l'atmosphère. L'étape de nucléation permet la formation initiale d'aérosols de petites tailles qui ensuite grossissent par condensation et coagulation. L'aérosol devient alors un noyau de condensation, soit une particule sur laquelle la vapeur d'eau contenue dans l'air peut se déposer pour former une gouttelette [DELMAS ET AL., 2005]

zeuse). La pression de vapeur saturante dépend à la fois de la température de l'air ambiant et de l'espèce chimique considérée. Ainsi, dans un environnement insaturé, les précurseurs des aérosols existent sous forme de molécules indépendantes ou de petits agrégats de quelques molécules. À la suite de réactions d'oxydation, la pression de vapeur saturante de ces molécules diminue et l'air se sature. Lorsque l'air est saturé par l'espèce chimique considérée, les molécules ou petits agrégats forment d'autres agrégats plus gros et plus nombreux. Plus la sursaturation de l'espèce chimique dans l'air augmente et plus la taille des agrégats augmente aussi, jusqu'à atteindre un seuil critique où leur croissance va spontanément vers une taille macroscopique. C'est le processus de nucléation.

Une fois des agrégats de taille macroscopique disponibles, les mécanismes de condensation et coagulation permettent d'augmenter la taille des aérosols. La condensation correspond à l'agrégation des particules gazeuses en sursaturation directement à la surface d'aérosols existants. Par ce phénomène, le nombre d'aérosols ne change pas, mais leurs tailles et leurs masses moyennes augmentent. Inversement, il peut aussi y avoir de l'évaporation. La coagulation correspond à l'adhésion de plusieurs aérosols entre eux lorsqu'ils se rencontrent. Le principal moteur de ce phénomène est le mouvement brownien, on parle alors de coagulation brownienne. Ce phénomène entraîne les aérosols à se déplacer des zones de forte concentration vers les zones de faible concentration et à s'entrechoquer lors de ces mouvements. Par ce phénomène, la masse totale des aérosols ne change pas, mais leur nombre diminue et leurs tailles et masses moyennes augmentent.

## 1.4 Processus d'élimination des polluants

### 1.4.1 Élimination des gaz

Une fois émis ou formés dans l'atmosphère, les polluants gazeux y sont éliminés par différents processus chimiques ou physiques. Les processus chimiques correspondent aux réactions chimiques permettant de former d'autres espèces gazeuses ou des aérosols. C'est ce qu'on appelle les puits chimiques. Ainsi, la chimie atmosphérique peut à la fois être une source ou un puits des polluants gazeux.

Les processus physiques d'élimination des gaz correspondent aux dépôts. Il en existe deux types pour les polluants gazeux : le dépôt sec et le dépôt humide. Le dépôt humide (ou lessivage) correspond à l'élimination des espèces chimiques par l'intermédiaire des précipitations. Ce processus affecte uniquement les espèces chimiques solubles dans l'eau. Il existe deux processus différents en fonction du type de précipitations considéré. Le premier, le *rainout*, correspond à la dissolution du polluant gazeux dans les gouttelettes d'eau en cours de formation dans les nuages. Le second, le *washout*, correspond à la dissolution du polluant gazeux par les gouttes de pluie lors de leur chute. En d'autres termes, le polluant gazeux est ramené à la surface par les précipitations.

Le dépôt sec correspond à l'absorption des espèces chimiques à la surface (sol, végétation, océan, bâtiments, . . .). Ce phénomène se produit de manière continue dans l'atmosphère et dépend des propriétés de la surface considérée (porosité, hygroscopie, . . .), des conditions météorologiques et de l'espèce chimique. En fonction de ces différents paramètres, la quantité et la vitesse de dépôt des polluants varient.

### 1.4.2 Élimination des aérosols

Les mécanismes d'élimination des aérosols sont en partie les mêmes que pour l'élimination des gaz (voir section 1.4.1). Le dépôt sec est similaire à celui impliquant les gaz (absorption par la surface). De même, le dépôt humide, est similaire avec les deux processus de *rainout* (lessivage par absorption des aérosols dans les gouttelettes d'eau en formation) et de *washout* (lessivage sous le nuage par capture des aérosols par les précipitations).

Mais à la différence des polluants gazeux, un processus de dépôt supplémentaire existe pour les aérosols ; la sédimentation. Ce processus correspond au dépôt des aérosols sous l'influence de la force de gravité. Les aérosols étant des particules relativement grosses et lourdes, elles chutent dans l'atmosphère sous leur propre poids. La vitesse de sédimentation

## CHAPITRE 1. DESCRIPTION GÉNÉRALE DE L'ATMOSPÈRE ET DE SA COMPOSITION CHIMIQUE

---

est influencée par la forme et la taille de l'aérosol (qui influence les forces de frottements), sa densité et les conditions de l'air ambiant (principalement la viscosité de l'air).

# Chapitre 2

## Chimie des composés soufrés dans la troposphère

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la troposphère est composée d'un très grand nombre de composés chimiques. Et parmi les nombreux polluants chimiques présents, ces travaux se concentrent sur l'étude des composés soufrés tels que le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) ou les aérosols sulfatés. Dans ce chapitre, nous nous focaliserons donc sur l'étude de la chimie des composés soufrés dans la troposphère. Nous décrirons dans un premier temps le cycle du soufre troposphérique, en détaillant les principaux composés soufrés présents dans la troposphère, leurs sources et leurs réactivités chimiques. Puis, nous présenterons les multiples impacts chimiques de ces composés soufrés dans la troposphère.

### 2.1 Le cycle du soufre troposphérique

#### 2.1.1 Les composés soufrés et leurs sources

Tout comme le carbone, l'oxygène ou encore l'eau, le soufre possède son propre cycle de vie (figure 2.1.1). Les sources d'émission des composés soufrés sont à la fois des sources naturelles et des sources anthropiques.

Parmi les sources naturelles de soufre, on retrouve principalement les émissions biogéniques par les océans et les émissions par les volcans. Les émissions océaniques sont majoritairement constituées de sulfure de diméthyle (DMS, de formule chimique  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ), produit par l'activité biologique des océans (décomposition du phytoplancton). Le flux d'émission annuel moyen du DMS est compris entre 9 et 35 Tg S [FIDDES ET AL., 2018], ce qui représente entre 10 et 30% des émissions totales de soufre. Les émissions volcaniques, elles, sont

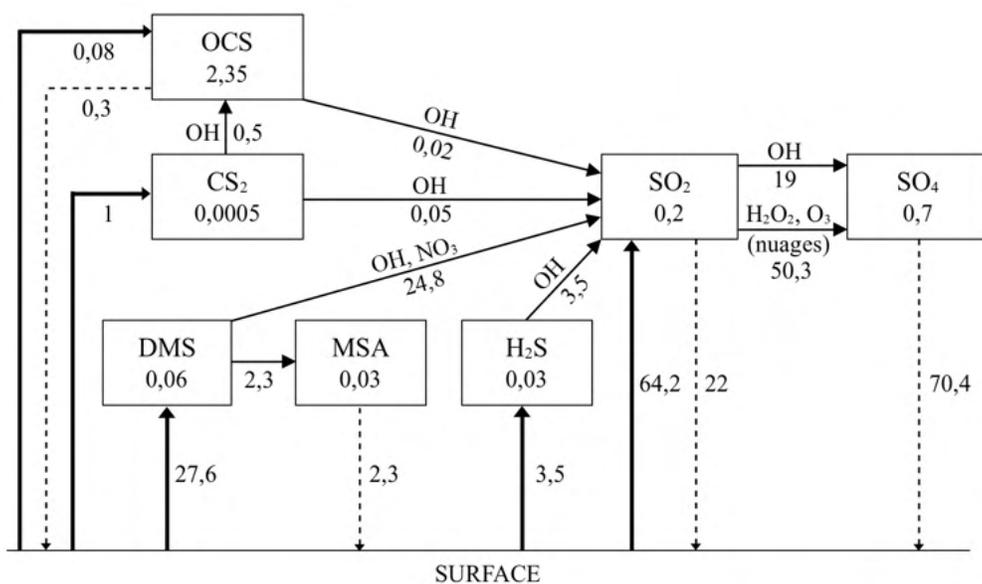


FIGURE 2.1.1 – Représentation schématisée du cycle du soufre pour l'année 2000, contenant les principaux composés soufrés avec les sources (traits pleins gras), les dépôts (traits pointillés) et les transformations chimiques (traits pleins) exprimés en Tg S par an. La charge troposphérique est donnée pour chaque composé en Tg S, d'après l'estimation de FEINBERG ET AL. (2019).

constituées majoritairement de dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) et en plus faibles quantités de sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) et d'aérosols sulfatés. Le flux moyen annuel de ces émissions est variable d'une année à une autre, mais en moyenne, il est compris entre 9 et 14 Tg S [GRAF ET AL. (1997), ANDRES AND KASGNOC (1998), HALMER ET AL. (2002), CARN ET AL. (2016,2017)], ce qui représente entre 10 et 15% des émissions totales de soufre, entre les années 1980 et 2015. Plus de détails sur les émissions volcaniques, et plus particulièrement les émissions volcaniques de soufre, seront présentées dans le chapitre 3. Dans une moindre mesure, des composés soufrés peuvent également être émis par érosion éolienne (action du vent de surface) sur les surfaces terrestres (sulfure de carbone (OCS)), par les zones humides (H<sub>2</sub>S, OCS et DMS) et la végétation (OCS). Il est généralement considéré que le flux d'émission annuel global de CS<sub>2</sub> et de OCS correspond entre 1 et 2% du flux annuel global de DMS, soit une valeur inférieure à 1 Tg S par an [SIMPSON ET AL., 1999].

Concernant les sources anthropiques, il en existe un grand nombre, mais le processus majoritaire est la combustion. Celle-ci peut être de la combustion de matière fossile (charbon, gaz, pétrole, ...) ou de la combustion de biomasse. Le composé soufré principal est le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>). À l'échelle globale, le flux annuel d'émissions de SO<sub>2</sub> était de 50,5 Tg S en 2011 [KLIMONT ET AL., 2013], ce qui représente environ 50% des émissions totales de soufre.

Cependant, cette valeur a beaucoup changé au cours des dernières décennies. Étant donné les politiques environnementales et les avancées technologiques (désulfuration des combustibles) des dernières années, une diminution des émissions anthropiques de  $\text{SO}_2$  a été observée depuis le début du XXI<sup>e</sup> siècle à l'échelle globale [FIOLETOV ET AL. (2016), KROTKOV ET AL. (2016), ASS ET AL. (2019)]. Néanmoins, cette tendance est différente en fonction des régions. En Europe et en Amérique du Nord, une diminution de -3,2 et -4,1 Tg S, respectivement, a été estimée entre 2000 et 2010. En Chine, une augmentation des émissions de +4,1 Tg S entre 2000 et 2005 a été suivie par une diminution des émissions de -1,3 Tg S entre 2005 et 2010, due aux réglementations des émissions anthropiques. En Inde, au contraire, la tendance d'émission est continuellement croissante, avec +1,9 Tg S d'émissions entre 2000 et 2010. Dans les autres régions du monde (Mexique, Afrique du Sud, Russie, Moyen-Orient, . . .), les flux d'émissions demeurent relativement stables depuis 2000 [KLIMONT ET AL., 2013]. En plus du  $\text{SO}_2$ , les émissions des activités anthropiques sont également composées de disulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ) et de sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Cependant, il y a des incertitudes sur l'estimation des émissions de ces composés chimiques, car ils sont émis en quantités bien moindre que le  $\text{SO}_2$  et sont donc moins bien mesurés.

Depuis 2010, à l'état de l'art, aucune étude n'a discuté des tendances d'émissions de l'ensemble des composés soufrés pour chacune de leurs sources.

### 2.1.2 La réactivité des composés soufrés

Les composés soufrés présents dans la troposphère sont pour la plupart des polluants atmosphériques (partie 2.2). De plus, ce sont des éléments chimiques très réactifs et qui s'oxydent pour former d'autres composés chimiques polluants, notamment du sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Dans cette section, nous décrivons les processus d'oxydation des différents composés soufrés ayant lieu dans la troposphère.

#### 2.1.2.1 Oxydation des composés soufrés en phase gazeuse

Dans la troposphère, les réactions d'oxydation en phase gazeuse des composés soufrés se font quasi exclusivement avec le radical hydroxyle (OH). Seul le DMS peut aussi être oxydé par du nitrate ( $\text{NO}_3$ ) dans un environnement fortement azoté. Ces réactions d'oxydation sont très efficaces dans des conditions atmosphériques standards (table 2.1.1). En effet, étant donné les constantes cinétiques<sup>1</sup>, le temps de vie des composés soufrés est relativement court dans la troposphère (de l'ordre de quelques jours) et donc leurs concentrations troposphériques

---

1. grandeur physique, généralement notée  $k$ , qui mesure la vitesse d'une réaction chimique.

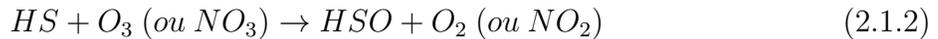
Composé	$k_{OH}$	$\tau$	$k_{NO_3}$	$\tau$
H <sub>2</sub> S	4,7	2,5 jours	-	-
OCS	0,002	16 ans	-	-
CS <sub>2</sub>	2,8	4 jours	-	-
DMS	6,3	2 jours	0,97	8 heures
SO <sub>2</sub>	0,9	13 jours	-	-

TABLE 2.1.1 – Temps de vie ( $\tau$ ) des composés soufrés et constantes cinétiques  $k$  ( $x 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) des réactions d'oxydation avec OH et NO<sub>3</sub> des composés soufrés à une température de l'air standard de 298 K [DELMAS ET AL., 2005].

sont relativement faibles. Seule l'oxydation du OCS n'est pas autant efficace que les autres oxydations, ce qui se traduit par une durée de vie de l'ordre de plusieurs années dans la troposphère. Ainsi, bien que les flux d'émissions du SO<sub>2</sub> soient très faibles, on en retrouve de grandes quantités dans la troposphère.

L'oxydation de chacun des composés soufrés (H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub>, OCS et DMS) permet de former du SO<sub>2</sub>. Cependant, l'oxydation du DMS constitue le processus majoritaire de formation de SO<sub>2</sub> tandis que l'oxydation des autres composés ne forme du SO<sub>2</sub> que de manière minoritaire (figure 2.1.1).

L'oxydation de H<sub>2</sub>S, dans un environnement contenant de l'ozone et de l'oxygène, permet de former du SO<sub>2</sub> selon la suite de réactions suivante :

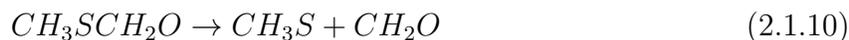
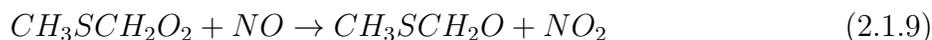
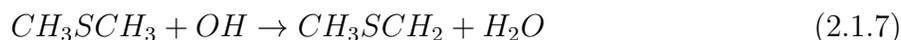


L'oxydation du CS<sub>2</sub> dans la troposphère peut se faire selon deux processus différents. Un premier processus, majoritaire avec un rendement de 80%, permet de former du OCS et du SO<sub>2</sub> (réaction 2.1.5). Le second processus, avec un rendement de 20%, permet également de former du dioxyde de soufre, mais en très faibles quantités (réaction 2.1.6).



Le cycle réactionnel de l'oxydation du DMS par OH peut se faire selon deux voies différentes. Soit la réaction initiale avec OH entraîne l'abstraction d'un atome d'hydrogène, soit l'addition de OH sur l'atome de soufre. La voie empruntée est généralement dépendante de la température de l'air.

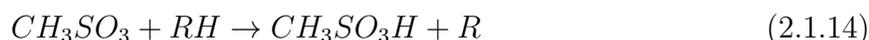
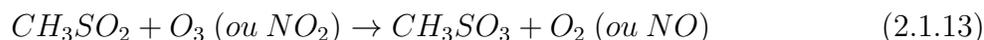
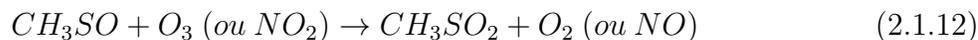
La première voie d'oxydation du DMS ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ), soit l'abstraction d'un atome d'hydrogène, est dominante à température ambiante. La première étape du cycle réactionnel permet la formation du radical  $\text{CH}_3\text{S}$  de la manière suivante :



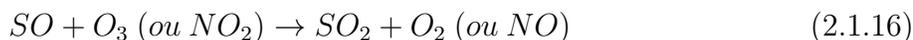
Le radical  $\text{CH}_3\text{S}$  peut ensuite être oxydé soit par l'ozone (et former du  $\text{O}_2$ ) soit par  $\text{NO}_3$  (et former du  $\text{NO}_2$ ) :



À partir du radical  $\text{CH}_3\text{SO}$ , deux mécanismes de transformation peuvent se produire et ainsi permettre la formation, soit de  $\text{SO}_2$ , soit de l'acide méthanesulfonique (MSA, de formule chimique  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ). Le premier mécanisme (réactions 2.1.12 à 2.1.14) correspond à l'ajout d'une molécule d'oxygène sur SO, ce qui favorise plutôt la formation du MSA. Le second mécanisme (réactions 2.1.15 à 2.1.16) correspond à la rupture de la liaison C – S, ce qui favorise plutôt la formation de  $\text{SO}_2$ . Les deux mécanismes sont les suivants :

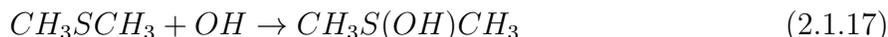


où  $\text{RH}$  est un hydrocarbure, soit un composé organique constitué uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène.

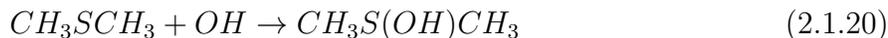


Le chemin réactionnel emprunté dépendra notamment de l'environnement dans lequel se produit la réaction chimique. Dans un environnement plus riche en  $NO_2$ , la formation du MSA est favorisée car la réaction avec  $NO_2$  préserve mieux la liaison S –  $CH_3$ . Ainsi, aux moyennes latitudes, en dehors des régions fortement concentrées en  $NO_2$ , le rendement de la réaction 2.1.14 dépasse rarement les 5%.

La seconde voie d'oxydation du DMS, soit l'addition du radical OH sur l'atome de soufre, est dominante à des températures basses et forme du MSA. Ainsi, ceci explique que dans les régions polaires, de fortes concentrations de MSA soient observées. Le schéma réactionnel emprunté est le suivant :

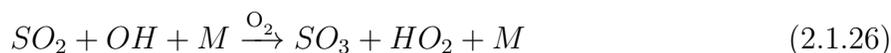


Une seconde voie de formation du MSA par l'oxydation du DMS existe [BARDOUKI ET AL. (2002), LIBRANDO ET AL. (2004)]. Cette voie-ci passe par l'intermédiaire de la formation du diméthylsulfoxyde (DMSO, de formule chimique  $CH_3SOCH_3$ ) qui lui-même s'oxyde en phase aqueuse pour former du MSA. Le schéma réactionnel suivi est le suivant :





Enfin, le dioxyde de soufre, à la fois celui directement émis dans la troposphère et celui formé par l'oxydation des composés soufrés (figure 2.1.1), est lui-même oxydé en phase gazeuse. Il existe plusieurs chemins réactionnels, mais l'oxydation largement majoritaire se fait avec OH, selon les réactions suivantes :



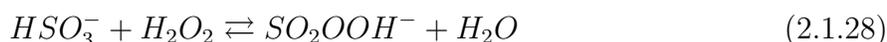
où  $M$  est un tiers corps qui participe à la réaction par transfert d'énergie lors des collisions entre les molécules, mais dont la composition chimique ne change pas durant la réaction chimique. En général, le composé  $M$  correspond à du diazote ( $N_2$ ) ou du dioxygène ( $O_2$ ). L'acide sulfurique ainsi formé peut former des aérosols sulfatés dans la troposphère par les processus vus dans la section 1.3.2.

La durée de vie du  $SO_2$  dans la troposphère à une température de 298 K est de l'ordre de 13 jours. Cependant, les concentrations de  $SO_2$  observées dans la troposphère montrent une décroissance plus rapide, de l'ordre de 10% par heure [DELMAS ET AL., 2005]. Ceci peut être expliqué par la grande solubilité du dioxyde de soufre dans l'eau. Ainsi, le  $SO_2$  peut être oxydé, non seulement en phase gazeuse, mais également en phase aqueuse.

### 2.1.2.2 Oxydation du dioxyde de soufre en phase aqueuse

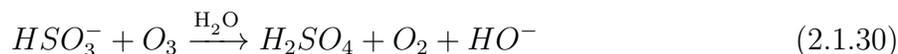
La cinétique de l'oxydation du  $SO_2$  en phase aqueuse est beaucoup plus importante qu'en phase gazeuse. Ainsi, l'oxydation du  $SO_2$  en phase aqueuse correspond au processus principal de formation d'aérosols sulfatés à l'échelle régionale et globale. Il existe plusieurs mécanismes d'oxydation du  $SO_2$  en phase aqueuse (donc principalement dans les nuages), mais nous ne présentons ici que les deux mécanismes principaux.

Le premier mécanisme correspond à l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ). En phase aqueuse, le dioxyde de soufre se trouve majoritairement sous la forme  $HSO_3^-$  ( $SO_2$  après dissolution). Ainsi, les réactions ayant lieu sont les suivantes :



La première étape de la réaction d'oxydation (réaction 2.1.28) permet de former l'acide peroxymonosulfurique ( $\text{SO}_2\text{OOH}^-$ ) par déplacement nucléophile (soit par déplacement d'un groupe nucléophile riche en électron vers un site électrophile). L'acide ainsi formé réagit très rapidement et de manière irréversible avec un proton pour former l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (réaction 2.1.29).

Le second mécanisme correspond à l'oxydation par l'ozone ( $\text{O}_3$ ). Bien que l'ozone soit une espèce très peu soluble dans l'eau, les quantités d'ozone dans la troposphère dépassent largement celles de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ainsi, la réaction d'oxydation par l'ozone n'est pas négligeable comparée à celle par  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Cette réaction correspond en une attaque nucléophile sur une molécule d'ozone dissoute, comme suit :



## 2.2 Impact chimique des composés soufrés

Les composés soufrés, autant sous forme gazeuse que sous forme d'aérosols, sont nocifs pour l'environnement et la santé humaine. Dans cette partie, nous présentons l'ensemble des impacts qu'ils peuvent avoir ; que ce soit des impacts sur la météorologie, le climat, l'environnement, la santé humaine ou l'économie.

### 2.2.1 Impacts météorologiques et climatiques

Parmi les composés soufrés présents dans la troposphère, seuls les aérosols sulfatés impactent la météorologie et le climat. Leur rôle dans le système terre-atmosphère est non négligeable et peut même engendrer des rétroactions.

#### 2.2.1.1 Formation de noyaux de condensation

Les polluants ayant un impact sur la météorologie sont principalement les aérosols (y compris les aérosols sulfatés). En effet, dans des conditions atmosphériques standards (température et humidité ambiantes), la formation d'eau liquide ne devrait pas être possible. Il faudrait une quantité d'énergie importante pour pouvoir franchir la barrière énergétique nécessaire à la formation de gouttes d'eau. En revanche, en présence d'aérosols sulfatés dans l'atmosphère, des gouttes peuvent se former [DUPUY ET AL., 2003]. Les aérosols concernés se prénomment alors des noyaux de condensation. Cet impact sur la météorologie n'est pas

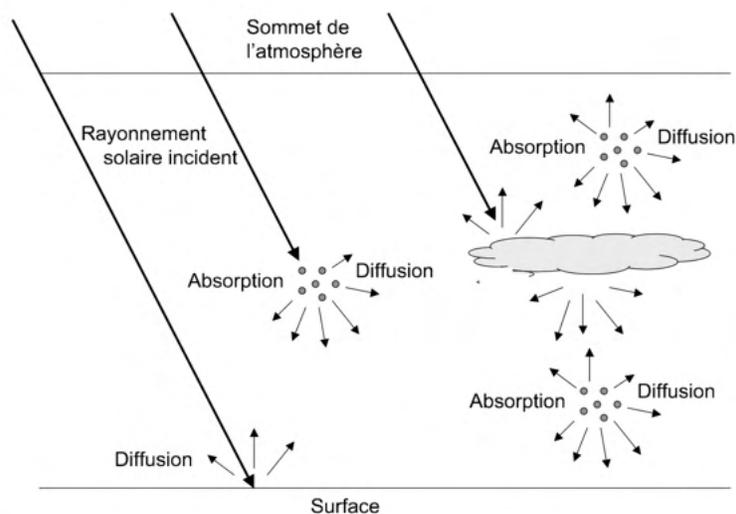


FIGURE 2.2.1 – Représentation schématique de l'effet radiatif direct des aérosols dans l'atmosphère. [BOUCHER ET AL., 2012]

sans conséquence pour l'impact radiatif des aérosols sulfatés par effet indirect et semi-direct (voir la section suivante).

### 2.2.1.2 Effet radiatif des aérosols

L'effet radiatif des aérosols dans la troposphère est en réalité la combinaison de trois processus différents : l'effet direct, l'effet semi-direct et l'effet indirect. Nous allons décrire dans cette section chacun de ces processus.

#### Effet radiatif direct

L'effet radiatif direct des aérosols correspond à l'ensemble des interactions entre ceux-ci et le rayonnement solaire (figure 2.2.1). Le rayonnement solaire peut être absorbé par les aérosols, entraînant un réchauffement de la couche de l'atmosphère où ils se trouvent [BOUCHER ET AL., 2012]. Le rayonnement solaire aussi peut être diffusé par les aérosols dans l'atmosphère. Une partie du rayonnement étant diffusé en-dehors de l'atmosphère (vers l'espace), ceci entraîne un refroidissement de l'atmosphère. En cas de forte concentration en aérosols, ce phénomène entraîne également la réduction de la visibilité. La figure 2.2.2 l'illustre parfaitement. En ce qui concerne les aérosols sulfatés, ils causent principalement un refroidissement de l'atmosphère par diffusion du rayonnement solaire.

#### Effet semi-direct

De part le réchauffement ou le refroidissement de l'atmosphère par l'effet radiatif direct des aérosols (dont les aérosols sulfatés), les propriétés physiques de l'atmosphère (humidité



FIGURE 2.2.2 – Photographies de Harbin (ville industrielle, Chine) le 11/10/2013 (gauche) et le 21/10/2013 (droite) durant un épisode de pollution [©Huffingtonpost avec AFP].

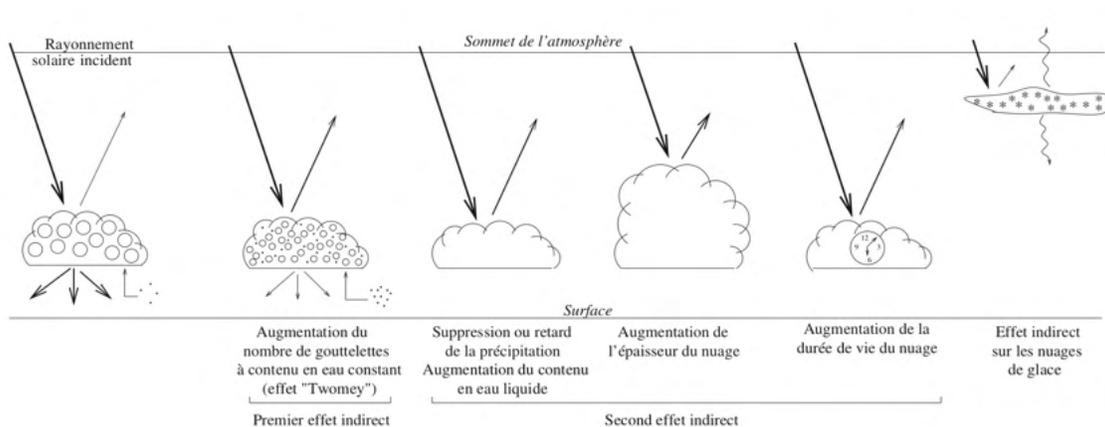


FIGURE 2.2.3 – Représentation schématique de l'effet radiatif indirect des aérosols dans l'atmosphère. [BOUCHER ET AL., 2012]

relative ou encore stabilité) peuvent être modifiées dans leur environnement proche. Le processus de formation des nuages est alors modifié. C'est ce qu'on appelle l'effet semi-direct.

### Effet indirect

Comme nous l'avons vu dans la section 2.2.1.1, les aérosols (y compris les aérosols sulfatés) favorisent la formation de noyaux de condensation dans l'atmosphère. Ce phénomène cause deux effets indirects, illustrés sur la figure 2.2.3. Le *premier effet indirect* des aérosols sur les nuages entraîne l'augmentation du nombre de gouttelettes d'eau mais sans modifier le contenu en eau liquide des nuages. Ainsi, le nombre de gouttelettes d'eau augmente et leurs tailles diminuent. Le *second effet indirect* correspond à la suppression ou au retard des précipitations. Ceci peut alors entraîner une augmentation de la durée de vie du nuage, mais également entraîner l'augmentation de l'épaisseur du nuage (verticale ou horizontale).

### 2.2.2 Impacts environnementaux

En plus des impacts sur la météorologie et le climat, les aérosols sulfatés, avec les autres composés soufrés, peuvent causer des problèmes environnementaux à plus court terme, tels que les pluies acides ou les baisses de rendements agricoles.

#### 2.2.2.1 Pluies acides

Comme nous l'avons vu précédemment, le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) est une espèce chimique soluble dans l'eau. Ainsi, en présence de précipitations, le  $\text{SO}_2$  se dilue dans les gouttes de pluie où il est oxydé (section 2.1.2.2) et forme de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). L'acide sulfurique fait alors baisser le pH de l'eau de pluie, naturellement autour de 5,6 (due à l'acidité naturelle du dioxyde de carbone). C'est le processus de formation des pluies acides. Ainsi, dans certaines régions du globe où les émissions de  $\text{SO}_2$  sont importantes, des précipitations dont le pH est inférieur à 5 peuvent être observées [SEINFELD AND PANDIS, 1998].

Lorsque ces précipitations atteignent la surface terrestre, elles peuvent avoir des effets néfastes sur les écosystèmes et les infrastructures. Dans le milieu urbain, les bâtiments sont dégradés, entraînant un coût économique. Cependant, la plus grande menace des pluies acides est pour l'environnement. Des forêts entières peuvent être détruite car l'acidité des précipitations brûle les feuilles. Les lacs et cours d'eau impactés voient l'alcalinité de leurs eaux diminuer et la solubilité de l'aluminium augmenter, jusqu'à atteindre des niveaux de concentrations toxiques. De plus, les sols peuvent s'appauvrir en oligo-éléments ; des composés nécessaires au développement des végétaux [SCHINDLER, 1988].

#### 2.2.2.2 Impact sur la végétation et l'agriculture

En lien avec leur effet radiatif, les aérosols sulfatés peuvent être bénéfiques ou néfastes pour le développement des plantes et ainsi le rendement agricole ; ceci dépendra surtout de la concentration en aérosols soufrés dans l'atmosphère. Pour des concentrations faibles à modérées, la diffusion du rayonnement solaire par les aérosols permet d'élargir la zone influencée par ce rayonnement. Ainsi, un plus grand nombre de plantes peuvent profiter du rayonnement solaire, ce qui influence positivement la photosynthèse de ces dernières [BOUCHER ET AL., 2012]. Cependant, pour de fortes concentrations d'aérosols, c'est l'effet néfaste qui l'emportera sur l'effet bénéfique. En effet, les aérosols sulfatés présents en très grand nombre dans la troposphère vont plutôt bloquer une partie du rayonnement solaire pouvant atteindre les plantes et donc réduire leur photosynthèse. C'est le même phénomène que celui illustré par la

figure 2.2.2 et précédemment discuté. Une couche d'aérosols sulfatés peut aussi se déposer sur les feuilles, bloquant les stomates des plantes. Ceci entraîne alors la réduction des échanges de gaz entre la plante et l'atmosphère, comme l'absorption du  $\text{CO}_2$ .

### 2.2.3 Impacts sanitaires et socio-économiques

Autant les composés soufrés gazeux que les aérosols soufrés sont nocifs pour la santé. Ces polluants peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine à la fois sur le court terme que sur le long terme. Particulièrement, le dioxyde de soufre qui est l'espèce chimique soufrée majoritaire dans la troposphère est un polluant atmosphérique surveillé pour la qualité de l'air. En France, des valeurs réglementaires sont définies par l'article R. 221-1 du code de l'environnement pour répondre à des objectifs environnementaux. Par exemple, concernant le dioxyde de soufre, l'objectif de qualité de l'air est de ne pas dépasser les  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne annuelle et de ne passer un seuil d'alerte fixé à  $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne horaire, plus de trois heures consécutives [Arrêté du 16 avril 2021 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant<sup>2</sup>]. De plus, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande des valeurs de concentrations de  $\text{SO}_2$  à ne pas dépasser pour avoir une bonne qualité de l'air. Par exemple, il est recommandé de ne pas dépasser une concentration moyenne de  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  sur 24 heures et de  $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$  sur 10 minutes [ORGANISATION MONDIALE DE LA SANTÉ, 2018]. De même, les aérosols sulfatés qui entrent dans la composition des particules fines<sup>3</sup> participent aussi à la dégradation de la qualité de l'air. De même que le  $\text{SO}_2$ , les particules fines sont réglementées en France et en Europe. Le seuil d'objectif de qualité de l'air en France, à ne pas dépasser, est de 30 et  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne annuelle respectivement pour les  $\text{PM}_{10}$  et les  $\text{PM}_{2,5}$ .

Sur le court terme (de l'ordre de quelques jours), le dioxyde de soufre, tout comme les aérosols sulfatés, peuvent engendrer un ensemble de symptômes. Ces symptômes, majoritairement respiratoires et cardio-vasculaires, peuvent entraîner des admissions aux urgences, des hospitalisations, voire des décès [BROOK ET AL., 2004]. De manière plus minoritaire, les polluants soufrés peuvent aussi entraîner des irritations des yeux, d'autant plus que le dioxyde de soufre au contact de l'eau, s'oxyde en acide sulfurique. Les effets à long terme correspondent aux développements de maladies chroniques, possiblement mortelles, dues à l'exposition prolongée à un air de mauvaise qualité. Bien que peu d'études aient été réalisées

---

2. <https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/LEGIARTI000043396087/2021-04-19#LEGIARTI000043396087>

3. ensemble des particules de diamètre n'excédant pas  $10 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) ou les particules de diamètre inférieur ou égal à  $2,5 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ).

sur les effets à long terme d'une exposition aux polluants soufrés, la probabilité de développer un cancer du poumon ou une maladie cardio-vasculaire est sûrement accrue [PELUCCHI ET AL. (2009), LIU ET AL. (2019)].

En plus de l'impact sanitaire, les dégradations sur les infrastructures, les écosystèmes et l'agriculture entraîne un coût économique non négligeable de cette pollution de l'air, notamment par les composés soufrés.

### Synthèse du chapitre

Dans ce chapitre, nous venons de voir que les composés soufrés présents dans la troposphère sont des espèces chimiques très réactives qui peuvent engendrer de nombreux effets néfastes, pour l'environnement et la santé, à des échelles spatio-temporelles variées. Parmi les nombreuses sources de soufre, nous nous intéressons tout particulièrement aux sources naturelles de soufre et plus précisément aux émissions volcaniques. À la différence des émissions anthropiques, les émissions volcaniques ne peuvent pas être régulées. Ainsi, étant donné les tendances d'émissions anthropiques de  $\text{SO}_2$ , la proportion des émissions volcaniques, qui représentent entre 10 et 15% des émissions totales de soufre à l'échelle globale, augmente. De plus, ces émissions volcaniques peuvent avoir localement des effets importants sur l'environnement et la santé. Dans la suite du manuscrit, nous nous focaliserons donc sur l'étude des émissions de soufre volcanique.



# Chapitre 3

## Généralités sur les émissions volcaniques

Les volcans sont des structures géologiques formées par différents processus à la suite du mouvement des plaques tectoniques. Les zones d'activités volcaniques sont donc principalement localisées dans les zones d'activité des plaques tectoniques (et plus particulièrement à leurs bords). La majorité des volcans se trouvent dans les zones de subduction (phénomène engendré par deux plaques qui s'entrechoquent). Par exemple, la "ceinture de feu Pacifique", correspondant à la zone qui entoure la plaque Pacifique et où l'on trouve la plus forte concentration de volcans sur le globe, regroupe un grand nombre de volcans de subduction. Des volcans peuvent également se former dans les zones de divergence des plaques (phénomène provoquant la remontée de lave). C'est le cas de certains volcans islandais qui se sont formés grâce à la dorsale médio-atlantique. Enfin, plus rarement, des volcans peuvent aussi se former loin de l'intersection des plaques tectoniques par un phénomène de remontée de lave. C'est le processus de points chauds (ou volcanisme intra-plaque). Les plaques tectoniques se déplaçant au-dessus d'un point chaud produisent des chaînes volcaniques. Par exemple, l'archipel d'Hawaii a été créé par un point chaud, qui est toujours en activité.

Le nombre de volcans référencés sur tout le globe dépasse plusieurs milliers. Ceux-ci peuvent se classer en fonction de leur activité. Un volcan est considéré comme actif s'il a été au moins une fois en éruption au cours de l'Holocène, soit une période allant du présent et remontant à 10 000 ans en arrière. Quasiment 1 400 volcans, soit une large majorité de l'ensemble des volcans référencés dans le monde, font partis de cette catégorie [GLOBAL VOLCANISM PROGRAM, 2013]. Un volcan peut également être en sommeil ou endormi, s'il est déjà entré en éruption au cours de l'Holocène mais il y a déjà plusieurs centaines d'années.

Seulement un peu moins de 400 volcans ont été actifs au cours du dernier siècle (ce qui laisse une grande majorité des volcans référencés comme "actifs" dans la catégorie des volcans "endormis"). Enfin, un volcan peut être considéré comme éteint lorsque les dernières éruptions sont tellement anciennes que l'on considère qu'il ne pourra plus y en avoir. Ces derniers, en raison de l'absence d'activité, sont très fortement dégradés par l'érosion.

Dans ce chapitre, nous définissons dans un premier temps les différents types d'émissions volcaniques. Ensuite, nous détaillons la composition gazeuse des émissions volcaniques, leurs impacts et les outils de mesure de ces émissions. Enfin, nous présentons différents inventaires globaux d'émissions volcaniques disponibles, avec une description plus détaillée de deux inventaires en particulier, les inventaires qui sont utilisés dans cette étude.

### 3.1 Types d'émissions volcaniques

Les volcans émettent de deux manière différentes : par éruption et par dégazage passif. Les éruptions sont des événements géologiques ayant lieu sur de courtes périodes temporelles (de quelques heures à quelques semaines). La fréquence temporelle des éruptions est très variable. Au cours d'une éruption, les volcans peuvent rejeter de la lave et/ou du téphra (fragment de roche magmatique solide) sur leurs flancs, mais ils peuvent aussi émettre de grandes quantités de gaz, d'aérosols et de cendre, dans l'atmosphère. Pour un événement de forte intensité, il est possible qu'une éruption soit considérée comme un phénomène de catastrophe naturelle (causant des dégâts environnementaux, matériels et/ou humains). Plusieurs catégorisations ont été proposées pour décrire les différents types d'éruptions volcaniques. Par exemple, au cours du XIX<sup>e</sup> siècle, les éruptions étaient distinguées en fonction de leur caractère explosif, intermédiaire ou calme. Ou encore, en 1908, Alfred Lacroix propose une autre classification en fonction des caractéristiques des coulées et de l'explosivité associées à l'éruption. Ici, nous distinguons uniquement les éruptions effusives des éruptions explosives :

- Les éruptions effusives sont des éruptions rejetant de la lave très fluide qui libère facilement les gaz volcaniques. Ce sont donc des éruptions relativement calmes, sans grande explosion et produisant de grandes coulées de lave (le principal danger dans ce cas). Ce sont des éruptions assez caractéristiques, mais pas systématiques, pour des points chauds (ou "volcans rouges"), comme à Hawaii (Kilauea), à La Réunion (Piton de la Fournaise) ou encore en Sicile (Etna).
- Les éruptions explosives, au contraire, sont des éruptions rejetant de la lave très visqueuse qui libère difficilement les gaz volcaniques. Elles sont donc plus explosives et

émettent de grandes quantités de cendres (formant des panaches volcaniques ou même des nuées ardentes), ce qui peut causer de lourds dégâts. Ce type d'éruption est difficilement prévisible, les rendant encore plus dangereuses. La majorité des éruptions, environ 80 %, sont des éruptions explosives [GLOBAL VOLCANISM PROGRAM, SMITHSONIAN INSTITUTION<sup>1</sup>]. Les volcans de la "ceinture de feu Pacifique" (ou "volcans gris") sont représentatifs de ce type d'éruption, comme le Pinatubo (éruption de 1991).

Lorsqu'un volcan n'est plus en éruption, il est généralement dans une phase de repos au cours de laquelle il continue de dégazer de manière fréquente et sur de longues périodes de temps (plusieurs semaines à plusieurs années). Ce sont les émissions passives (aussi appelé dégazage passif). Des coulées de lave peuvent être conjointes aux émissions de gaz volcaniques, mais en revanche, il n'y a pas ou vraiment très peu d'émissions de cendres. Même si les quantités quotidiennes d'émissions de gaz volcaniques par dégazage passif sont plus faibles que lors d'une éruption, sur le total annuel, les émissions passives dominent généralement les quantités totales d'émissions volcaniques. La figure 3.1.1, extraite de l'étude de CARN ET AL. (2017), présente les émissions volcaniques de SO<sub>2</sub> annuelles totales sur la période 2005-2016, à l'échelle globale, en distinguant les émissions par dégazage passif et par éruptions. Les émissions passives annuelles sont en moyenne autour de 11-12 Tg de SO<sub>2</sub>, tandis que les émissions éruptives varient entre 0,2 et 10 Tg de SO<sub>2</sub> selon des années. L'année avec le moins (respectivement le plus) de quantités de SO<sub>2</sub> émis par les éruption correspond à l'année 2013 (respectivement l'année 2014). Ainsi, la proportion des émissions éruptives représente entre moins de 1%, pour l'année 2013, et quasiment 50%, pour l'année 2014, des émissions volcaniques totales de SO<sub>2</sub>. Pour certaines années spécifiques, comme ce fût le cas en 1991 avec l'éruption du Pinatubo (non montré sur la figure), les quantités d'émissions par éruptions peuvent dominer les quantités d'émissions par dégazage passif. L'estimation de la quantité de SO<sub>2</sub> émise lors de l'éruption du Pinatubo est de  $18 \pm 4$  Tg de SO<sub>2</sub> au cours des 15 premiers jours de l'éruption [GUO ET AL., 2004], soit une quantité supérieure à l'estimation moyenne des émissions passives.

La hauteur des émissions volcaniques dans l'atmosphère dépend du type d'émission. Pour les émissions passives, les hauteurs des panaches ne sont pas très importantes et restent proches de l'altitude du cratère. Ainsi, en fonction des conditions météorologiques, et plus particulièrement du vent, la dispersion des émissions passives dans l'atmosphère peut être limitée, comparé aux émissions éruptives. Au contraire, les émissions éruptives sont injectées à des altitudes plus élevées que les émissions passives, entraînées par des flux verticaux

---

1. <https://volcano.si.edu/>

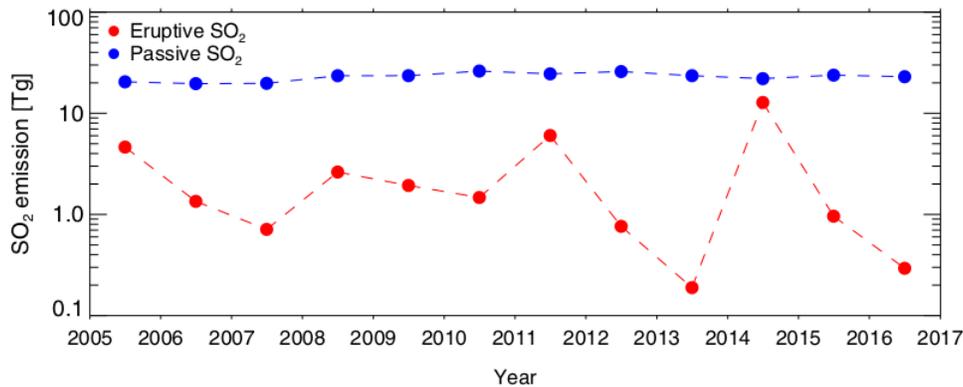


FIGURE 3.1.1 – Émissions annuelles globales totales par éruption et dégazage passif de  $\text{SO}_2$  entre 2005 et 2016. Figure extraite de CARN ET AL. (2017).

convectifs très intenses. En effet, les gaz volcaniques provenant de l'intérieur de la croûte terrestre sont à des températures beaucoup plus élevées que l'air ambiant, ce qui favorise la convection et donc le transport vertical. Une éruption faible à modérée atteint facilement la troposphère libre, mais une éruption majeure peut atteindre directement la stratosphère. Ce fût le cas lors de l'éruption d'El Chichón en 1982 [ROBOCK AND MATSON, 1983]. Le panache volcanique est monté à environ 20 km d'altitude en seulement quelques dizaines de minutes. Pour ce genre d'éruption, la matière émise par le volcan dans la stratosphère voit son temps de vie augmenter considérablement ce qui lui permet d'être transporté sur de très grandes distances et d'influencer plus longtemps la composition chimique atmosphérique et le climat.

## 3.2 Composition gazeuse des émissions volcaniques

Espèce	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	HCl	Autres Halogènes (HX)	Autres
%	50-90	1-40	1-25	1-10	1-10	<1	<1

TABLE 3.2.1 – Composition gazeuse des émissions volcaniques, basée sur les travaux de TEXTOR ET AL. (2003).

La composition chimique des gaz émis par les volcans est contrôlée par les conditions thermodynamiques de l'air (pression et température) et par la composition magmatique. Ainsi, la composition gazeuse des émissions volcaniques peut varier d'un volcan à l'autre en fonction du type de magma, mais elle dépend également de l'état d'activité du volcan en lui-même. La table 3.2.1 donne une estimation de la composition gazeuse des émissions volcaniques.

## 3.2. COMPOSITION GAZEUSE DES ÉMISSIONS VOLCANIQUES

---

La vapeur d'eau demeure le principal composé émis par les volcans. Elle contribue entre 50 et 90 % du volume total des gaz émis. Le second gaz le plus important émis est le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). Il contribue entre 1 et 40 % au volume totale. Cependant, étant donné la forte concentration atmosphérique en vapeur d'eau et en dioxyde de carbone, l'apport des émissions volcaniques est négligeable sur le budget global en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère.

Parmi les autres gaz émis, les émissions soufrées se trouvent aussi en quantité importante dans les panaches volcaniques. Elles contribuent entre 2 et 35 % du volume total de gaz émis. Le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) est le gaz soufré majoritaire et contribue à lui seul entre 1 et 20 %. Le sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ) est le second gaz soufré le plus présent dans les gaz volcaniques, mais il se trouve dans des proportions plus minoritaires (contribution entre 1 et 10 % au volume total). Le  $\text{H}_2\text{S}$  est l'un des composés dont la contribution est la plus variable dans la composition des gaz volcaniques. En effet, la portion de  $\text{H}_2\text{S}$  varie en fonction de la pression et de la température dans le panache, mais également en fonction de la proportion d'oxygène dans le magma [GERLACH ET AL., 1986]. De plus,  $\text{H}_2\text{S}$  s'oxyde rapidement en  $\text{SO}_2$ . Tous ces paramètres font que les émissions volcaniques mesurées sont quasi exclusivement des émissions de  $\text{SO}_2$ . Ainsi considérer l'ensemble des gaz soufrés émis par les volcans comme étant du dioxyde de soufre est une hypothèse couramment faite [TEXTOR ET AL., 2003].

Dans les panaches volcaniques, il est également possible de mesurer des composés halogénés. En général, ils sont sous la forme d'hydracide  $\text{HX}$  ; où X est un atome d'halogène comme le chlore (chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}$ ), le brome (bromure d'hydrogène  $\text{HBr}$ ) ou le fluor (fluorure d'hydrogène  $\text{HF}$ ). Le composé halogéné le plus présent dans les gaz volcaniques est le chlorure d'hydrogène ( $\text{HCl}$ ). Il peut contribuer entre 1 et 10 % au volume total des gaz émis, mais il est peu réactif. En revanche, le chlorure de brome ( $\text{HBr}$ ), bien qu'émis en quantités très faibles ( $< 1$  %), est un composé halogéné très réactif dans les panaches volcaniques. Il participe à un cycle de réactions chimiques qui le transforme en monoxyde de brome ( $\text{BrO}$ ) tout en détruisant de l'ozone [GUTMANN ET AL., 2018]. Étant très soluble dans l'eau, les hydracides sont facilement lessivés de l'atmosphère. En revanche, le produit  $\text{BrO}$ , moins soluble que  $\text{HBr}$ , peut être transporté à de plus grandes distances.

Une grande variété d'autres gaz composent également les émissions volcaniques, mais ils sont présents en quantités infimes et influencent peu la composition atmosphérique.

Bien que le propos de ces travaux de thèse soit focalisé sur les émissions volcaniques gazeuses, nous rappelons ici que les volcans peuvent aussi émettre des cendres et d'autres aérosols dont les sulfates qui sont formés rapidement. En général, les émissions par dégazage passif ne comportent pas ou peu de cendres. En revanche, les émissions éruptives sont souvent

constituées d'émissions conjointes de gaz et de cendre. Cependant, la partition de cendre d'une éruption à une autre est très variable et difficilement quantifiable. Il est alors compliqué de fournir une estimation annuelle globale précise des émissions de cendres volcaniques. Quelques études se sont intéressées à cette question sur des événements ponctuels. Par exemple, lors de l'éruption de l'Etna (Sicile) en décembre 2018 [CORRADINI ET AL., 2020], une quantité totale de 35 kt de cendre a été émise sur la période de l'éruption, soit environ 25 % des émissions totales lors de l'éruption.

### 3.3 Impacts des émissions volcaniques dans la troposphère

Outre les dégâts (parfois meurtriers) causés par les nuées ardentes, les séismes ou encore les coulées de lave, les émissions volcaniques sont néfastes pour l'environnement. Les émissions volcaniques, et plus particulièrement les émissions de composés soufrés, suscitent donc un grand intérêt car elles influencent les processus physico-chimiques de l'atmosphère à diverses échelles spatio-temporelles. Bien que les émissions volcaniques aient un large impact dans la stratosphère (formation de sulfate et de nuages stratosphériques polaires menant à la destruction de la couche d'ozone stratosphérique et ayant des impacts radiatif et climatique), l'objectif de ces travaux est de se focaliser sur la chimie soufrée troposphérique. Dans cette partie, nous décrivons donc les principaux impacts des émissions volcaniques dans la troposphère.

#### 3.3.1 Dégradation des écosystèmes et de la végétation

Les émissions volcaniques sont souvent émises directement dans la troposphère libre, ce qui limite leurs impacts dans la couche limite atmosphérique. Cependant, de par les processus de dépôts, les polluants émis par les volcans peuvent atteindre la surface terrestre. Les principaux impacts des émissions volcaniques dans la troposphère sont donc les conséquences des dépôts (principalement des dépôts humides). Par exemple, le phénomène de pluie acide compte parmi les impacts les plus connus des émissions volcaniques. Le  $\text{SO}_2$  qui se dissout dans les précipitations forme de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), néfaste pour la végétation (nécrose et destruction des plantes) et les écosystèmes (contamination de l'eau). Or, même sans précipitation, des études ont montré que les émissions volcaniques peuvent considérablement dégrader la végétation (réduction de l'efficacité de production des plantes voire leur destruc-

tion) et les écosystèmes dans l'environnement proche du volcan [DELMELLE ET AL. (2001, 2003), PERCY AND BAKER (1988), SMITH (1990)].

Même s'il est plus rare d'observer de tels effets à de plus grandes distances des volcans, ce n'est pas impossible. L'éruption du Laki (volcan islandais) en 1783-1784, qui a duré plusieurs mois et émis environ 122 millions de tonnes de  $\text{SO}_2$  (soit l'équivalent de 6 fois l'éruption du Pinatubo en 1991), a impacté non seulement l'Islande, mais également une large partie de l'Europe, voire le monde entier [THORDASSON AND SELF, 2003]. En France, un épais brouillard à l'odeur soufrée a été observé. Ce brouillard toxique, qui a recouvert les 2/3 de la France a dégradé une large partie des plantations françaises. De plus, ce phénomène a également engendré des dérèglements météorologiques (hiver rigoureux, sécheresses, orages violents, inondations, . . .). Les historiens tendent à nommer cette éruption volcanique comme "l'éruption de la Révolution" car elle aurait contribué à la famine qui engendra la gronde du peuple jusqu'à déclencher la Révolution Française en 1789 [WOOD, 1992].

#### 3.3.2 Impacts sanitaires et socio-économiques

Outre la dégradation des sols et de la végétation, les émissions volcaniques sont nocives pour la santé. L'émission de dioxyde de soufre et d'aérosols fortement acides ( $\text{pH} < 1$ ) par les volcans causent une dégradation de la qualité de l'air, principalement pour des volcans qui dégazent passivement. Par exemple, des mesures sous le vent du volcan Masaya (Nicaragua) ont montrées que les concentrations de  $\text{SO}_2$  pouvaient dépasser les seuils de qualité de l'air préconisés par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et pouvaient impacter environ 50 000 personnes [BAXTER ET AL., 1982, 2000]. Sur le long terme, des problèmes respiratoires peuvent être relevés chez les populations les plus sensibles (enfants, personnes âgées, asthmatiques, . . .). De la même manière, des mesures de la qualité de l'air urbaine de Mexico City ont montré l'influence directe du dégazage passif du Popocatépetl [DE FOY ET AL., 2009]. L'exposition sur le long terme aux émissions volcaniques serait également une possible cause du développement de cancers de la thyroïde pour la population locale. Ce serait le cas dans la région de Catane où se situe l'Etna (Sicile) [PELLEGRITI ET AL. (2009), VIGNERI ET AL. (2017), BOFFETTA ET AL. (2020)].

En plus des effets néfastes pour la santé humaine, les émissions volcaniques et plus particulièrement les éruptions peuvent engendrer de grandes pertes économiques. Les cendres étant très dangereuses pour les avions, le trafic aérien peut être fortement perturbé (détournement du trafic voir arrêt complet dans une large zone). Lors de l'éruption du volcan islandais en 2010, Eyjafjöll, la quasi totalité du trafic aérien a été immobilisé en Europe du-

rant plusieurs jours. La commission européenne a estimé que cet événement a engendré une perte économique de 1,5 à 2,5 milliards d’euros [COMMISSION EUROPÉENNE, 2010].

### 3.4 Outils de mesure des gaz volcaniques

La détermination de la composition des gaz volcaniques et du flux d’émission d’un panache volcanique peut se faire à partir de différents outils de mesure. Cela peut aller du simple échantillonnage direct des fumeroles émis à proximité des cratères à la télédétection depuis des instruments satellitaires, en passant par des instruments de télédétection de surface et aéroportés. Étant un bon traceur de l’activité volcanique [TEXTOR ET AL. (2003), OPPENHEIMER ET AL. (2011)], le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) est l’espèce chimique la plus mesurée dans les panaches volcaniques. Ceci s’explique d’autant plus que parmi les gaz soufrés, le dihydrogène de soufre ( $\text{H}_2\text{S}$ ) est un gaz qui s’oxyde très rapidement en  $\text{SO}_2$ , ce qui le rend difficilement détectable par les instruments de mesure par télédétection, comparé au  $\text{SO}_2$ . De plus, les concentrations de  $\text{SO}_2$  dans les panaches volcaniques excèdent largement les concentrations de fond dans la troposphère. En comparaison, les émissions volcaniques de vapeur d’eau ou de  $\text{CO}_2$  sont difficilement mesurables car ces espèces chimiques sont présentes en plus grande quantité dans la troposphère. Ainsi, les instruments de mesure des émissions volcaniques se sont progressivement focalisés sur la mesure des concentrations en dioxyde de soufre. Dans cette partie, nous présentons une liste des outils de mesure des émissions volcaniques de  $\text{SO}_2$  qui ont été pertinents dans ces travaux de thèse. Bien évidemment, cette liste est non-exhaustive et ne reflète pas la totalité des outils de mesure existants.

Parmi les premiers instruments utilisés pour mesurer le  $\text{SO}_2$ , il y a l’instrument de télédétection COSPEC (*CORrelation SPECTrometer*) [WILLIAMS-JONES ET AL., 2008]. COSPEC est principalement utilisé comme instrument de surface dans des conditions éruptives calmes à modérées, mais il peut également être embarqué sur des avions. Conçu initialement pour mesurer les émissions industrielles de  $\text{SO}_2$ , il a rapidement été utilisé par les volcanologues [STOIBER AND BRATTON (1978), STOIBER ET AL. (1983)]. COSPEC mesure la quantité de rayonnement solaire ultraviolet (UV) absorbé par le  $\text{SO}_2$  dans un panache volcanique. L’instrument est étalonné en comparant toutes ses mesures à un étalon connu de  $\text{SO}_2$ . En-dehors du COSPEC, il existe une autre méthode de mesure par télédétection de surface, moins coûteuse et qui s’affranchit de l’étalonnage. C’est la spectroscopie d’absorption optique différentielle (*Differential Optical Absorption Spectroscopy*, DOAS) [PLATT AND STUTZ, 2008]. Le DOAS utilise un émetteur dans l’UV-visible et un détecteur, installés à plusieurs cen-

taines de mètres l'un de l'autre. Le détecteur analyse l'absorption du rayonnement émis par l'émetteur par le dioxyde de soufre dans le panache volcanique afin de déterminer sa concentration. Cette technologie peut être utilisée pour surveiller l'activité volcanique d'un volcan en continu. C'est le cas pour l'Etna, qui possède un réseau de mesure de neuf spectromètres DOAS, répartis tout autour du volcan ; le réseau FLAME (*FLux Automatic MEasurements*) [SALERNO ET AL., 2009].

En complément des méthodes de mesure par télédétection à la surface ou aéroportée, les mesures satellitaires ont permis de fournir un plus grand nombre d'observations des émissions volcaniques, avec en plus, une couverture globale. Ces instruments ont été d'autant plus nécessaires que, dans des conditions éruptives, la présence de cendres volcaniques peut perturber, voire endommager les instruments de mesure de télédétection de surface ou aéroportés, qui nécessitent tout de même d'être relativement proches du panache. Ainsi, les mesures satellitaires permettent de s'affranchir de cette contrainte. Le dioxyde de soufre peut être mesuré par les instruments fonctionnant par spectrométrie dans l'ultraviolet (UV), l'infrarouge (IR) ou encore les micro-ondes. Le premier instrument à avoir effectué des mesures de SO<sub>2</sub> depuis un satellite est le spectromètre TOMS (*Total Ozone Mapping Spectrometer*). TOMS fonctionne dans le spectre ultraviolet et a été opérationnel entre 1978 et 2006 [KRUEGER (1983), KRUEGER ET AL. (1995, 2008), CARN ET AL. (2003)]. Dans les premières années d'exploitation des satellites, la sensibilité des capteurs permettaient uniquement de détecter les plus fortes sources d'émission. Ainsi, TOMS a été utilisé principalement lors d'éruptions volcaniques majeures, telles que l'éruption du Pinatubo en 1991 [GUO ET AL., 2004]. Au cours des dernières décennies, les avancées technologiques dans le domaine spatial, notamment grâce à l'élargissement de la couverture de longueur d'onde et de la résolution spatiale des instruments, la sensibilité de détection des concentrations de SO<sub>2</sub> a augmenté. Ainsi, mêmes les plus petites éruptions et les dégazages passifs sont détectables depuis l'espace. Dans le spectre de l'ultraviolet, nous retrouvons parmi les instruments les plus récents, OMI (*Ozone Monitoring Instrument*, opérationnel depuis 2004) avec une résolution spatiale de 13 x 24 km au nadir [KROTKOV ET AL. (2006), YANG ET AL. (2009), CARN ET AL. (2013), LI ET AL. (2013)], OMPS (*Ozone Mapping and Profiler Suite*, opérationnel depuis 2011) ayant une résolution spatiale de 50 x 50 km au nadir [CARN ET AL. (2015), ZHANG ET AL. (2017)] ou encore TROPOMI (*TROPospheric Monitoring Instrument*, opérationnel depuis 2017) avec une résolution spatiale de 3,5 x 5,5 km au nadir depuis août 2019 [THEYS ET AL. (2019)]. Tout particulièrement, TROPOMI, avec sa haute résolution spatiale et sa plus grande sensibilité, représente une véritable révolution technologique pour la mesure des

émissions de SO<sub>2</sub> volcanique. Toutefois, comme tous les instruments UV, TROPOMI a une sensibilité très réduite durant l'hiver et dans les hautes latitudes.

Avec les instruments ultraviolets, les instruments infrarouges constituent une source supplémentaire d'information pour la mesure des émissions volcaniques. L'avantage de ces instruments, directement lié à l'utilisation du rayonnement IR, est qu'ils peuvent effectuer des mesures aux hautes latitudes même en hiver et durant la nuit. Ceci permet d'avoir une couverture globale jusqu'aux pôles tout au long de l'année. Néanmoins, ils présentent le désavantage d'avoir une sensibilité très réduite en-dessous de 5 kilomètres, en raison de la présence de H<sub>2</sub>O. Ainsi, seules les fortes émissions volcaniques ou celles ayant lieu au-dessus de 5 kilomètres sont détectables. Parmi les instruments IR, il y a l'instrument IASI (*Infrared Atmospheric Sounding Interferometer*, opérationnel depuis 2006) avec une résolution spatiale circulaire de 12 km au nadir [CLARISSE ET AL. (2008,2011,2012,2014), CARBONI ET AL. (2012), TAYLOR ET AL. (2018)] ou encore SEVIRI (*Spinning Enhanced Visible and InfraRed Image*, opérationnel depuis 2002) avec une résolution spatiale de 3 x 3 km au nadir. À la différence des autres instruments présentés, qui sont embarqués sur des satellites défilants, SEVIRI est embarqué sur un satellite géostationnaire centré sur le méridien de Greenwich. Il n'a donc pas une couverture globale mais permet d'avoir des mesures continues en temps au-dessus de cette zone.

Les satellites mesurent les concentrations atmosphériques de SO<sub>2</sub>. Pour obtenir les estimations des flux d'émissions de SO<sub>2</sub>, des algorithmes de restitutions sont appliqués aux mesures de concentrations de SO<sub>2</sub> près de la source. Il en existe différents types, tels que la technique de "la rotation du vent" [par exemple FIOLETOV ET AL., 2016], la technique de "l'inversion 4D-Var" [par exemple QU ET AL., 2019] ou encore la technique de "la traversée" [par exemple CORRADINI ET AL., 2020-2021].

### 3.5 Les inventaires d'émissions de SO<sub>2</sub> volcanique

Comme nous l'avons vu précédemment, parmi l'ensemble des gaz volcaniques émis, les instruments mesurent principalement le SO<sub>2</sub>. Les inventaires d'émissions volcaniques sont donc principalement des inventaires d'émissions de SO<sub>2</sub>. Plusieurs études (présentées dans la table 3.5.1) ont estimées la quantité totale moyenne annuelle des émissions volcaniques de soufre troposphérique (sous forme de SO<sub>2</sub> donc).

L'estimation la plus basse, de  $9 \pm 1,5$  Tg S [HALMER ET AL., 2002] correspond à une étude bibliographique complète de l'activité volcanique du dernier siècle. Sur la base des

Études	Flux SO <sub>2</sub> (Tg S)	Caractéristiques de l'inventaire
GRAF ET AL. (1997)	14,0 ± 6	Étude bibliographique
ANDRES AND KASGNOC (1998)	11,8	Mesures de surface et satellitaire
HALMER ET AL. (2002)	9,0 ± 1,5	Étude bibliographique
DIEHL ET AL. (2012)	13,0	Étude bibliographique
CARN ET AL. (2016)	1,3 ± 1,9	Mesures satellitaires (éruption)
CARN ET AL. (2017)	11,5 ± 1,1	Mesures satellitaires OMI (passif)

TABLE 3.5.1 – Flux annuels globaux des émissions de SO<sub>2</sub> volcanique (en Tg S) dans l'atmosphère issus de différentes études.

paramètres volcanologiques et de l'indice de SO<sub>2</sub> volcanique<sup>2</sup> [SCHNETZLER ET AL., 1997], les informations sur 50 volcans surveillés ont été extrapolées pour inclure 310 volcans actifs non surveillés. L'estimation la plus haute est de 14 ± 6 Tg S par an [GRAF ET AL., 1997]. Cette estimation provient d'une étude bibliographique considérant les émissions volcaniques en phases éruptives, mais également les phases pré-éruptions et post-éruptions, qui sont assimilées à des phases de dégazage passif intense. GRAF ET AL. (1997) estime que 5 ± 2 Tg S sont émis en phase pré-éruptive, de même 5 ± 2 Tg S en phase post-éruptive et enfin 4 ± 2 Tg S en phase éruptive. Tout comme HALMER ET AL.(2002), les informations sur un nombre restreint de volcans ont été extrapolées à l'échelle du globe.

Dans nos travaux, nous nous intéressons plus particulièrement aux inventaires de ANDRES AND KASGNOC (1998), qui correspond à l'inventaire volcanique précédemment pris en compte dans le modèle MOCAGE, et de CARN ET AL. (2016,2017), qui correspond au nouvel inventaire pris en compte au cours de ces travaux dans le modèle MOCAGE (voir le chapitre 4). Dans la suite de cette partie, nous détaillons donc chacun de ces inventaires.

### 3.5.1 L'inventaire de Andres and Kasgnoc (1998)

L'inventaire de ANDRES AND KASGNOC (1998) contribue aux travaux de GEIA (*Global Emissions Inventory Activity*) et correspond à l'inventaire "historique" des émissions volcaniques à l'échelle globale le plus fréquemment utilisé. Il a été implémenté dans plusieurs modèles climatiques et de chimie-transport [CHIN ET AL. (2000), LIU ET AL. (2005), SHAFREY ET AL. (2009), EMMONS ET AL. (2010), LAMARQUE ET AL. (2012), SAVAGE ET AL. (2013), WALTERS ET AL. (2014), MICHOU ET AL. (2015)]. Les données de l'inventaire ont

2. Indice d'estimation du flux d'émission de SO<sub>2</sub> basé sur le *Volcanic Explosive Index* (VEI) [NEWHALL AND SELF, 1982] et un échantillonnage des éruptions volcaniques par satellites sur 15 ans ; où le VEI est une mesure relative de l'explosivité, comprise entre 0 (non-explosif) et 8, déterminée en fonction du volume de tephra éjecté, de la hauteur du panache émis et d'une observation qualitative.

#	Volcan	Flux de SO <sub>2</sub> (Mg)	#	Volcan	Flux de SO <sub>2</sub> (Mg)
1	Etna	4000	26	Colima	140
2	Bagana	3300	27	Kuju Group	140
3	Lascar	2400	28	Merapi	140
4	Ruiz	1900	29	Unzen	130
5	Sakura-Jima	1900	30	Arenal	110
6	Manam	920	31	Telica	84
7	Yasur	900	32	Erebus	79
8	Kilauea ERZ	800	33	Aso	76
9	Masaya	790	34	Tangkubanparahu	75
10	Stromboli	730	35	Momotombo	73
11	Langila	690	36	Medvezhia	68
12	Galeras	650	37	Slamet	58
13	Fuego	640	38	Usu	56
14	San Cristobal	590	39	Augustine	48
15	Kikai	570	40	Vulcano	44
16	Mayon	530	41	Lliamna	22
17	White Island	520	42	Erta Ale	21
18	Pacaya	510	43	Izalco	20
19	Poas	500	44	Santa Ana	20
20	Ulawun	480	45	Ol Doinyo Lengai	16
21	Asama	370	46	Tengger Caldera	14
22	Bulusan	370	47	Kilauea Sulfur Bank	7
23	Oshima	270	48	Kverkfjoll	2.6
24	Santa Maria	230	49	Martin	2.6
25	Kilauea	220			

TABLE 3.5.2 – Flux quotidien moyen de SO<sub>2</sub> des 49 volcans en éruption continue [ANDRES AND KRASGNOC, 1998]. Les volcans sont numérotés par ordre décroissant de flux.

été collectées sur une période de 25 ans, allant du début des années 1970 à 1997.

Les instruments de mesure sur lesquels se basent les estimations des émissions volcaniques sont l'instrument de surface COSPEC et l'instrument satellitaire TOMS. La synergie de ces deux instruments est donc complémentaire dans l'élaboration de l'inventaire. Bien que le premier s'adapte mieux à la mesure des faibles éruptions (ou éruptions effusives) et le second aux plus fortes éruptions, une campagne dédiée sur le Popocatépetl au Mexique, a mis en évidence la bonne corrélation des deux instruments [selon SCHAEFER (1997) cité par ANDRES AND KRASGNOC (1998)].

L'étude a été réalisée uniquement sur des volcans subaériens, c'est à dire les volcans émettant directement dans l'atmosphère<sup>3</sup>. En comparaison, les volcans non émergents su-

3. Les volcans subglaciaires ou sublacustres, présents sous les glaciers ou les lacs respectivement, sont pris en compte car des éruptions prolongées ou intenses peuvent permettre aux émissions d'atteindre l'atmosphère.

### 3.5. LES INVENTAIRES D'ÉMISSIONS DE SO<sub>2</sub> VOLCANIQUE

#	Volcan	Flux de SO <sub>2</sub> (Mg)	#	Volcan	Flux de SO <sub>2</sub> (Mg)
1	Popocatépetl	97000	14	Soufriere Hills	1500
2	Kilauea ERZ	32000	15	Mont Cameroon	1000
3	Rabaul	26000	16	Spurr	750
4	Augustine	26000	17	Kilauea PC	700
5	Nyiragongo	23000	18	Galunggung	660
6	Ruapehu	14000	19	El Chichon	400
7	Pinatubo	13000	20	Soufrière St Vincent	340
8	Reboubt	12000	21	Karymsky	170
9	Mayon	8800	22	Iztaccihuatl	50
10	Lonquimay	7800	23	Mauna Ulu	30
11	San Cristobal	6000	24	Cerro Negro	20
12	St. Helens	3800	25	Ugashik-Peulik	1.7
13	Aso	2600			

TABLE 3.5.3 – *Flux quotidien maximal de SO<sub>2</sub> des 25 volcans en éruption sporadique [ANDRES AND KRASGNOC, 1998]. Les volcans sont numérotés par ordre décroissant de flux.*

bocéaniques qui émettent sous les océans ne sont pas pris en compte car leurs émissions atteignent rarement l'atmosphère. Un total de 69 volcans sont répertoriés dans l'inventaire, distingués en deux catégories : 49 volcans en éruption continue (assimilable à du dégazage passif) et 25 en éruption sporadique (voir table 3.5.3). Cinq volcans appartiennent aux deux catégories, c'est à dire qu'ils ont eu une activité principale d'éruption continue mais ponctuée d'événements éruptifs.

Tout au long de la période de mesure, l'activité globale des éruptions continues a montré une relative constance. Ainsi, les flux fournis dans l'inventaire (voir table 3.5.2) correspondent à une moyenne temporelle sur la période des mesures pour chaque volcan. Seuls trois volcans ne sont pas concernés par cette hypothèse : l'Etna en Sicile, le Kilauea et le Kilauea East Rift Zone (ERZ) à Hawaii, qui sont connus comme les plus gros émetteurs en dégazage passif de SO<sub>2</sub>. Pour eux, un flux fourni par des études spécifiques supplante cette moyenne [ANDRES AND KRASGNOC, 1998]. Au total, le flux moyen annuel de tous les volcans en éruption continue est de environ 12 Tg S.

Concernant les éruptions sporadiques, l'étude montre que celles-ci ont vu une nette augmentation de leur activité au cours de la période de mesure. Ainsi, les données répertoriées dans l'inventaire (voir table 3.5.3) sont les mesures maximales d'émissions éruptives pour chaque volcan. Un total de 139 Tg S a été émis sur la période de mesure par des éruptions sporadiques.

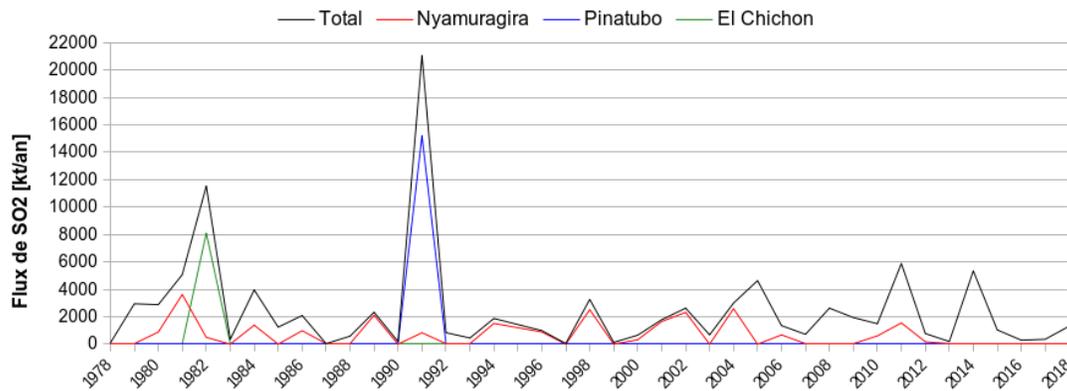


FIGURE 3.5.1 – Série temporelle des flux d'émissions annuels totaux de  $\text{SO}_2$  référencés dans l'inventaire de CARN ET AL. (2016) pour les émissions totales (ligne noire), les émissions du Nyamuragira (ligne rouge), du Pinatubo (ligne bleue) et d'El Chichon (ligne verte). En 1995, aucune donnée n'est recensée dû au défaut de données de TOMS.

### 3.5.2 L'inventaire de Carn et al (2016,2017)

Avec les améliorations technologiques des satellites, un nombre croissant d'entre eux est désormais capable de mieux caractériser les sources de  $\text{SO}_2$  volcanique ; hauteurs de panache, quantités émises et localisation. Les instruments les plus récents ont des algorithmes toujours plus performants permettant de détecter les concentrations liées aux sources éruptives beaucoup plus petites mais aussi des dégazages passifs. Pour rappel, COSPEC effectue les mesures depuis le sol. Il ne peut donc pas couvrir tous les volcans, certains étant parfois inaccessibles à l'homme. En revanche, l'utilisation de satellites permet la mesure des concentrations de  $\text{SO}_2$  puis l'estimation des flux d'émission associés, d'un plus grand nombre de volcans. Les travaux de CARN ET AL (2016, 2017) ont ainsi permis d'actualiser et de compléter les travaux précédemment cités pour présenter un nouvel inventaire. Celui-ci se découpe en deux parties correspondant aux deux types d'émissions détectables par les satellites : les émissions éruptives et les dégazages passifs.

#### 3.5.2.1 Émissions éruptives

L'inventaire des émissions éruptives de  $\text{SO}_2$  volcanique correspond aux travaux de CARN ET AL (2016) (base de données disponible dans CARN ET AL, (2019)). Cet inventaire est une synthèse de 40 ans de mesures quotidiennes entre le 31/10/1978 et le 31/12/2018, issu des mesures de 7 instruments satellitaires dans le domaine UV et IR. Un total de 1502 événements sont recensés pour 119 volcans sur la période. Pour chaque événement, la localisation du

### 3.5. LES INVENTAIRES D'ÉMISSIONS DE SO<sub>2</sub> VOLCANIQUE

volcan (latitude et longitude), la date, le VEI (*Volcanic Explosivity Index*) et la masse de SO<sub>2</sub> émise (en kt) sont fournis. En supplément, la hauteur du volcan et la hauteur du panache (mesurée si possible, estimée sinon) sont fournis.

#	Volcan	SO <sub>2</sub> (Tg)	#	Volcan	SO <sub>2</sub> (Tg)
1	Nyamuragira	24,960	51	Okmok	0,150
2	Pinatubo	15,194	52	Lopevi	0,149
3	El Chichón	8,090	53	Krakatau	0,136
4	Sierra Negra	4,755	54	Sangeang Api	0,100
5	Holuhraun	4,305	55	Asama	0,101
6	Hudson	4,000	56	Ruapehu	0,090
7	Nabro	3,593	57	Reventador	0,084
8	Anatahan	2,818	58	Tungurahua	0,082
9	Kasatochi	2,000	59	Jebel al Tair	0,080
10	Fernandina	1,970	60	Ruang	0,080
11	Galunggung	1,730	61	Popocatepetl	0,076
12	Wolf	1,280	62	Miyakejima	0,064
13	Sarychev Peak	1,200	63	Shishaldin	0,063
14	Mauna Loa	1,197	64	Kirishimayama	0,060
15	Kilauea	1,147	65	Kizimen	0,060
16	Alaid	1,110	66	Manda Hararo	0,060
17	Cerro Azul	1,099	67	Karkar	0,050
18	Mt St Helens	0,910	68	Makian	0,050
19	Hekla	0,883	69	Mayon	0,050
20	Chikurachli	0,820	70	Cameroon	0,045
21	Spurr	0,800	71	Kambalny	0,050
22	Ruiz	0,762	72	Bezymianny	0,040
23	Krafla	0,685	73	Karthala	0,040
24	Ambae	0,585	74	Llaima	0,040
25	Rabaul	0,531	75	Paluweh	0,040
26	Manam	0,507	76	Tinakula	0,040
27	Copahue	0,500	77	Tolbachik	0,040
28	Soputan	0,451	78	Bogoslof	0,038

TABLE 3.5.4: Quantités totales de SO<sub>2</sub> volcanique éruptif (>10kt) émises sur la période 1978 et 2018. Les volcans sont numérotés par ordre décroissant de quantités émises.

#	Volcan	SO <sub>2</sub> (Tg)	#	Volcan	SO <sub>2</sub> (Tg)
29	Lascar	0,450	79	Agung	0,035
30	Soufriere Hills	0,410	80	Sinabung	0,035
31	Calbuco	0,400	81	Augustine	0,030
32	Eyjafjallajökull	0,385	82	Nyiragongo	0,030
33	Grimsvötn	0,350	83	Home Reef	0,025
34	Kelut	0,350	84	Pacaya	0,023
35	Ulawun	0,347	85	Oshima	0,022
36	P. de la Fournaise	0,335	86	Cotopaxi	0,020
37	Pagan	0,320	87	Fuego	0,020
38	Merapi	0,315	88	Lokon Empung	0,020
39	Redoubt	0,315	89	Santa Ana	0,012
40	Etna	0,305	90	Sheveluch	0,011
41	Fogo	0,283	91	Cerro Negro	0,010
42	Ambrym	0,267	92	Asosan	0,010
43	Banda Api	0,250	93	Canlaon	0,010
44	Kliuchevskoi	0,230	94	Cerro Negro	0,010
45	Pavlof	0,212	95	Chirinkotan	0,010
46	Colo	0,200	96	Heard	0,010
47	Cordon Caulle	0,200	97	Lonquimay	0,010
48	Marchena	0,200	98	Makushin	0,010
49	Bromo	0,199	99	Rinjani	0,010
50	Dalaffilla	0,150	100	Zhupanovsky	0,010

TABLE 3.5.4: *Quantités totales de SO<sub>2</sub> volcanique éruptif (>10kt) émises sur la période 1978 et 2018. Les volcans sont numérotés par ordre décroissant de quantités émises.*

La table 3.5.4 présente les émissions éruptives totales de SO<sub>2</sub> recensées entre 1978 et 2015 pour chaque volcan dans l’inventaire. Elle montre que le volcan le plus éruptif est le Nyamuragira, avec une quantité totale de 24,96 Tg de SO<sub>2</sub> émise entre 1978 et 2018. C’est quasiment deux fois plus que les émissions du Pinatubo avec une quantité totale de 15,19 Tg de SO<sub>2</sub> et trois fois plus que El Chichón avec une quantité totale de 8,09 Tg de SO<sub>2</sub>. Ceci s’explique en regardant la figure 3.5.1 qui présente la série temporelle des flux d’émissions annuels totaux référencés entre 1978 et 2018. Nous remarquons que les éruptions du Pinatubo et d’El Chichón n’ont eu lieu qu’une seule fois chacune sur l’ensemble de la période. En

revanche, pour le Nyamuragira, bien que les quantités annuelles émises par le volcan durant ses éruptions soient très largement inférieures à celles du Pinatubo ou d'El Chichón, ce volcan a eu plusieurs éruptions majeures entre 1980 et 2012. Ainsi, les quantités émises cumulées sur la période font de lui le premier volcan éruptif de l'inventaire. Nous notons également que sur la période entre 1993 et 2003, les émissions éruptives du Nyamuragira représentent quasiment 100% des émissions éruptives totales. Concernant les autres volcans, une large majorité a émis moins de 1 Tg de SO<sub>2</sub> entre 1978 et 2018. La dernière éruption majeure correspond à celle de Holuhraun, qui a émis 4,305 Tg de SO<sub>2</sub> sur plusieurs mois en 2014. Bien que les quantités émises ne soient pas négligeables, elles restent bien inférieures à celles de l'éruption du Pinatubo en 1991, qui de plus, ont été émises sur seulement quelques jours.

#### 3.5.2.2 Émissions passives

L'inventaire des émissions par dégazage passif de SO<sub>2</sub> correspond aux travaux de CARN ET AL, (2017). C'est l'un des premiers inventaires d'émissions volcaniques par dégazage passif documenté avec une couverture globale. Celui-ci a été réalisé avec l'instrument OMI au cours d'une mission de longue durée, entre 2005 et 2015. La sensibilité d'OMI permet de distinguer des flux de SO<sub>2</sub> de environ 30 kt/an pour les sources persistantes anthropiques. Cependant, avec des conditions optimales d'observation comme pour les sources à plus hautes altitudes (tels que les volcans), à basses latitudes (plus grand nombre de passage du satellite) ou faible angle zénithal, la limite de détection peut atteindre environ 6 kt/an. Les sources volcaniques de SO<sub>2</sub> ont été identifiées sur la base de la persistance du dégazage passif sur au moins trois années consécutives au cours de la période 2005-2015. Ces périodes tri-annuelles sont les suivantes : 2005-2007, 2008-2010 et 2011-2014. Si une source volcanique a eu des émissions de dégazage passif persistantes sur au moins l'une de ces périodes tri-annuelles, alors elle est incluse dans l'inventaire. Pour l'ensemble des volcans référencés, l'inventaire fournit des émissions moyennes annuelles par volcan et par année sur l'ensemble des 11 années de l'étude (du 01/01/2005 au 31/12/2015). Un total de quasiment 90 volcans sont référencés dans l'inventaire. Les données de CARN ET AL (2017) disposent également d'incertitudes sur la moyenne annuelle. Ces incertitudes sont issues de la sensibilité d'OMI sur la mesure des concentrations dans les panaches, de l'algorithme de calcul du flux, mais aussi de la caractérisation du type d'émission. Il n'est pas impossible que des épisodes éruptifs aient lieu durant une période de dégazage, qui seront alors confondus avec le dégazage passif. Par an, l'incertitude totale du flux de SO<sub>2</sub> est estimée à environ 55% et plus de 67% pour les sources émettant plus de 100 kt/an (soit ~275 t/jour) et moins de 50 kt/an (soit ~135 t/jour),

respectivement.

La table 3.5.5 présente les flux d'émissions annuels moyens de  $\text{SO}_2$  par dégazage passif. Nous notons qu'un total de 5 volcans émettent en moyenne plus de 1000 kt de  $\text{SO}_2$  par an (soit 1 Tg). Le volcan le plus émetteur de  $\text{SO}_2$  en passif est l'Ambrym, situé sur l'archipel du Vanuatu. Il émet en moyenne 2,7 Tg de  $\text{SO}_2$  par an, soit quasiment 50% de plus que le second volcan. Sur cette liste, l'Etna est l'unique volcan situé en Europe et il émet en moyenne 742 kt de  $\text{SO}_2$  par an, uniquement par dégazage passif. En plus du dégazage passif, l'Etna peut entrer en éruption et émettre du  $\text{SO}_2$  par des émissions éruptives. L'Etna représente donc un volcan majeur et qui contribue de manière non négligeable à l'apport de composés soufrés dans la troposphère en Europe.

#	Volcan	Flux $\text{SO}_2 \pm 1\sigma$ (kt)	#	Volcan	Flux $\text{SO}_2 \pm 1\sigma$ (kt)
1	Ambrym	2685 $\pm$ 1113	47	Krakatau	111 $\pm$ 88
2	Kilauea	1832 $\pm$ 772	48	Kerinci	107 $\pm$ 34
3	Bagana	1379 $\pm$ 265	49	Tofua	104 $\pm$ 31
4	Nyamuragira	1290 $\pm$ 879	50	Villarrica	102 $\pm$ 58
5	Aoba	1048 $\pm$ 409	51	Michael	96 $\pm$ 19
6	Etna	742 $\pm$ 187	52	Sarychev	95 $\pm$ 117
7	Tavurvur	631 $\pm$ 915	53	Tinakula	94 $\pm$ 97
8	Dukono	630 $\pm$ 210	54	Veniaminof	93 $\pm$ 74
9	Popocatépetl	605 $\pm$ 309	55	White Island	93 $\pm$ 32
10	Manam	542 $\pm$ 124	56	Fuego	92 $\pm$ 16
11	Yasur	514 $\pm$ 180	57	Lastarria	91 $\pm$ 22
12	Anatahan	487 $\pm$ 618	58	Santa Maria	90 $\pm$ 43
13	Soufriere Hills	473 $\pm$ 275	59	Barren Island	89 $\pm$ 105
14	Ruiz	392 $\pm$ 491	60	Ubinas	81 $\pm$ 88
15	Sakuma-jima	385 $\pm$ 259	61	Galeras	80 $\pm$ 116
16	Miyake-jima	372 $\pm$ 202	62	Bulusan	75 $\pm$ 71
17	Karymsky	333 $\pm$ 90	63	Slamet	75 $\pm$ 45
18	Masaya	317 $\pm$ 131	64	Reventador	75 $\pm$ 39
19	Suwanose-jima	315 $\pm$ 112	65	Lokon-Empung	75 $\pm$ 51
20	Bromo	283 $\pm$ 103	66	Korovin	72 $\pm$ 57

TABLE 3.5.5: Flux annuel moyen de  $\text{SO}_2$  (2005-2015) pour les sources de dégazage passif de  $\text{SO}_2$  volcanique détectées par OMI. Les volcans sont numérotés par ordre décroissant de flux.

### 3.5. LES INVENTAIRES D'ÉMISSIONS DE SO<sub>2</sub> VOLCANIQUE

#	Volcan	Flux SO <sub>2</sub> ± 1σ (kt)	#	Volcan	Flux SO <sub>2</sub> ± 1σ (kt)
21	Mutnovsky	275 ± 251	67	Kudriavy	68 ± 36
22	Turrialba	274 ± 234	68	Stromboli	66 ± 28
23	Kizimen	260 ± 557	69	Cleveland	56 ± 51
24	Avachinsky	258 ± 223	70	Montagu	52 ± 52
25	Batu Tara	231 ± 64	71	Ketoi	51 ± 54
26	Raung	230 ± 64	72	Chiginagak	50 ± 42
27	Ulawun	230 ± 210	73	Tokachi	49 ± 24
28	Langila	230 ± 166	74	P. de la Fournaise	49 ± 59
29	Aso	229 ± 180	75	Spurr	39 ± 39
30	Huila	229 ± 233	76	Jebel at Tair	38 ± 107
31	San Critobal	227 ± 93	77	Santa Ana	35 ± 18
32	Satsuma-lojima	214 ± 67	78	San Miguel	32 ± 49
33	Pagan	213 ± 189	79	Sabancaya	32 ± 57
34	Kliuchevskoi	212 ± 166	80	Ebulobo	31 ± 21
35	Shiveluch	193 ± 101	81	Isluga	28 ± 39
36	Chikurachki	181 ± 171	82	Rinjani	27 ± 47
37	Mayon	165 ± 93	83	Augustine	27 ± 51
38	Asama	164 ± 119	84	Sangeang Api	26 ± 54
39	Gaua	158 ± 137	85	Kanlaon	25 ± 8
40	Sirung	136 ± 59	86	Dalafilla	23 ± 9
41	Redoubt	135 ± 381	87	Paluweh	22 ± 24
42	Shishaldin	127 ± 94	88	Gareloi	19 ± 16
43	Tungurahua	125 ± 83	89	Erebus	19 ± 11
44	Copahue	119 ± 214	90	Marap	12 ± 12
45	Sinabung	114 ± 30	91	Merapi	12 ± 18
46	Karangetang	111 ± 88			

TABLE 3.5.5: *Flux annuel moyen de SO<sub>2</sub> (2005-2015) pour les sources de dégazage passif de SO<sub>2</sub> volcanique détectées par OMI. Les volcans sont numérotés par ordre décroissant de flux.*



# Chapitre 4

## Le modèle de chimie-transport MOCAGE et son évolution

La modélisation numérique est un outil permettant de représenter des phénomènes de différentes natures (mouvement d'une particule, événements météorologiques, pollution atmosphérique, ...) à des échelles spatiales et temporelles variables. Les modèles sont donc très utiles pour aider à la compréhension de phénomènes. La modélisation est un outil complémentaire de l'observation pour décrire ce qu'il se passe dans l'atmosphère. Dans ce chapitre, nous allons présenter l'outil de modélisation utilisé pour ces travaux de thèse, le modèle de chimie-transport MOCAGE (*MOdèle de Chimie Atmosphérique à Grande Échelle*). Dans un premier temps, nous détaillerons son principe de fonctionnement et sa configuration dans la version initiale disponible au début de la thèse. Puis nous introduirons les évolutions qui y ont été intégrées tout au long de cette thèse.

### 4.1 Présentation du modèle dans sa version initiale

Le modèle MOCAGE est le modèle de chimie-transport (*CTM*) tridimensionnel développé au sein du Centre National de Recherches Météorologiques (*CNRM*). La version du modèle présentée dans cette partie est celle décrite par CUSSAC ET AL. (2020) pour la chimie, et celle décrite par SIČ ET AL. (2014), GUTH ET AL. (2016) et DESCHEEMAECCKER ET AL. (2019) pour les aérosols. Cet outil permet de modéliser l'état chimique de l'atmosphère. Pour ce faire, il représente les processus physico-chimiques qui se produisent dans l'atmosphère et qui se résument dans 4 catégories : les émissions, le transport, les transformations chimiques et le dépôt des composés chimiques et aérosols présents dans l'atmosphère. Son utilisation peut

s'appliquer à des domaines très divers : l'étude de l'impact du changement climatique sur la composition chimique de l'atmosphère [TEYSSÈDRE ET AL. (2007), LACRESSONNIÈRE ET AL (2014)], l'étude des échanges chimiques entre la stratosphère et la troposphère [EL AMRAOUI ET AL (2010)], l'étude de l'impact des feux de biomasse sur l'UTLS [CUSSAC ET AL. (2020)] ou encore l'utilisation opérationnelle pour la prévision de la qualité de l'air (pour la France avec le programme PREV'AIR [ROUIL ET AL (2009)] et pour l'Europe avec le programme CAMS (*Copernicus Atmosphere Monitoring Service*) qui coordonne la prévision opérationnelle de la composition atmosphérique à l'aide de 9 modèles dont MOCAGE [MARÉCAL ET AL (2015)]). Enfin, une utilisation est possible en mode "accident", c'est à dire avec un rejet accidentel, que celui-ci soit naturel ou bien anthropique. Dans le premier cas, MOCAGE-Accident est utilisé dans le cadre du rôle de VAAC (*Volcanish Ash Advisory Center*) de Météo-France qui a la responsabilité de suivre les éruptions volcaniques sur une large zone du globe, notamment en modélisant le transport des cendres volcaniques. Dans le second cas, il est utilisé pour les accidents industriels, surtout dans le secteur nucléaire.

Une description plus détaillée du modèle MOCAGE est faite dans la suite de ce chapitre, en explicitant sa géométrie, sa représentation des espèces chimiques et des aérosols et en décrivant les différents schémas représentant les processus physico-chimiques précédemment mentionnés ; le transport, la chimie, les émissions et enfin les dépôts.

### 4.1.1 Géométrie du modèle

Le modèle MOCAGE permet d'utiliser différents domaines, allant de l'échelle globale à l'échelle régionale. Le choix du domaine utilisé pour les simulations numériques est laissé à l'utilisateur. La résolution spatiale horizontale associée dépend alors de la région considérée. La résolution horizontale la plus grossière est de 2° de longitude par 2° de latitude à l'échelle globale. La résolution horizontale la plus fine est de 0,1° de longitude par 0,1° de latitude à l'échelle régionale. Il est également possible de réaliser un sous-domaine centré sur une zone d'intérêt comme la France. De plus, le modèle MOCAGE offre la possibilité d'utiliser plusieurs domaines simultanément, allant d'une résolution grossière à une résolution plus fine, ce sont des domaines dit "imbriqués". La grille supérieure force la grille inférieure à ses bords (conditions aux limites). Un exemple de configuration avec des domaines imbriqués est représentée sur la figure 4.1.1. Un domaine à l'échelle globale avec une résolution de 2° de longitude par 2° de latitude force un plus petit domaine, centré sur l'Europe, avec une résolution de 0,2° de longitude par 0,2° de latitude.

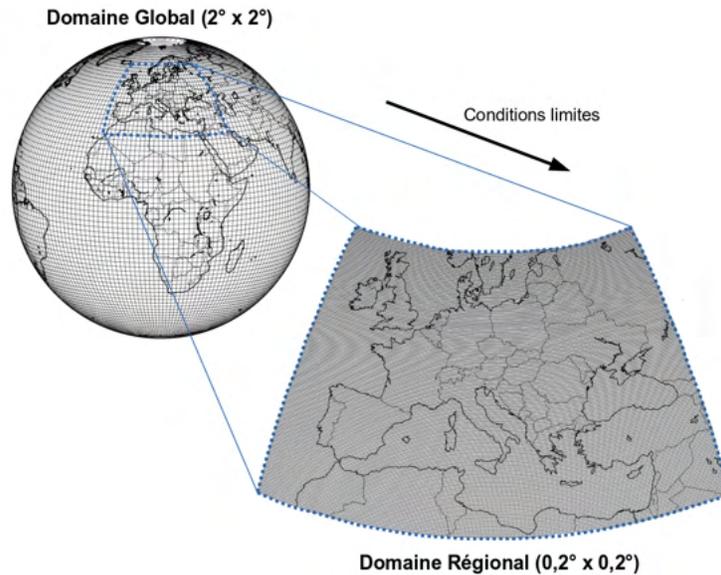


FIGURE 4.1.1 – Représentation schématique de deux domaines imbriqués (de l'échelle globale à l'échelle régionale) dans le modèle MOCAGE.

La résolution verticale du modèle est de 47 niveaux verticaux en coordonnées  $\sigma$ -pression<sup>1</sup> allant de la surface à une hauteur de 5 hPa, ou environ 35 km (voir figure 4.1.2, à droite). Ainsi, proche de la surface du modèle (en suivant l'orographie), les niveaux verticaux sont rapprochés entre eux, mais à plus haute altitude, les niveaux verticaux suivent un comportement isobare. Environ 7 niveaux sont représentatifs de la couche limite. Puis une vingtaine de niveaux caractérisent la troposphère libre. Enfin, la vingtaine restante correspond à la stratosphère. La figure 4.1.2, au centre, présente les valeurs de pression et de température à chaque niveau vertical de MOCAGE pour une atmosphère standard. La pression à un niveau  $i$  est calculée de la manière suivante :

$$P_i = A_i \cdot P_{ref} + B_i \cdot P_s \quad (4.1.1)$$

où  $A_i$  et  $B_i$  sont des coefficients spécifiques de chaque niveau vertical  $i$  (voir la figure 4.1.2, à gauche),  $P_s$  est la pression de surface et  $P_{ref}$  est une pression de référence égale à 1013,25 hPa. Avec cette configuration, globalement, les niveaux verticaux sont espacés d'environ 50 m dans la couche limite, 500 m dans la troposphère libre et 750 m dans la stratosphère.

1. l'atmosphère est découpée verticalement en plusieurs dizaines de niveaux  $\sigma$  séparant des couches d'épaisseur variable, d'autant plus minces que le relief est élevé

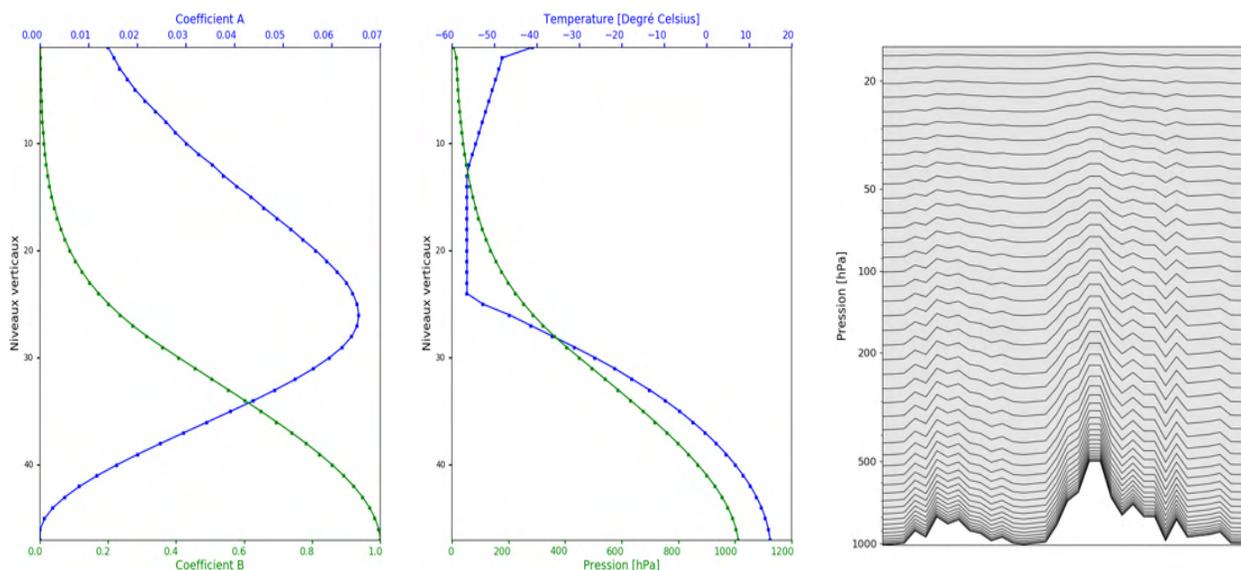


FIGURE 4.1.2 – (Gauche) Coefficients  $A_i$  et  $B_i$  de l'équation 4.1.1 qui calcule la pression à chaque niveau vertical du modèle MOCAGE. (Centre) Pression en hPa et Température en  $^{\circ}\text{C}$  des 47 niveaux verticaux du modèle MOCAGE pour une atmosphère standard. (Droite) Exemple de coupe verticale des niveaux  $\sigma$ -pression de MOCAGE au-dessus d'un relief.

### 4.1.2 Espèces chimiques et aérosols

Dans le modèle MOCAGE, un total de 112 espèces chimiques gazeuses et 12 aérosols (dont les aérosols primaires et secondaires) représentent la composition atmosphérique. Pour les gaz et les aérosols, il est supposé que leur concentration est uniforme au sein d'une maille et qu'ils suivent la loi des gaz parfaits. Leur représentation se fait à l'aide d'une variable tridimensionnelle; le rapport de mélange. En revanche, la représentation des aérosols est plus complexe. En effet, les molécules formant les aérosols peuvent se lier pour former des particules solides ou liquides, de tailles et de formes différentes. Par simplification, tous les aérosols sont supposés sphériques. En revanche, la représentation de leur taille par le modèle peut être très importante pour divers processus physiques (par exemple, la sédimentation).

Bien que la distribution en taille des aérosols soit en réalité une fonction continue en temps et en espace, il est nécessaire de la simplifier dans les modèles numériques pour limiter le coût de calcul des simulations en faisant des approximations. Différentes méthodes sont utilisées dans les modèles numériques. Deux méthodes sont les plus communément utilisées (figure 4.1.3) : la modale et la sectionnelle. La description modale, qui est souvent choisie en modélisation, consiste en une somme de plusieurs fonctions (par exemple log-normales) pour s'approcher de la vraie distribution. La représentation sectionnelle consiste à définir la distribution selon un histogramme par un nombre fini d'intervalles de taille. Plus le nombre de

sections choisi est grand, plus la représentation est précise. Dans MOCAGE, c'est la méthode sectionnelle qui est utilisée ; les aérosols sont rangés, selon leur taille, dans 6 sections (ou bins) différentes allant de 2 nm à 50  $\mu\text{m}$ . Les limites en taille de chaque bin sont les suivantes : 2 nm - 10 nm - 100 nm - 1  $\mu\text{m}$  - 2,5  $\mu\text{m}$  - 10  $\mu\text{m}$  - 50  $\mu\text{m}$ .

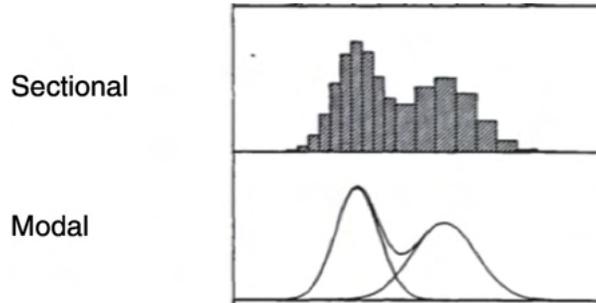


FIGURE 4.1.3 – Schéma récapitulatif des deux représentations les plus utilisées de la distribution en taille des aérosols dans un modèle [extrait de GELBARD ET AL., 1980].

### 4.1.3 Processus résolus dans le modèle

Un modèle de chimie-transport permet de calculer l'évolution temporelle de la concentration d'une espèce chimique donnée, nommée ici  $c$  à chacun de ses points de maille. Pour ce faire, le modèle résoud l'équation suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \underline{u} \cdot \nabla c + \nabla(\underline{K} \cdot \nabla \cdot c) + \frac{\partial c}{\partial t}|_{chem} + \frac{\partial c}{\partial t}|_s - \frac{\partial c}{\partial t}|_p \quad (4.1.2)$$

Les deux premiers termes correspondent au terme de transport par advection  $\underline{u} \cdot \nabla c$  (comportant  $\underline{u}$  le vecteur vitesse) et au terme de transport par diffusion et convection  $\nabla(\underline{K} \cdot \nabla \cdot c)$  (comportant  $\underline{K}$  le tenseur paramétré de diffusion et convection). Le terme  $\frac{\partial c}{\partial t}|_{chem}$  correspond au terme de production et perte chimique, aussi appelé tendance chimique du composé chimique  $c$  (qui dépend d'autres composés). Ce terme résulte des destructions et des productions de  $c$  par réactions chimiques. Enfin, les termes  $\frac{\partial c}{\partial t}|_s$ ,  $\frac{\partial c}{\partial t}|_p$  correspondent respectivement au terme de sources (émissions directes) et au terme de pertes (non chimiques) aussi appelés puits ou dépôts. L'ensemble des processus sont calculés toutes les 15 minutes dans MOCAGE, à l'exception du transport par advection qui se calcule à l'échelle horaire. En raison de la variabilité des temps de réactions chimiques dans l'atmosphère, le terme chimique possède également un sous pas de temps de durée variable (voir 4.1.3.2). Dans la suite de cette section, nous présentons plus en détail chacun de ces termes et leur représentation dans MOCAGE.

### 4.1.3.1 Processus de transport

Le modèle MOCAGE étant un modèle *off-line*, il ne résout pas lui-même la dynamique atmosphérique. En d'autres termes, il est forcé par un modèle dynamique de Prévision Numérique du Temps (*PNT*) qui fournit les données météorologiques (température, humidité, vent, nuages et précipitations) en entrée. Le transport est donc calculé grâce à un schéma numérique et se découpe en deux étapes. Une première étape résout explicitement le transport de grande échelle par la circulation atmosphérique (soit l'advection). Puis, une deuxième étape paramètre les phénomènes dits "sous-maille" ne pouvant pas être résolus explicitement, comme la convection et la diffusion turbulente.

#### Advection

Le transport de grande échelle des masses d'air de l'atmosphère (comprenant les particules chimiques qui la compose) consiste à résoudre l'équation de l'advection suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \underline{u} \cdot \nabla c = 0 \quad (4.1.3)$$

où  $c$  est un traceur passif et  $\underline{u}$  le vent de grande échelle. La résolution de cette équation peut se faire de plusieurs manières ; l'approche Eulérienne ou Lagrangienne. Ces approches diffèrent l'une de l'autre par le point de vue pris en compte par rapport à l'espèce  $c$ .

- L'approche Eulérienne revient à se placer en un point de grille fixe  $P$  et d'y étudier l'évolution d'une grandeur physique à chaque instant. Elle est illustrée par la figure 4.1.4b. La méthode Eulérienne est possible tant que la condition de stabilité Courant-Friedrichs-Levy (CFL) est vérifiée ; c'est-à-dire tant que la distance parcourue par la particule d'air durant un pas de temps du modèle est inférieure à la taille caractéristique de la maille du modèle. Ainsi, une résolution plus fine du maillage du modèle entraîne également une réduction du pas de temps.
- L'approche Lagrangienne, au contraire, consiste à suivre l'évolution d'une particule au cours de son déplacement spatio-temporel. Cela revient donc à calculer les déplacements d'un ensemble de particules. Cette approche est illustrée par la figure 4.1.4c. Cependant, cette méthode est rapidement limitée (au bout de quelques pas de temps) à cause de la grande quantité de particules à étudier à l'échelle globale. De plus, il peut en résulter des in-homogénéités spatiales. Néanmoins, l'approche Lagrangienne est utile pour des modèles de dispersion (par exemple de panaches volcaniques) ou des rétro-panaches d'identification de source de masses d'air.

Dans MOCAGE, le schéma d'advection est une méthode hybride de l'approche Eulérienne

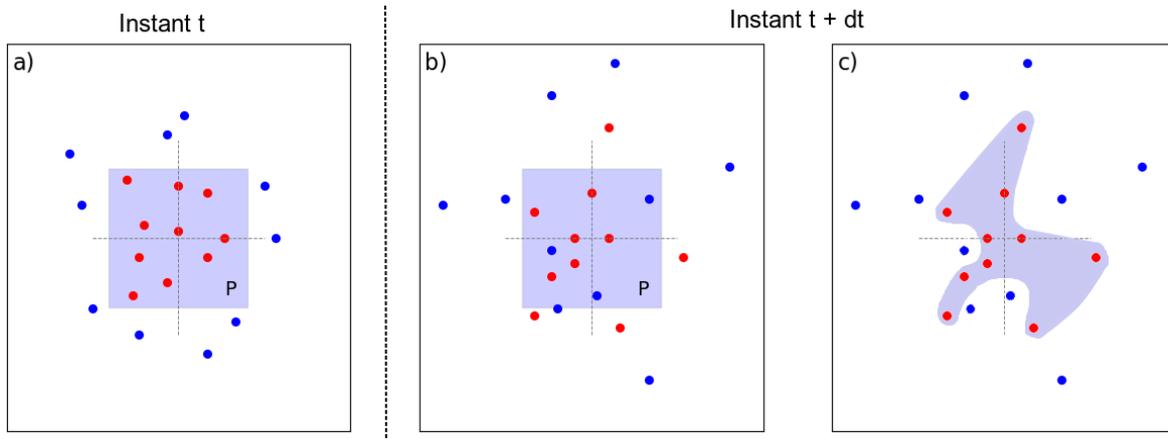


FIGURE 4.1.4 – (a) Représentation schématique à l’instant  $t$  de 10 particules d’air identiques (points rouges) comprises sur une maille fictive  $P$  (zone bleue). (b) Approche Eulérienne : on étudie l’évolution des particules présentes sur le point de maille  $P$  à l’instant  $t + dt$ . Cependant, certaines particules rouges sont sorties de la zone et d’autres particules bleues y sont rentrées. (c) Approche Lagrangienne : on étudie l’évolution des particules rouges uniquement qui se sont déplacées à l’instant  $t + dt$ . Les particules ne se retrouvent plus dans le même espace (la zone bleue représentant l’espace où se trouve les points rouges ne correspond plus à la maille fictive  $P$ ) et leurs propriétés physiques ont changé.

et Lagrangienne, nommée semi-Lagrangienne. Cette méthode est basée sur WILLIAMSON AND RASH (1989). Le transport est calculé à partir de rétro-trajectoires (approche Lagrangienne) aux différents points d’une grille fixe (approche Eulérienne). Le rapport de mélange des espèces chimiques étant supposé être conservé au cours du transport, soit entre l’instant  $t$  et l’instant  $t + dt$ , en chaque point de grille, les rétro-trajectoires sont calculées pour retrouver les rapports de mélange initiaux (instant  $t$ ) à chaque point avant le transport. Ainsi, les nouveaux rapports de mélange sont interpolés à partir des rapports de mélange du précédent pas de temps.

Les avantages de cette méthode sont à la fois ceux de l’approche Eulérienne et de l’approche Lagrangienne. La condition CFL n’a pas besoin d’être respectée, ce qui permet de ne pas adapter le pas de temps à chacune des résolutions spatiales utilisées. De plus, comme pour l’approche Eulérienne, une grille fixe peut-être utilisée, permettant de répartir uniformément les résultats et de faciliter l’analyse des simulations. Enfin, le calcul des rétro-trajectoires étant commun à l’ensemble des espèces chimiques, le coût en calcul numérique n’augmente pas proportionnellement au nombre d’espèces transportées. Cette capacité est un avantage considérable sachant que le nombre d’espèces peut être conséquent (plus d’une centaine pour MOCAGE par exemple). En revanche, cette méthode présente le désavantage d’être un peu trop diffusive.

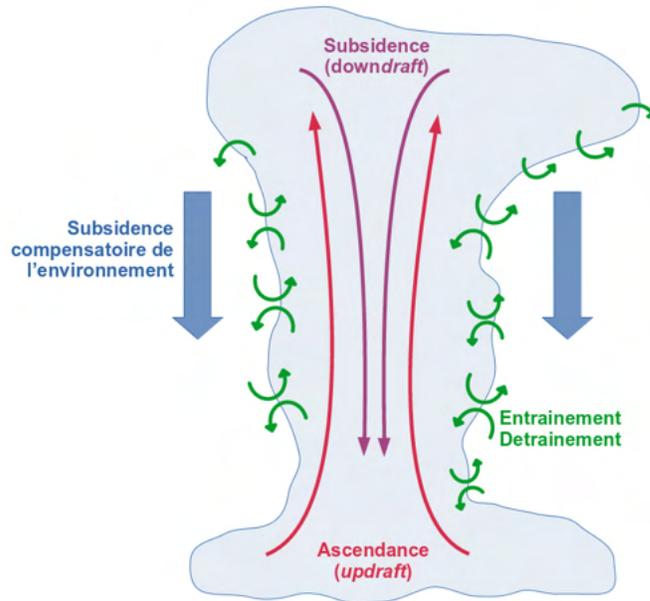


FIGURE 4.1.5 – Représentation schématique de l'environnement convectif et des phénomènes qui y sont associés.

## Convection

La convection regroupe l'ensemble des processus générés par l'instabilité de l'air. Ses mouvements sont principalement du transport vertical, à l'origine de cellules nuageuses individuelles d'échelles différentes, menant à la formation des cumulus, des cumulonimbus ou des orages. Le principal moteur de ce phénomène est la flottabilité. Le rayonnement solaire permet de réchauffer la masse d'air, ce qui augmente sa flottabilité, la rend plus légère et entraîne un mouvement d'ascendance sur la verticale. En compensation, l'air d'altitude dans le nuage, plus froid, descend. Au cours de l'ascendance de la masse d'air, de l'air à l'extérieur du nuage peut y être emmené, c'est le phénomène d'entraînement. De l'air peut aussi être expulsé du nuage dans l'air environnant, c'est le phénomène de déentraînement. Le déentraînement se produit généralement au sommet du nuage en formant une enclume, mais il peut également avoir lieu sur les bords du nuage. Afin de compenser le mouvement vertical majoritaire ascendant dans le nuage, un mouvement subsident se met généralement en place à l'extérieur du nuage. Le courant ascendant est plus communément appelé *updraft* et le courant descendant (ou subsident) est appelé *downdraft*. La figure 4.1.5 schématise simplement le fonctionnement de la convection.

Dans MOCAGE, la convection est un transport d'échelle inférieure à la taille de la maille. Elle ne peut donc pas être résolue explicitement. Une paramétrisation sous-maille est utilisée,

l'approche KFB (Kain-Frischt-Beschtold), basée sur le schéma de BECHTOLD ET AL. (2001). Ce schéma prend en compte l'ensemble des phénomènes cités précédemment : *updraft*, *down-draft*, entrainement et détraînement. Son implémentation et sa validation dans le modèle sont présentées plus en détails dans JOSSE ET AL. (2004).

### Diffusion turbulente

La diffusion turbulente correspond à un mélange de petite échelle par la turbulence. Ce phénomène se produit principalement dans la couche limite atmosphérique. Les mouvements de la masse d'air sont causés par la température du sol et les frottements avec la surface. Comme pour la convection, une paramétrisation sous-maille est utilisée, selon LOUIS (1979). C'est un schéma de premier ordre dépendant de la stabilité de l'atmosphère. Plus l'atmosphère est instable, plus le coefficient de diffusion turbulente augmente [JOSSE ET AL., 2004].

#### 4.1.3.2 Processus chimiques et solveur

Le second processus représenté par le modèle est la chimie, c'est-à-dire la représentation de la composition chimique de l'atmosphère en considérant les réactions chimiques qui s'y produisent. Pour ceci, MOCAGE utilise le schéma chimique RACMOBUS. En réalité, c'est un schéma chimique hybride basé sur deux schémas chimiques spécifiques. Le premier, RACM (*Regional Atmospheric Chemistry Model*), modélise la chimie troposphérique [STOCKWELL ET AL., 1997] tandis que le second, REPROBUS (*Reactive Processes Ruling the Ozone Budget in the Stratosphere*), se charge de la chimie stratosphérique [LEFÈVRE ET AL., 1994]. L'utilisation d'un schéma hybride permet la bonne représentation de la composition chimique de l'atmosphère, tant dans les basses couches (qualité de l'air) que dans les plus hautes couches de l'atmosphère (représentation du cycle de l'ozone stratosphérique). Les deux schémas chimiques REPROBUS et RACM sont détaillés ci-après. En complément de ces deux schémas chimiques, quelques autres réactions chimiques sont ajoutées dans le modèle, dont les réactions du cycle du soufre. Ces travaux de thèse étant focalisé sur la chimie du soufre, nous présentons également plus en détail le cycle du soufre intégré dans le modèle.

#### Chimie stratosphérique : REPROBUS

Le schéma chimique REPROBUS est issu de l'étude de LEFÈVRE ET AL. (1994). Il est destiné à la modélisation de la composition stratosphérique à l'échelle globale. Il se focalise surtout sur la représentation du cycle de l'ozone stratosphérique. Au total, 41 espèces chimiques, 72 réactions en phase gazeuse, 23 réactions de photolyse et 7 réactions hétérogènes y sont représentées. Le propos de ce manuscrit n'étant pas orienté sur l'étude de la stratosphère,

cette section ne sera pas plus détaillée.

### Chimie troposphérique : RACM

Le schéma chimique RACM est issu de l'étude de STOCKWELL ET AL. (1997) et est destiné à la modélisation de la composition troposphérique, allant de la représentation des régimes chimiques dans la couche limite atmosphérique à ceux de la haute troposphère. Au total, 77 espèces chimiques y sont représentées, dont 17 espèces inorganiques stables, 4 composés inorganiques intermédiaires, 32 composés organiques stables (dont 4 biogéniques) et 24 composés organiques intermédiaires. Parmi ces espèces, certaines correspondent à un regroupement d'espèces, comme certains COV. RACM comptabilise 237 réactions dont 23 réactions de photolyse.

### Cycle du soufre troposphérique

Dans ces travaux de thèse, nous nous intéressons tout particulièrement aux espèces soufrées. Nous présentons donc une description du cycle du soufre de MOCAGE qui est basée sur les travaux de PHAM ET AL. (1995) et BOUCHER ET AL. (2002). La figure 4.1.6 présente le cycle du soufre de MOCAGE avec l'ensemble des émissions, des dépôts et des réactions chimiques qui le composent. Cinq espèces gazeuses sont représentées : le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), le sulfure de diméthyle (DMS, de formule chimique  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ), le diméthylsulfoxyde (DMSO, de formule chimique  $\text{CH}_3\text{SOCH}_3$ ), l'acide méthanesulfonique (MSA, de formule chimique  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) et l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Parmi ces espèces, le DMS, le  $\text{SO}_2$  et le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sont émis. À la différence du cycle du soufre présenté dans la partie 2.1 (figure 2.1.1), le sulfure de carbone ( $\text{OCS}$ ) et le disulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ) ne sont pas pris en compte dans le cycle du soufre de MOCAGE. Le premier est très peu réactif, tandis que le second est présent dans la troposphère en quantités infimes et donc négligeables. Le sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ), quant à lui, est bien pris en compte dans le modèle. Mais étant donné que sa contribution au cycle du soufre est négligeable, il n'est pas représenté sur la figure.

Au total, il y a six réactions d'oxydation. Les deux premières concernent l'oxydation du DMS ; une oxydation par OH,  $\text{O}^3\text{P}$  et  $\text{NO}_3$  qui forme du  $\text{SO}_2$  (réactions 2.1.7 à 2.1.11 et 2.1.15 à 2.1.16) et une oxydation par OH qui forme du DMSO (réactions 2.1.20 à 2.1.22). Le DMSO est lui-même oxydé par deux réactions avec le radical hydroxyl (OH) ; une oxydation qui forme du MSA (réactions 2.1.23 à 2.1.25) et une autre qui forme du  $\text{SO}_2$  (le schéma réactionnel est similaire à celui qui forme du  $\text{SO}_2$  à partir du DMS, à la différence que la réaction 2.1.7 devient  $\text{CH}_3\text{SOCH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{SCH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ . Enfin, le  $\text{SO}_2$  est lui-même oxydé en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de deux manières différentes ; une première réaction d'oxydation par OH en

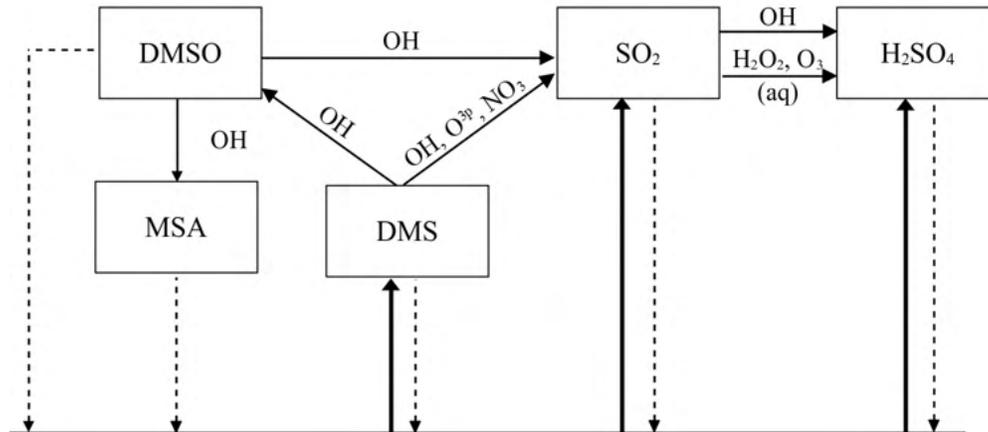


FIGURE 4.1.6 – Représentation schématique du cycle du soufre troposphérique de MOCAGE avec les émissions (traits pleins gras), les dépôts (traits pointillés) et les réactions chimiques (traits pleins) entre les différentes espèces chimiques.

phase gazeuse (réactions 2.1.26 à 2.1.27) et une seconde réaction par  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{O}_3$  en phase aqueuse (respectivement réactions 2.1.28 à 2.1.29 ou réaction 2.1.30).

L'ensemble des espèces soufrées gazeuses sont déposées par les processus de dépôts sec et de dépôts humide.

### RACMOBUS et solveur chimique

Le schéma chimique RACMOBUS est une fusion des deux schémas chimiques RACM et REPROBUS. Ainsi, il comporte 112 espèces chimiques (ou ensemble d'espèces) et 436 réactions chimiques.

Le solveur chimique du modèle est l'algorithme permettant de calculer la composition atmosphérique à un instant donné. La résolution se fait sous la forme d'une équation différentielle de premier ordre en temps. L'équation comporte deux termes : un terme de production, soit lorsque l'espèce considérée est un produit de la réaction, et un terme de destruction, soit lorsque l'espèce est un réactif de la réaction chimique. Ainsi, le terme  $\frac{\partial c}{\partial t}|_{chem}$  de l'équation 4.1.2 peut s'écrire :

$$\frac{\partial c}{\partial t}|_{chem} = Q_{prod} - Q_{loss} \quad (4.1.4)$$

où  $Q_{prod}$  et  $Q_{loss}$  représentent respectivement les taux de production et de destruction de l'espèce considérée  $c$ . Ces taux dépendent de plusieurs facteurs comme les concentrations des réactifs de la réaction impliquée ou encore les conditions ambiantes dans lesquelles se déroule la réaction (par exemple, la température).

Le solveur chimique utilisé pour résoudre l'équation différentielle est un solveur de type semi-implicite. En d'autres termes, le rapport de mélange de chaque espèce peut être calculé à partir d'un instant  $t$ , avec un pas de temps  $\delta t$ , grâce au calcul suivant :

$$c^{t+\delta t} = c^t + \delta t(Q_{prod}^t - Q_{loss}^{t+\delta t}) \quad (4.1.5)$$

Pour rappel, l'équilibre chimique est mis à jour toutes les 15 min dans le modèle. Cependant certaines réactions chimiques se produisent plus rapidement que ces 15 minutes. Ainsi, le pas de temps  $\delta t$ , qui correspond à la durée de la réaction chimique, à une durée variable en fonction l'altitude. Dans la stratosphère, il est de 15 min, mais plus on se rapproche de la surface, et plus la réactivité des espèces chimiques augmente et donc la durée de la réaction se raccourcit. Ceci nécessite d'avoir un pas de temps  $\delta t$  plus court dans les plus bas niveaux du modèle (environ 20 s à la surface). Ainsi, le solveur chimique peut être itéré plusieurs fois sur la période de 15 minutes. L'état chimique atteint à ce moment est alors mis à jour dans MOCAGE.

#### 4.1.3.3 Processus d'émissions

Dans un modèle de chimie-transport, les émissions sont essentielles étant donné qu'elles caractérisent les entrées nécessaires à la modélisation de la composition chimique de l'atmosphère. Elles impactent fortement les concentrations des espèces chimiques, les réactions chimiques et les dépôts qui en résultent. Dans le modèle MOCAGE, les émissions peuvent soit être issues de cadastres d'émissions (ou inventaires), soit dépendre de la dynamique et donc être paramétrisées au sein du modèle.

Le préprocesseur SUMO (*SURface MOdel*) permet de préparer les émissions pour le modèle MOCAGE pour chaque polluant. De manière succincte, il calcule les flux d'émissions des espèces chimiques à émettre à partir des cadastres d'émissions de divers secteurs d'activité (agriculture, industrie, transport routier, transport aérien, transport maritime, volcan, etc.), en fonction des choix de l'utilisateur. Il calcule également les flux pour certains composés émis par un forçage naturel (comme les poussières désertiques ou les sels marins) en fonction des paramètres météorologiques.

#### Émissions de surface

Les émissions de surface sont essentiellement basées sur les inventaires d'émissions. Il en existe plusieurs dizaines dans la littérature, ainsi dans cette section, nous ne présenterons que les principaux utilisés dans cette étude. Les émissions anthropiques proviennent de l'inventaire d'émission MACC-City et sont fournies en moyennes mensuelles [LAMARQUE ET AL., 2010].

Quotidiennement, un cycle journalier leur est appliqué afin de faire varier les émissions en fonction du jour de la semaine et de l'heure. Les émissions biogéniques sont de l'inventaire MEGAN-MACC [SINDELAROVA ET AL., 2014], accompagné de l'inventaire GEIA [YIENGER AND LEVY, 1995] pour les  $\text{NO}_x$ . Les émissions biogéniques sont aussi fournies en moyennes mensuelles, et étant donné que les plantes émettent des composés surtout en journée (grâce au rayonnement solaire), un cycle diurne est également appliqué pour moduler ces émissions. Le carbone suie et carbone organique sont aussi issus de l'inventaire MACC-City [LAMARQUE ET AL., 2010]. Les émissions de DMS océanique proviennent d'une climatologie mensuelle de KETTLE ET AL. (1999). Enfin, les émissions d'espèces à longue durée de vie participant à la destruction de la couche d'ozone sont considérées comme des émissions de surface. Le méthane provient de l'inventaire MEGAN-MACC [SINDELAROVA ET AL., 2014] et les CFC proviennent de l'inventaire GEIA [CUNNOLD ET AL., 1994] en moyenne annuelle.

Certains composés ne sont pas émis à partir d'inventaires, mais dynamiquement, c'est à dire que les émissions sont forcées par une paramétrisation utilisant les paramètres météorologiques fournis en entrée du modèle (principalement les données de vent). Les émissions de sels marins se basent sur la paramétrisation de GONG (2003). Une correction de cette paramétrisation, basée sur la température de l'eau est également intégrée [JAEGLÉ ET AL., 2011]. Les poussières désertiques sont émises dynamiquement par la paramétrisation décrite dans MARTICORENA AND BERGAMETTI (1995). Cette paramétrisation donne une masse émise totale de poussière désertique. La répartition de la masse totale dans les bins de MOCAGE est effectuée en fonction de KOK ET AL. (2011).

Les émissions sont injectées dans les 5 premiers niveaux verticaux du modèle, avec un profil vertical décroissant exponentiellement. Cette répartition verticale permet d'éviter les problèmes numériques dans le schéma Semi-Lagrangien en limitant les gradients de composition chimique dans les niveaux proches de la surface du modèle. Cependant, l'essentiel des émissions se trouve dans les deux premiers niveaux verticaux du modèle.

### Émissions d'altitude

De part leur nature, certaines émissions sont directement émises dans la troposphère libre, telles que les émissions par les avions, les émissions dues aux éclairs ou les feux de biomasse. Les émissions des avions prises en compte dans MOCAGE sont celles préconisées par le projet ACCMIP (*Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project*) [LAMARQUE ET AL., 2010].

Les éclairs produisent de l'oxyde d'azote ( $\text{NO}_x$ ). Une paramétrisation dans le schéma de convection, selon PRICE ET AL. (1997) est intégrée dans MOCAGE pour prendre en compte

#	Volcan	Flux de SO <sub>2</sub>	#	Volcan	Flux de SO <sub>2</sub>
1	Etna	4052.8	23	Santa Maria	231.0
2	Bagana	3292.8	24	Telica/Momotombo	157.6
3	Lascar	2381.3	25	Kuju Group	141.6
4	Sakura-Jima	1920.0	26	Colima	140.8
5	Ruiz	1902.3	27	Merapi	139.7
6	Fuego/Pacaya	1155.0	28	Unzen	131.4
7	Kilauea	1033.2	29	Aso	76.8
8	Manam	918.6	30	Tangkubanparahu	74.8
9	Yasur	894.3	31	Erebus	72.8
10	Masaya	792.7	32	Medvezhia	69.2
11	Stromboli	740.0	33	Slamet	57.9
12	Langila	688.7	34	Usu	56.9
13	Galeras	650.2	35	Augustine	49.4
14	Poas/Arenal	611.9	36	Vulcano	44.6
15	San Cristobal	592.2	37	Lliamna	40.2
16	Kikai	575.8	38	Izalco/Santa Ana	40.2
17	Mayon	532.1	39	Erta Ale	22.7
18	White Island	512.9	40	Ol Doinyo Lengai	16.0
19	Ulawun	479.1	41	Tengger Caldera	14.0
20	Asama	374.7	42	Kverkfjoll	3.1
21	Bulusan	371.4	43	Martin	3.1
22	Oshima	273.2			

TABLE 4.1.1 – Flux quotidien moyen de SO<sub>2</sub> des 43 volcans recensés dans le modèle MOCAGE (en mégagrammes). Les volcans ayant été regroupés entre eux sont cités sur la même ligne. Les volcans sont numérotés par ordre décroissant de flux.

les émissions de NO<sub>x</sub>.

Les feux de biomasse sont issus de l’inventaire GFAS (*Global Fire Assimilation System*) [KAISER ET AL., 2012]. Cet inventaire fournit des quantités d’émissions, mais aussi l’altitude moyenne du maximum d’injection et l’altitude maximale atteinte par le panache, à une fréquence quotidienne et à l’échelle globale. Une paramétrisation est utilisée pour appliquer un profil vertical d’injection aux émissions de feux de biomasse en fonction des paramètres d’altitude fournis [CUSSAC ET AL., 2020].

### Cas des émissions volcaniques

Dans la version initiale de MOCAGE, les émissions volcaniques sont issues des travaux de ANDRES AND KASGNOC (1998), que nous avons présenté dans la partie 3.5. Seules les émissions d’éruptions continues sont prises en compte dans le modèle. Les années de référence des éruptions sporadiques dans l’inventaire de ANDRES AND KASGNOC (1998) sont anciennes, ce qui ne permet pas de considérer ce type d’émission dans le modèle MOCAGE

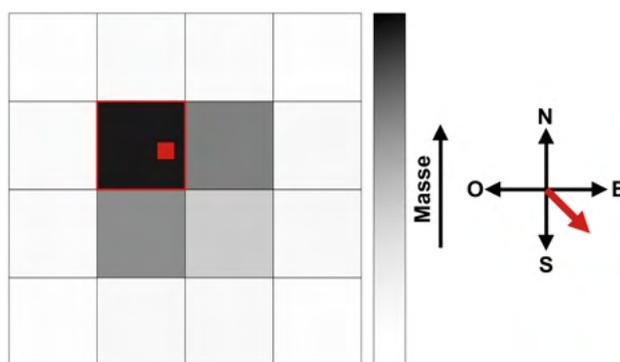


FIGURE 4.1.7 – Représentation schématique de la répartition sur les points de maille du modèle de l'émission d'une source ponctuelle. Le carré rouge représente la source d'émission qui se trouve sur le point de maille encadré en rouge. La masse de l'émission est répartie en gaussienne sur les 16 mailles en fonction de la direction du vent. Le vent est représenté par la flèche rouge.

pour des études sur des années plus récentes, comme dans cette thèse. La table 4.1.1 présente les valeurs de flux d'émission de  $\text{SO}_2$  des 43 volcans constituant l'inventaire des émissions volcaniques dans le modèle MOCAGE. Ce nombre de 43 volcans est inférieur aux 49 volcans référencés par ANDRES AND KASGNOC (1998) (voir section 3.5.1). Ceci est dû à la forte proximité géographique de certains volcans (distance inférieure à la résolution spatiale du modèle choisie), ce qui a nécessité de regrouper les volcans faisant partis de la même maille. Aucune information n'étant fournie sur les hauteurs d'émissions dans cet inventaire, aucune paramétrisation n'est appliquée pour injecter les émissions volcaniques en altitude, comme c'est le cas dans la réalité. Les émissions volcaniques sont donc considérées par le modèle comme des émissions de surface.

### Émissions ponctuelles

Dans le modèle MOCAGE, il est possible de prendre en compte des sources d'émissions ponctuelles qui ne sont pas issues d'inventaires d'émissions, comme vu précédemment. Cette fonctionnalité peut notamment être appliquée dans le cadre d'un cas d'étude d'une éruption volcanique.

La résolution horizontale du modèle est relativement grande (de la dizaine à la centaine de kilomètres) comparée à un point d'émission ponctuel. Dans ce cas, l'émission ponctuelle se retrouve sur une unique maille du modèle, ce qui peut entraîner des problèmes numériques pour le processus de transport semi-lagrangien de MOCAGE. En effet, la différence de rapport de mélange de l'espèce chimique entre la maille où se situe l'émission et les mailles voisines pouvant être conséquente, des problèmes numériques sont possibles. Afin de les éviter, une

paramétrisation est appliquée pour répartir les émissions de ce point source sur les mailles voisines, en fonction de la direction et de l'intensité du champ de vent. Les émissions sont réparties horizontalement sur 16 mailles du modèle (4 x 4 mailles, soient la maille où se situe le point source et les 15 voisines). La répartition de l'émission sur cette zone se fait à partir d'une gaussienne en fonction de la direction du vent. En général, la majorité de l'émission se fait sur les mailles les plus proches de la maille du point source et les autres mailles ne contiennent qu'une infime quantité de l'émission totale. La figure 4.1.7 présente un exemple de répartition de l'émission d'une source ponctuelle.

#### 4.1.3.4 Processus de dépôt et sédimentation

##### Dépôt humide

Le dépôt humide, aussi nommé lessivage, est un processus physique correspondant à l'élimination par les précipitations des composés chimiques solubles présents dans l'atmosphère. La captation peut avoir lieu lors de la chute des gouttes de pluie sous les nuages, aussi nommé lessivage sous le nuage ou *washout*. Dans ce cas, le dépôt humide est paramétrisé selon LIU ET AL. (2001) pour les gaz et selon SLINN (1977) et SLINN (1982) pour les aérosols. Mais la captation peut aussi avoir lieu lors de la formation de gouttelettes au sein même du nuage, aussi nommé lessivage intra-nuage ou *rainout*. Dans ce cas, la paramétrisation de dépôt humide des aérosols est faite selon GIORGI AND CHAMEIDES (1986). En revanche, pour les gaz, une distinction est faite selon la nature des précipitations. Pour des précipitations stratiformes, la paramétrisation utilisée est également celle de LIU ET AL. (2001). En revanche, pour des précipitations convectives, la paramétrisation utilisée est celle de MARI ET AL. (2000). En fonction du caractère soluble d'une espèce chimique dans l'eau (capacité à se dissoudre), le dépôt humide sera plus ou moins efficace.

##### Dépôt sec

Le dépôt sec correspond à la captation des composés chimiques à la surface (sol, végétation, étendues d'eau, ...). Les vitesses de dépôts qui y sont associées dépendent de plusieurs paramètres : l'espèce chimique déposée, la nature de la surface et les conditions météorologiques de surface. Elle se calcule comme une quantité de matière déposée par unité de temps et de surface, selon l'équation suivante :

$$F = -v_d c \quad (4.1.6)$$

où  $F$  est le flux vertical du dépôt sec,  $v_d$  la vitesse de dépôt et  $c$  la concentration à la

surface de l'espèce déposée. Cette relation peut être assimilée à un phénomène électrique où  $F$  serait comparé à un courant électrique,  $v_d$  à une conductance électrique (l'inverse de la résistance électrique) et  $c$  au potentiel électrique. Afin de résoudre le calcul du flux de dépôt sec, il faut estimer le terme  $v_d$ . Pour cela, il faut estimer les contributions à la vitesse de dépôt totale [SEINFELD AND PANDIS, 1998], assimilable à trois résistances :

$$v_d = \frac{1}{R_a + R_b + R_c} \quad (4.1.7)$$

- La résistance aérodynamique ( $R_a$ ) correspond à la résistance au transfert vertical dans la couche de surface atmosphérique et dépend surtout de l'intensité de la turbulence. Elle est commune à tous les types de composés déposés (gaz ou aérosols) et est estimée selon SLINN AND SLINN (1980).
- La résistance de la couche semi-laminaire ( $R_b$ ) correspond à la capacité de transfert d'un composé à travers la couche semi-laminaire de surface. Elle dépend de l'intensité de turbulence et de la diffusion moléculaire du composé. À la différence de la résistance  $R_a$ ,  $R_b$  est estimée différemment selon de la nature du composé (gaz ou aérosol). Pour un gaz,  $R_b$  est estimée par :

$$R_b = \frac{2}{ku_*} \left( \frac{S_c}{P_r} \right)^{2/3} \quad (4.1.8)$$

avec  $S_c$  le nombre de Schmidt (qui dépend de la viscosité cinématique de l'air et de la diffusivité du gaz considéré),  $P_r$  le nombre de Prandtl égal à 0,72,  $k$  le nombre de Von Karman égal à 0,4 et  $u_*$  la vitesse de friction [DELMAS ET AL., 2005]. Pour un aérosol, la résistance  $R_b$  est paramétrée selon NHO-KIM ET AL. (2004), et est estimé par :

$$R_b = \frac{1}{u_*(E_{br} + E_{im} + E_{in})} \quad (4.1.9)$$

avec  $E_{br}$ ,  $E_{im}$  et  $E_{in}$  correspondant aux coefficients d'efficacité de captation par diffusion brownienne, impact inertiel et interception.

- La résistance de surface ( $R_c$ ) correspond à la résistance globale de la surface à l'absorption du composé considéré. Tout comme  $R_b$ , la résistance  $R_c$  n'est pas estimée de la même manière selon que le composé soit un gaz ou un aérosol. Pour un gaz, la paramétrisation de WESELY (1989) est utilisée pour l'estimer. Pour les aérosols, il est supposé qu'ils adhèrent à toutes les surfaces. Une simplification est donc apportée dans le modèle MOCAGE en supposant le terme  $R_c$  nul pour les aérosols.

## Sédimentation

La sédimentation correspond à un dépôt sous l'effet de la gravité. Ce processus ne s'applique qu'aux aérosols. Dans le modèle, la sédimentation est calculée suivant SEINFELD AND PANDIS (1998) et la vitesse de chute est décrite selon la loi de Stokes (pour une sphère) :

$$F \simeq 3\pi\mu_{air}d_p v_s \quad (4.1.10)$$

où  $F$  est la force de frottement de l'air sur la sphère,  $\mu_{air}$  est la viscosité dynamique de l'air ambiant,  $d_p$  le diamètre de l'aérosol et  $v_s$  la vitesse de chute de la particule. Cependant, un ajustement est nécessaire dans le calcul de la vitesse  $v_s$  afin de corriger les effets de non-continuité pour les petites particules :

$$v_s = \frac{d_p^2 \rho_p g C}{18\mu_{air}} \quad (4.1.11)$$

avec  $\rho_p$  la densité de la particule,  $g$  l'accélération de la pesanteur et  $C$  le paramètre correctif qui se calcule de la manière suivante :

$$C = 1 + \frac{2\lambda}{d_p} \left[ 1.257 + 0.4 \exp\left(-\frac{1.1d_p}{2\lambda}\right) \right] \quad (4.1.12)$$

Le terme  $\lambda$  correspond à la valeur de libre parcours moyen de l'aérosol dans l'air.

## 4.2 Amélioration apportées au modèle MOCAGE

Afin d'améliorer la représentation de la composition troposphérique du modèle, et plus particulièrement des espèces du soufre, divers développements et améliorations ont été apportés à la version de MOCAGE présentée jusqu'à ce point. Dans un premier temps, nous discuterons du nouvel inventaire des émissions volcaniques qui a été intégré dans le modèle. Dans un second temps, nous aborderons la nouvelle paramétrisation permettant d'injecter les émissions volcaniques directement dans la troposphère, avec un profil vertical.

### 4.2.1 Nouvel inventaire d'émissions de SO<sub>2</sub> volcanique

L'inventaire choisi pour remettre à jour les émissions de soufre volcanique est celui de CARN ET AL. (2016) pour les émissions éruptives et CARN ET AL. (2017) pour les émissions passives. La description des inventaires est faite en détail dans la partie 3.5.

Pour rappel, les émissions passives sont disponibles en moyennes annuelles entre 2005 et 2015. La table 4.2.1 recense les flux moyens des émissions de SO<sub>2</sub> volcanique sur les

## 4.2. AMÉLIORATION APPORTÉES AU MODÈLE MOCAGE

dix années de mesure par volcan. Ce nombre de 88 volcans est inférieur aux 91 volcans référencés dans l’inventaire de CARN ET AL. (2017) car la proximité géographique des volcans fait que certains d’entre eux sont regroupés sur une même maille du modèle (notamment pour une résolution de 1°latitude x 1°longitude). En plus des moyennes d’émissions par volcan, les valeurs d’incertitudes moyennes d’émissions sont données. L’altitude des volcans est également disponible.

Les émissions éruptives sont disponibles entre 1978 et 2015 avec une fréquence quotidienne en cas d’évènement éruptif, pour un total d’environ 110 volcans (Table 3.5.4). Les données d’altitude des volcans et des hauteurs maximales de panache sont également fournies. Dans le modèle MOCAGE, si un évènement éruptif est recensé, le flux d’émission éruptif quotidien dans CARN ET AL. (2016) remplace le flux d’émission par dégazage passif.

#	Volcan	Flux SO <sub>2</sub> ± 1σ	#	Volcan	Flux SO <sub>2</sub> ± 1σ
1	Ambrym	2685 ± 1113	45	Copahue	119 ± 214
2	Kilauea	1832 ± 772	46	Sinabung	114 ± 30
3	Bagana	1379 ± 265	47	Karangetang	111 ± 88
4	Nyamuragira	1290 ± 879	48	Krakatau	111 ± 88
5	Aoba	1048 ± 409	49	Kerinci	107 ± 34
6	Etna	742 ± 187	50	Tofua	104 ± 31
7	Tavurvur	631 ± 915	51	Villarrica	102 ± 58
8	Dukono	630 ± 210	52	Sarychev	95 ± 117
9	Popocatépetl	605 ± 309	53	Tinakula	94 ± 97
10	Manam	542 ± 124	54	Veniaminof	93 ± 74
11	Yasur	514 ± 180	55	White Island	93 ± 32
12	Anatahan	487 ± 618	56	Fuego	92 ± 16
13	Soufriere Hills	473 ± 275	57	Lastarria	91 ± 22
14	Ruiz	392 ± 491	58	Santa Maria	90 ± 43
15	Sakuma-jima	385 ± 259	59	Barren Island	89 ± 105
16	Miyake-jima	372 ± 202	60	Ubinas	81 ± 88
17	Karymsky	333 ± 90	61	Galeras	80 ± 116
18	Masaya	317 ± 131	62	Bulusan	75 ± 71
19	Suwanose-jima	315 ± 112	63	Slamet	75 ± 45

TABLE 4.2.1: Flux annuel moyen de SO<sub>2</sub> (2005-2015) par dégazage passif de 88 volcans pris en compte dans le modèle MOCAGE (en kilotonnes). Les volcans ayant été regroupés entre eux sont numérotés ensemble. Les volcans sont numérotés par ordre décroissant de flux.

CHAPITRE 4. LE MODÈLE DE CHIMIE-TRANSPORT MOCAGE ET SON ÉVOLUTION

#	Volcan	Flux SO <sub>2</sub> ± 1σ	#	Volcan	Flux SO <sub>2</sub> ± 1σ
20	Bromo	283 ± 103	64	Reventador	75 ± 39
21	Mutnovsky	275 ± 251	65	Lokon-Empung	75 ± 51
22	Turrialba	274 ± 234	66	Korovin	72 ± 57
23	Kizimen	260 ± 557	67	Kudriavy	68 ± 36
24	Avachinsky	258 ± 223	68	Santa Ana/San Miguel	67 ± 115
25	Batu Tara	231 ± 64	69	Stromboli	66 ± 28
26	Raung	230 ± 64	70	Cleveland	56 ± 51
27	Ulawun	230 ± 210	71	Ebulobo/Paluweh	53 ± 47
28	Langila	230 ± 166	72	Ketoi	51 ± 54
29	Aso	229 ± 180	73	Chiginagak	50 ± 42
30	Huila	229 ± 233	74	Tokachi	49 ± 24
31	San Critobal	227 ± 93	75	P. de la Fournaise	49 ± 59
32	Satsuma-lojima	214 ± 67	76	Spurr	39 ± 39
33	Pagan	213 ± 189	77	Jebel at Tair	38 ± 107
34	Kliuchevskoi	212 ± 166	78	Sabancaya	32 ± 57
35	Shiveluch	193 ± 101	79	Isluga	28 ± 39
36	Chikurachki	181 ± 171	80	Rinjani	27 ± 47
37	Mayon	165 ± 93	81	Augustine	27 ± 51
38	Asama	164 ± 119	82	Sangeang Api	26 ± 54
39	Gaua	158 ± 137	83	Kanlaon	25 ± 8
40	Michael /Montagu	148 ± 88	84	Dalafilla	23 ± 9
41	Sirung	136 ± 59	85	Gareloi	19 ± 16
42	Redoubt	135 ± 381	86	Erebus	19 ± 11
43	Shishaldin	127 ± 94	87	Marapi	12 ± 12
44	Tungurahua	125 ± 83	88	Merapi	12 ± 18

TABLE 4.2.1: Flux annuel moyen de SO<sub>2</sub> (2005-2015) par dégazage passif de 88 volcans pris en compte dans le modèle MOCAGE (en kilotonnes). Les volcans ayant été regroupés entre eux sont numérotés ensemble. Les volcans sont numérotés par ordre décroissant de flux.

### 4.2.2 Nouvelle paramétrisation du profil d'injection

L'une des problématiques de la version initiale de MOCAGE concerne l'injection des émissions volcaniques à la surface du modèle. Cette hypothèse n'est pas entièrement réaliste étant donné que l'orographie du modèle peut être très différente de la topographie réelle des volcans. Ainsi, en plus d'avoir remis à jour les quantités de  $\text{SO}_2$  émises par le modèle, une paramétrisation a été implémentée pour exploiter les informations de hauteur des volcans et des émissions fournies par le nouvel inventaire [CARN ET AL., 2016-2017].

Une étude de STUEFER ET AL. (2013) propose une représentation assez réaliste des panaches volcaniques lors d'une éruption. Environ 75% de la matière éjectée se trouve dans le tiers supérieur du panache. Celui-ci prend alors une forme de parabole (ou de "parapluie"). Ceci est dû au fait que les matières émises sont rapidement transportées sur la verticale par la convection qui y est initiée ; étant donné que les émissions volcaniques sont plus chaudes que l'atmosphère environnante. Cette représentation du profil d'injection des émissions éruptives a déjà été utilisée dans d'autres modèles [FREITAS ET AL., 2011].

Dans le modèle MOCAGE, une paramétrisation semblable a été développée selon les recommandations de STUEFER ET AL. (2013) et les paramètres dont nous disposons grâce à l'inventaire.

Le niveau  $L_{bot}$  correspond à la base du panache et est fixé au niveau vertical du modèle correspondant à la hauteur du volcan. Le niveau  $L_{top}$  correspond, quant à lui, au sommet du panache ; hauteur fournie par l'inventaire. Un dernier niveau  $L_{inj}$  est calculé tel qu'il se trouve environ au 3/4 de la hauteur du panache, et ainsi que la majorité des gaz émis se retrouvent dans le tiers supérieur du panache :

$$L_{inj} = L_{bot} + 0.75(L_{top} - L_{bot}) \quad (4.2.1)$$

Ce niveau d'injection correspond au niveau auquel se trouve le maximum de gaz injecté dans le panache. Pour tous les niveaux au-dessus de  $L_{inj}$  et jusqu'à  $L_{top}$ , un coefficient multiplicatif de 0,5 est appliqué par niveau en fonction du facteur d'injection du niveau précédent. Pour les niveaux inférieurs à  $L_{inj}$  jusqu'à  $L_{bot}$ , le coefficient multiplicatif appliqué est de 0,7. Pour tous les niveaux inférieurs à  $L_{bot}$  et supérieurs à  $L_{top}$ , le facteur d'injection est nul. Les facteurs d'injection par niveau sont ensuite normalisés pour que leur somme soit égale à 1. La figure 4.2.1 résume graphiquement cette paramétrisation sur l'exemple de l'éruption du Pinatubo en 1991.

Concernant les émissions passives, la seule information disponible dans l'inventaire étant

les altitudes des volcans, la hauteur de panache a été fixée pour tous les volcans à une cinquantaine de mètres. De manière générale, les émissions passives de  $\text{SO}_2$  sont donc émises sur le niveau du modèle où se situe le cratère du volcan ou sur deux niveaux verticaux incluant le niveau du modèle où se situe le cratère et le niveau au-dessus (voir les explications sur la figure 4.2.2). Dans le cas où l'émission est répartie sur deux niveaux verticaux MOCAGE, le niveau supérieur correspond au niveau maximal d'injection et comprend environ 60 % de la masse émise, tandis que le niveau supérieur ne comprend que les 40 % restants. Cette configuration est semblable à se qui est fait dans le modèle GEOS-Chem [HARVARD SCHOOL OF ENGINEERING AND APPLIED SCIENCES, 2019].

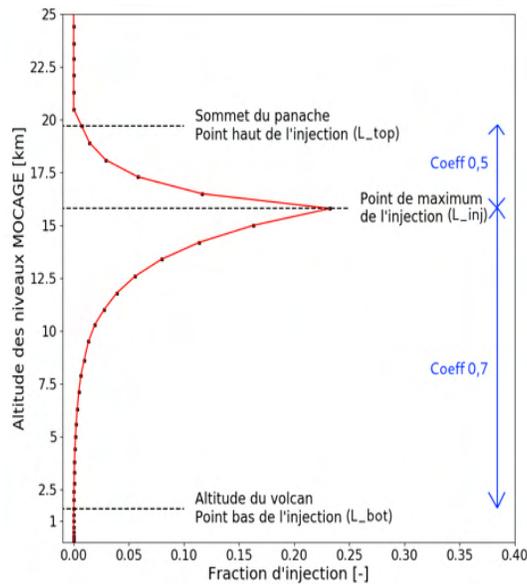


FIGURE 4.2.1 – Profil vertical du facteur d'injection avec la nouvelle paramétrisation de l'injection des émissions volcaniques. Exemple sur l'éruption du Pinatubo du 15 juin 1991 ayant généré un panache atteignant 19 km d'altitude.

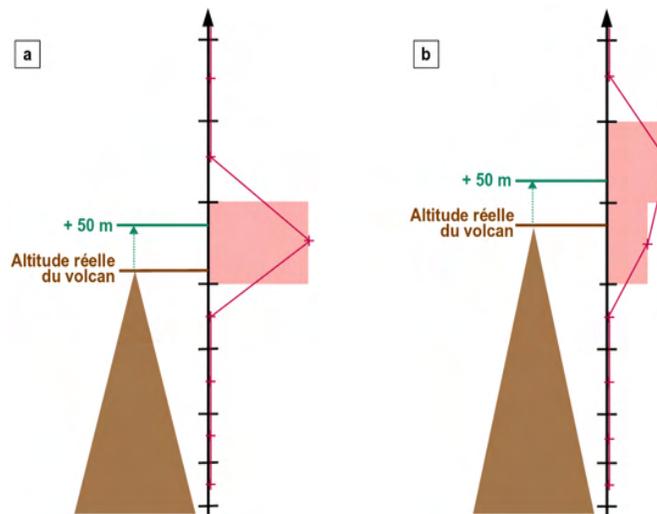


FIGURE 4.2.2 – Représentation schématique du profil d'injection des émissions volcaniques passives dans deux cas de figure différents où la même quantité de gaz est émise mais sur deux volcans d'altitudes différentes ; (a) la hauteur d'injection du panache (50 m) reste sur le même niveau vertical MOCAGE que celui correspondant à l'altitude du volcan (injection sur un niveau vertical) ou (b) la hauteur de 50 m du panache correspond au niveau vertical au-dessus du niveau vertical MOCAGE correspondant à l'altitude du volcan (injection sur deux niveaux verticaux). La flèche graduée noire correspond aux hauteurs des niveaux verticaux MOCAGE. La barre marron correspond à la hauteur réelle du volcan et la barre verte correspond à la hauteur maximale du panache d'émission passive. La barre rouge correspond à la quantité de gaz émise à chaque niveau vertical (l'aire rouge est égale entre le cas (a) et le cas (b)). La ligne rouge correspond au profil vertical d'injection des émissions passives.



# Chapitre 5

## Impact des émissions passives de SO<sub>2</sub> volcanique à l'échelle globale (année 2013)

Le chapitre 4 a présenté le modèle MOCAGE utilisé dans cette étude, ainsi que les développements réalisés pour ces travaux. Ces développements ont été réalisés dans le but de réactualiser l'inventaire des émissions de SO<sub>2</sub> volcanique dans le modèle MOCAGE. La mise à jour des flux d'émissions volcaniques et la nouvelle paramétrisation d'injection des émissions volcaniques en altitude entraînent des changements dans la composition chimique de la troposphère. La validation de ces développements et l'étude du bilan du soufre troposphérique du modèle MOCAGE ont fait l'objet de la publication d'un article scientifique dans la revue ACP (*Atmospheric Chemistry and Physics*) :

Lamotte, C., Guth, J., Marécal, V., Cussac, M., Hamer, P. D., Theys, N. and Schneider, P. : Modeling study of the impact of SO<sub>2</sub> volcanic passive emissions on the tropospheric sulfur budget, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 11379-11404, 2021.

Ce chapitre comprend la version publiée de l'article, précédée d'un résumé en français. Les suppléments de l'article sont disponibles dans l'annexe A.

### 5.1 Résumé en français de l'article

Les émissions volcaniques constituent une part non négligeable des émissions totales de SO<sub>2</sub>. À la différence des émissions anthropiques globales de SO<sub>2</sub> qui ont diminuées au cours de la dernière décennie, les émissions volcaniques varient annuellement de manière naturelle.

L'objectif de cette étude est d'analyser et de quantifier l'impact des émissions volcaniques de SO<sub>2</sub> sur les espèces soufrées dans la troposphère. L'étude se concentre sur une année représentative des émissions par dégazage passif, c'est à dire avec très peu d'éruptions, l'année 2013. Elle se découpe en trois parties. Les principales conclusions sont résumées ci-après.

La première partie concerne la description des améliorations apportées au modèle MOCAGE pour mieux représenter les émissions volcaniques. Ces améliorations correspondent à la prise en compte d'une nouvelle estimation des flux de SO<sub>2</sub> volcanique et le développement d'une nouvelle paramétrisation d'injection de ces émissions en altitude. Pour rappel, l'inventaire pris en compte dans la version originale de MOCAGE est celui de ANDRES AND KASGNOC (1998) (voir la section 3.5.1), dont l'estimation des émissions volcaniques est de 6,5 Tg S émis par an. Le nouvel inventaire intégré lors de ces travaux de thèse est celui de CARN ET AL. (2016,2017) (voir la section 3.5.2). Celui-ci comprend une estimation des émissions volcaniques de 11,8 Tg S en 2013, dont 11,7 Tg S sont émises sous forme de dégazage passif et donc 0,1 Tg S sont émises sous forme d'éruptions (soit moins de 1%). Les émissions passives sont fournies en moyenne annuelle tandis que les émissions éruptives sont fournies en quantités totales quotidiennes. En plus de différencier les émissions passives et éruptives, l'inventaire de CARN ET AL. (2016, 2017) fournit des estimations d'altitudes des volcans et des panaches. Ceci, nous a permis de développer une paramétrisation afin d'injecter les émissions volcaniques en altitude avec un profil de "parapluie" (description complète dans la section 4.2.2).

Quatre simulations globales sont réalisées à 1°x 1° de résolution. La première simulation (REF) correspond à la version originale de MOCAGE; les émissions volcaniques sont issues de l'inventaire de ANDRES AND KASGNOC (1998) et émises à la surface du modèle. La seconde simulation (CARNALTI) correspond à la version modifiée de MOCAGE lors de ces travaux de thèse; les émissions volcaniques sont issues de l'inventaire de CARN ET AL. (2016, 2017) et émises en altitude avec la nouvelle paramétrisation d'injection. La troisième simulation (CARN) constitue une étape intermédiaire entre la simulation REF et CARNALTI; les émissions volcaniques sont issues de l'inventaire de CARN ET AL. (2016, 2017) mais elles sont émises à la surface du modèle et non en altitude avec la nouvelle paramétrisation d'injection. Enfin, la dernière simulation (NOVOLC) ne prend en compte aucune émission volcanique.

La validation de ces développements a été effectuée à partir des mesures satellitaires de colonne totale de SO<sub>2</sub> de l'instrument OMI et des épaisseurs optiques des aérosols (*Aerosol Optical Depth* en anglais, AOD) de l'instrument MODIS, à l'échelle globale et sur trois régions choisies où se trouvent des volcans parmi les principaux émetteurs de SO<sub>2</sub> dans le monde

(le Nyamuragira en République démocratique du Congo, le Kilauea à Hawaii et l'Etna en Sicile). Seules les simulations REF et CARNALTI sont concernées par la validation. En effet, le premier objectif est d'évaluer l'amélioration des performances du modèle entre sa version originale et sa nouvelle version. La simulation CARN permet uniquement de distinguer les causes des changements dus à la nouvelle paramétrisation d'injection. La validation avec les colonnes de SO<sub>2</sub> OMI se fait uniquement dans l'environnement proche des volcans étant donné que les émissions passives ne sont généralement détectables que dans un rayon d'une centaine de kilomètres du volcan. La validation complémentaire avec les AOD MODIS à l'échelle globale et locale permet d'évaluer la modélisation de la charge globale en aérosols, qui comprennent les sulfates volcaniques.

La validation montre que la simulation CARNALTI améliore la représentation des espèces soufrées à l'échelle globale, mais plus particulièrement à l'échelle locale, dans les zones sous l'influence des émissions volcaniques (de l'ordre d'une centaine de kilomètres autour). Le biais avec les colonnes totales de SO<sub>2</sub> OMI est réduit et la corrélation est améliorée. La comparaison avec les AOD MODIS montre aussi une amélioration de la représentation des aérosols dans les tropiques, qui étaient sous-estimés dans la version originale de MOCAGE. La simulation validée CARNALTI est celle utilisée pour étudier le bilan du soufre troposphérique dans la suite de l'étude. Dans celle-ci, les concentrations en espèces soufrées dans la troposphère sont augmentées par rapport à la simulation REF, tout comme les concentrations à la surface de sulfate et les dépôts. Ceci est particulièrement vrai à l'échelle locale, dans l'environnement proche des volcans, ce qui peut affecter la qualité de l'air dans ces zones.

La seconde partie correspond à l'analyse du bilan du soufre troposphérique et de l'impact des émissions volcaniques sur celui-ci. Bien que les émissions volcaniques ne représentent que 15% des émissions totales de soufre, leur contribution à la charge en espèces soufrées est supérieure, avec respectivement 17% et 25% pour le SO<sub>2</sub> et les aérosols sulfatés. La distribution spatiale des espèces soufrées montre que les émissions passives peuvent avoir un impact relativement loin de leur source. Le SO<sub>2</sub> volcanique émis dans la moyenne et haute troposphère à son temps de vie qui augmente par rapport à près de la surface, ainsi il est plus propice à former du sulfate et à être transporté vers la haute troposphère et jusqu'à quelques centaines de kilomètres. De la même manière, les aérosols sulfatés formés par le SO<sub>2</sub> sont facilement transportés loin de la source, d'autant plus qu'une partie du sulfate issu de l'oxydation du SO<sub>2</sub> volcanique est formé dans les panaches volcaniques déjà transportés loin de la source. Néanmoins, une large majorité de l'impact des émissions volcaniques se fait dans l'environnement proche des volcans et loin des zones impactées par les émissions

anthropiques. En effet, dans les régions urbanisées et industrialisées, et donc dominées par les émissions anthropiques (comme la Chine, l'Inde, l'Europe ou l'Amérique du Nord), la contribution des émissions volcaniques est faible, voire nulle. Concernant les dépôts des émissions volcaniques, eux aussi sont majoritairement localisés dans l'environnement proche des volcans. Ils représentent environ 18% des dépôts totaux de soufre sur le globe dont une large majorité (81%) correspond à du dépôt humide. Cependant, malgré une faible quantité de dépôts par sédimentation comparée aux dépôts humides, les dépôts par sédimentation des aérosols de sulfate volcanique représentent 24% des dépôts totaux de soufre par sédimentation. Ces résultats montrent que bien que les émissions volcaniques soient minoritaires dans les émissions totales de soufre, elle ne sont pas négligeables dans la distribution des espèces soufrées dans la troposphère.

Enfin, dans une troisième et dernière partie, un test de sensibilité est effectué sur les flux d'émissions passives. L'objectif est de prendre en compte les valeurs d'incertitude fournies par l'inventaire de CARN ET AL. (2017) sur les émissions par dégazage passif et de déterminer leur impact sur le bilan du soufre troposphérique. Pour ce faire, trois simulations supplémentaires sont réalisées. La première simulation (CA\_MIN) correspond à l'estimation la plus basse des émissions volcaniques de dégazage passif (soit la valeur moyenne moins l'incertitude). La deuxième simulation (CA\_MAX) correspond à l'estimation la plus forte des émissions volcaniques par dégazage passif (soit la valeur moyenne plus l'incertitude). Enfin, la troisième simulation (CA\_RAND) constitue une variation entre les deux simulations précédentes ; c'est à dire que quotidiennement, une valeur d'émission est estimée aléatoirement dans l'intervalle d'incertitude des émissions volcaniques par dégazage passif. Tout comme la simulation CARNALTI (renommée CA dans cette dernière partie), à laquelle ces simulations sont comparées, les émissions sont émises en altitude avec la nouvelle paramétrisation d'injection.

Le fait de faire varier les flux d'émission par dégazage passif, que ce soit en estimation (CA\_MIN et CA\_MAX) ou en variabilité temporelle (CA\_RAND), modifie le bilan des espèces soufrées troposphériques. Cependant, cette variation n'est pas forcément linéaire. En d'autres termes, l'évolution de la contribution volcanique de la charge en espèces soufrées et des dépôts de soufre n'est pas forcément proportionnelle à l'évolution de la contribution volcanique des émissions de soufre, entre les simulations CA\_MIN, CA\_MAX et CA\_RAND et la simulation CA. Par exemple, bien que les émissions volcaniques soient plus faibles dans la simulation CA\_MIN comparées à CA, les quantités de dépôts humides de soufre volcanique sont légèrement plus importants dans CA\_MIN que dans CA. Ou encore, bien que les émissions volcaniques soient plus fortes dans la simulation CA\_MAX comparées à

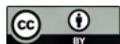
## 5.2. REPRODUCTION DE L'ARTICLE : "MODELING STUDY OF THE IMPACT OF SO<sub>2</sub> VOLCANIC PASSIVE EMISSIONS ON THE TROPOSPHERIC SULFUR BUDGET".

---

CA, les quantités de dépôts secs de soufre volcanique sont égales entre les deux simulations. Cependant, ces variations entre les différentes simulations (CA, CA\_MIN, CA\_MAX et CA\_RAND) restent faibles (en moyenne < 2%).

Pour conclure, on sait qu'il est nécessaire de disposer des inventaires d'émissions les plus précis possibles, avec si possible une fréquence quotidienne, pour bien représenter les espèces chimiques dans l'atmosphère. Les résultats de cette étude montrent que cette affirmation est tout particulièrement vraie pour les émissions de SO<sub>2</sub> volcanique qui contribuent de manière non-négligeable au bilan des espèces soufrées troposphériques et dont les émissions sont très variables en temps.

## **5.2 Reproduction de l'article : "Modeling study of the impact of SO<sub>2</sub> volcanic passive emissions on the tropospheric sulfur budget".**



# Modeling study of the impact of SO<sub>2</sub> volcanic passive emissions on the tropospheric sulfur budget

Claire Lamotte<sup>1</sup>, Jonathan Guth<sup>1</sup>, Virginie Marécal<sup>1</sup>, Martin Cussac<sup>1</sup>, Paul David Hamer<sup>2</sup>, Nicolas Theys<sup>3</sup>, and Philipp Schneider<sup>2</sup>

<sup>1</sup>CNRM, Université de Toulouse, Météo-France, CNRS, Toulouse, France

<sup>2</sup>NILU – Norwegian Institute for Air Research, P.O. Box 100, 2027 Kjeller, Norway

<sup>3</sup>Royal Belgian Institute for Space Aeronomy, BIRA-IASB, Brussels, Belgium

**Correspondence:** Claire Lamotte (claire.lamotte@meteo.fr)

Received: 6 October 2020 – Discussion started: 12 October 2020

Revised: 25 May 2021 – Accepted: 17 June 2021 – Published: 28 July 2021

**Abstract.** Well constrained volcanic emissions inventories in chemistry transport models are necessary to study the impacts induced by these sources on the tropospheric sulfur composition and on sulfur species concentrations and depositions at the surface. In this paper, the changes induced by the update of the volcanic sulfur emissions inventory are studied using the global chemistry transport model MOCAGE (Modèle de Chimie Atmosphérique à Grande Échelle). Unlike the previous inventory (Andres and Kasgnoc, 1998), the updated one (Carn et al., 2016, 2017) uses more accurate information and includes contributions from both passive degassing and eruptive emissions. Eruptions are provided as daily total amounts of sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) emitted by volcanoes in the Carn et al. (2016, 2017) inventories, and degassing emissions are provided as annual averages with the related mean annual uncertainties of those emissions by volcano. Information on plume altitudes is also available and has been used in the model. We chose to analyze the year 2013, for which only a negligible amount of eruptive volcanic SO<sub>2</sub> emissions is reported, allowing us to focus the study on the impact of passive degassing emissions on the tropospheric sulfur budget. An evaluation against the Ozone Monitoring Instrument (OMI) SO<sub>2</sub> total column and MODIS (Moderate-Resolution Imaging Spectroradiometer) aerosol optical depth (AOD) observations shows the improvements of the model results with the updated inventory. Because the global volcanic SO<sub>2</sub> flux changes from 13 Tg yr<sup>-1</sup> in Andres and Kasgnoc (1998) to 23.6 Tg yr<sup>-1</sup> in Carn et al. (2016, 2017), significant differences appear in the global sulfur budget, mainly in the free troposphere and in the tropics. Even though vol-

canic SO<sub>2</sub> emissions represent 15 % of the total annual sulfur emissions, the volcanic contribution to the tropospheric sulfate aerosol burden is 25 %, which is due to the higher altitude of emissions from volcanoes. Moreover, a sensitivity study on passive degassing emissions, using the annual uncertainties of emissions per volcano, also confirmed the non-linear link between tropospheric sulfur species content with respect to volcanic SO<sub>2</sub> emissions. This study highlights the need for accurate estimates of volcanic sources in chemistry transport models in order to properly simulate tropospheric sulfur species.

## 1 Introduction

Sulfur emissions come mainly from human activities (fossil fuel combustion) and volcanic activity (Andreae, 1985). Among them, sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) is a pollutant species known to affect both human health and the environment. Because of their link to the formation of acid rain and sulfate aerosols which can induce climate forcing (Chestnut, 1995; Robock, 2000, 2007; Smith et al., 2001; Schmidt et al., 2012; Kremser et al., 2016), SO<sub>2</sub> emissions became a major concern in environmental policies. In some regions of the world, these policies led to strong reductions in anthropogenic SO<sub>2</sub> emissions in recent decades (Fioletov et al., 2016; Krotkov et al., 2016; Aas et al., 2019). Over North America and Europe, emissions strongly decreased between 2005 and 2015. In the East Asia region, the decrease only happened after 2010 (Sun et al., 2018). In contrast, over In-

dia, emissions strongly increased. And over other large SO<sub>2</sub>-emitting regions (Mexico, South Africa, Russia or the Middle East), they have remained stable since 2000. However, the decrease in anthropogenic SO<sub>2</sub> emissions over Europe and North America was sufficient to induce an overall decrease at the global scale. Moreover, Graf et al. (1997) concluded that the efficiency of volcanic emissions to contribute to the tropospheric sulfate burden is greater than the efficiency of anthropogenic emissions, mostly because the SO<sub>2</sub> lifetime increases with altitude and, therefore, has an impact for longer time periods and over larger areas. This means that in the regions where anthropogenic sulfur emissions have decreased, and more generally at the global scale, the relative proportion of volcanic sulfur emissions against the total sulfur emissions has increased.

In order to better understand the processes leading to variations in the sulfur species budget, the role of modeling is important. At the global scale, emission inventories (compilation of all available data on the globe) are used in models. Until recently, the most effective measurement instruments to assess volcanic emissions for building the inventories were the CORrelation SPECTrometer (COSPEC) ground-based instruments (details in Sect. 3.1; Moffat and Millan, 1971; Williams-Jones et al., 2008) or one of the first satellite instruments (such as the Total Ozone Mapping Spectrometer – TOMS Krueger et al., 1995; Seftor et al., 1997; Torres et al., 1998a, b), but these instruments provide only crude measurements of SO<sub>2</sub> column. Andres and Kasgnoc (1998) used these instruments to create one of the first global inventories of volcanic sulfur emissions. Furthermore, being compiled for the Global Emissions Inventory Activity (GEIA), it is the most widely used global data set. For example, it has been implemented in several climate and chemistry transport models (Chin et al., 2000; Liu et al., 2005; Shaffrey et al., 2009; Emmons et al., 2010; Lamarque et al., 2012; Savage et al., 2013; Walters et al., 2014; Michou et al., 2015) and used in various studies on climate aerosol radiative forcing, ocean dimethyl sulfide (DMS) sensitivity or tropospheric aerosol budget (Adams et al., 2001; Takemura, 2012; Michou et al., 2020; Gondwe et al., 2003a, b; Gunson et al., 2006; Liu et al., 2007). Subsequently, other studies using similar techniques, or building on this first inventory by supplementing it with documented sets of sporadic eruptions, have provided further global inventories (Halmer et al., 2002; Diehl et al., 2012).

But at the time that these inventories were built, techniques for measuring emission fluxes were not very accurate for the determination of volcanic sources. Indeed, ground-based instruments can only be deployed at easy-to-access volcanoes (and there are few such as, e.g., Masaya), and TOMS detection sensitivity was limited only to the largest eruptions. The available inventories were therefore incomplete. The study of Andres and Kasgnoc (1998), with only one average value of all 25 years of data measurements collected per volcano, reflects only climatology without time variability. However,

a lot of improvements to satellite technologies have been made recently, making it possible to monitor volcanic emissions more accurately. The satellite global coverage enables us to detect emission fluxes even from hard-to-access volcanoes. The improved sensitivity of the measurements has also made it possible to detect not only the largest eruption fluxes but also smaller ones and persistent degassing (Yang et al., 2010; Thomas et al., 2011; Carn et al., 2013; Li et al., 2013). Thanks to the newly developed algorithms, information on injection altitudes is available (Yang et al., 2009, 2010, 2013; Nowlan et al., 2011; Rix et al., 2012; Clarisse et al., 2014), reducing the uncertainties of the characterization of volcanic sources. Ge et al. (2016) highlighted the improvements made to the sulfate direct radiative forcing using both eruptive and passive degassing data in a chemistry transport model and stressed the importance of considering the SO<sub>2</sub> injection altitude in volcanic emission inventories.

Carn et al. (2016, 2017) sought to compile all those new higher quality data, compared to Andres and Kasgnoc (1998), in order to provide a more representative inventory of volcanic SO<sub>2</sub> emissions. It is a compilation of both eruptions and passive degassing at the global scale, providing data up to a daily frequency for eruptive emissions, and a yearly frequency along with the annual uncertainty for passive emissions.

These new global volcanic sulfur inventories open the possibility of new, more detailed and accurate studies of the impact of volcanic emissions at the global scale; this is a stark improvement compared with studies of the last decades that widely focused on major volcanic eruptions (Robock, 2000). At the global scale, numerous studies aim to assess the dispersion of sulfate aerosols and the subsequent radiative forcing (Graf et al., 1997, 1998; Gasso, 2008; Ge et al., 2016). Regarding their impact on tropospheric composition, including air quality, several case studies at the regional scale have been analyzed (e.g., Colette et al., 2010; Schmidt et al., 2015; Boichu et al., 2016, 2019; Sellitto et al., 2017), but very few studies have been conducted at the global scale (Chin and Jacob, 1996; Sheng et al., 2015; Feinberg et al., 2019).

In this context, the objective of this work focuses on the study at the global scale of the impact of volcanic sulfur emission on the tropospheric composition, the surface concentration and the deposition of sulfur species. We aim to assess and analyze the contribution of volcanoes to the global sulfur budget using a chemistry transport model (CTM). Here, we use the MOCAGE (Modèle de Chimie Atmosphérique à Grande Échelle) CTM which was developed at the Centre National de Recherches Météorologiques (CNRM; Josse et al., 2004; Guth, 2015). First, we will evaluate the changes induced by the update of the volcanic sulfur emission inventory into MOCAGE, namely from the inventory of Andres and Kasgnoc (1998) to the one of Carn et al. (2016, 2017). Second, the focus will be on the analysis of the volcanic SO<sub>2</sub> and sulfate aerosol tropospheric distribu-

tion and contribution at the global scale, as well as the sulfur species concentration and deposition at the surface.

In Sect. 2, we present the configuration of simulations with the MOCAGE CTM. The new volcanic SO<sub>2</sub> emission inventory and its upgrades, compared to the Andres and Kasgnoc (1998) one, are described in Sect. 3. In Sect. 4, the setup of the simulations and the observations used to evaluate them are presented. The evaluation of the updated inventory is presented in Sect. 5. In Sect. 6, the comparison of the tropospheric and surface species concentrations between the simulations is analyzed. Next, the new sulfur species distribution and budget in the atmosphere are analyzed in Sect. 7. A sensitivity analysis on the passive emission sources based on the annual uncertainties provided in the inventory of Carn et al. (2016, 2017) is carried out in Sect. 8. Finally, in Sect. 9, a conclusion is given.

## 2 Description of MOCAGE model

### 2.1 General features

MOCAGE is an offline global and regional three-dimensional chemistry transport model developed at CNRM (Josse et al., 2004; Guth, 2015). It is used for various scientific topics, including the impact of climate change on atmospheric composition (e.g., Teysse re et al., 2007; Lacressonnière et al., 2014, 2016, 2017; Lamarque et al., 2013), chemical exchanges between the stratosphere and the troposphere using data assimilation (e.g., El Amraoui et al., 2010; Barr e et al., 2012) and the operational production of air quality forecasts for France (Prev' Air program; Rouil et al., 2009) and for Europe (as one of the nine models contributing to the regional ensemble forecasting system of the Copernicus Atmosphere Monitoring Service (CAMS) European project; Marécal et al., 2015, <https://atmosphere.copernicus.eu/>, last access: March 2020).

A special feature of the model makes it possible to include a natural or anthropogenic accidental source, such as volcanic eruptions or nuclear explosions, during a simulation. This feature is used as part of the Toulouse VAAC (Volcanic Ash Advisory Center) of Météo-France, which is responsible for monitoring volcanic eruptions over a large area (including part of Europe and Africa). In order to input an accidental emission, it is required to input the time and place (latitude/longitude), the bottom and top plume heights, the total quantity emitted and the duration of the emission.

### 2.2 Model geometry and inputs

The CTM MOCAGE can be used with global or regional resolutions based on its grid nesting capability. Each outer domain forces the inner domain at its edges (boundary conditions). The global domain has a typical resolution of long 1  × lat 1  (around 110 km × 110 km at the Equator and 110 km × 80 km at midlatitudes), while the regional do-

main resolutions are typically long 0.2  × lat 0.2  (around 22 km × 16 km at midlatitudes) and long 0.1  × lat 0.1  resolution (around 11 km × 8 km at midlatitudes).

The vertical grid has 47 levels from the surface to 5 hPa (about 35 km), with seven levels in the planetary boundary layer, 20 in the free troposphere and 20 in the stratosphere. The vertical coordinates are expressed in  $\sigma$  pressure, meaning that the model levels closely follow the topography in the low atmosphere and the pressure levels in the upper atmosphere.

Being an offline model, MOCAGE obtains its meteorological fields (wind speed and direction, temperature, humidity, pressure, rain, snow and clouds) from an independent numerical weather prediction model. In practice, they can come from two meteorological models at the global scale, namely the IFS model (Integrated Forecasting System), operated at the ECMWF (European Center for Medium-Range Weather Forecasts; <http://www.ecmwf.int>, last access: March 2020), or from ARPEGE model (Action de Recherche Petite Echelle Grande Echelle), operated at Météo-France (Courtier et al., 1991).

### 2.3 Emissions

At the global scale, anthropogenic emissions from the MAC-City inventory are used (Lamarque et al., 2010), while biogenic emissions for gaseous species are from the MEGAN-MACC inventory, also representative of the year 2010 (Sindelarova et al., 2014). Note that the difference between 2010 and 2013 emissions is negligible for the purpose of this study as SO<sub>2</sub> emissions are only about 1% higher in 2010 than in 2013. Nitrogen oxides from lightning are based on Price et al. (1997) and are configured dynamically according to the meteorological forcing. Organic and black carbon are taken into account following MACCity (Lamarque et al., 2010). DMS oceanic emissions are a monthly climatology (1  horizontal data; Kettle et al., 1999). Finally, the daily biomass burning emissions available for each day in 2013 come from the Global Fire Assimilation System (GFAS) daily products (Kaiser et al., 2012). Volcanic emissions are discussed in detail in Sect. 3.

In MOCAGE, with the exception of the species emitted from biomass burning (Cussac et al., 2020), lightning NO<sub>x</sub> (Price et al., 1997) and aircraft (Lamarque et al., 2010), all of the chemical species sources are injected in the first five levels of the model (up to approximately 500 m). This configuration is necessary for the numerical stability in the lowest model levels. The injection profile implemented follows an exponential decrease from the surface level of the model (including model orography), where  $\delta_L = 0.5\delta_{L-1}$ , with  $\delta_L$  being the injection fraction of the mass emitted at the level  $L$  of the model. It means that the majority of pollutants are emitted at the surface level and then quickly decrease with altitude. Hereafter, we will refer to the model surface when this configuration is used.

## 2.4 Chemistry and aerosols

### 2.4.1 Gaseous species

The MOCAGE chemical scheme is named RACMOBUS. It merges two chemical schemes representing the tropospheric and stratospheric chemistry. The first one, the Regional Atmospheric Chemistry Mechanism (RACM; Stockwell et al., 1997), completed with the sulfur cycle (details in Guth et al., 2016), represents tropospheric species and reactions. The second one, REactive Processes Ruling the Ozone BUDget in the Stratosphere (REPROBUS), provides the additional chemistry reactions and species relevant for the stratosphere, in particular long-lived ozone depleting substances (Lefèvre et al., 1994).

A total of 112 gaseous compounds, 379 thermal gaseous reactions and 57 photolysis rates are represented in MOCAGE. The calculation of the reaction rates is performed during the simulation every 15 min. The photolysis reaction rates are interpolated on the same 15 min time step from a look-up table from the Tropospheric Ultraviolet and Visible (TUV) radiation model (Madronich, 1987). The TUV model calculates photo-dissociation rates for both the troposphere and stratosphere. A modulation at each grid point and for all time iterations is applied as a function of the ozone column, solar zenith angle, cloud cover and surface albedo.

### 2.4.2 Aerosols

Both primary and secondary aerosols are represented in the model (Martet et al., 2009; Sič et al., 2015; Guth et al., 2016; Descheemaecker et al., 2019). All types of aerosols use the same set of six sectional size bins, ranging from 2 nm to 50  $\mu\text{m}$  (with size bins limits of 2, 10 and 100 nm and 1, 2.5, 10 and 50  $\mu\text{m}$ ).

Primary aerosols are composed of four species, namely black carbon, primary organic carbon, sea salt and desert dust. The first two species (black and organic carbon) depend on emission inventories, while sea salts and desert dusts are dynamically emitted using the meteorological forcing at the resolution of each domain (Sič et al., 2015).

The following secondary inorganic aerosols (SIAs) are implemented in MOCAGE (Guth et al., 2016): sulfate, nitrate and ammonium aerosols. The thermodynamic equilibrium model ISORROPIA (more precisely, the latest version of ISORROPIA II; Nenes et al., 1998; Fountoukis and Nenes, 2007) is used to calculate SIA concentrations in MOCAGE depending on the partition of compound concentrations, the gaseous and aerosol phases and the ambient conditions (temperature and pressure).

Secondary organic aerosols are treated in MOCAGE similarly to primary aerosols, with its emissions scaled on the primary anthropogenic organic carbon emissions. The scaling factor is derived from aerosol composition measurements (Castro et al., 1999). The implementation in MOCAGE was

done by Descheemaecker et al. (2019) in the frame of a study on data assimilation for air quality applications.

### 2.5 Transport

The transport in the model is solved in two steps. A first one explicitly determines the large-scale transport (advection), with the wind input data provided by the numerical weather model. For this purpose, a semi-Lagrangian scheme is used (Williamson and Rasch, 1989). The second step represents the sub-grid phenomena that cannot be solved explicitly, such as convection and turbulent scattering. The convective transport is configured upon the Bechtold et al. (2001) setup. The scheme of Louis (1979) is used to diffuse the species by turbulent mixing.

## 3 Volcanic sulfur emissions in the model

Volcanic emissions are composed of several gases, with the chemical composition changing from one volcano to another, depending on the geodynamical context. Sulfur species emitted by volcanoes are mainly sulfur dioxide ( $\text{SO}_2$ ) and hydro-sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{S}$ ) in a much lower quantity. Being by far the dominant sulfur species, only  $\text{SO}_2$  is referenced in global inventories of volcanic emissions.

### 3.1 Previous volcanic sulfur inventory

The previous inventory implemented in MOCAGE is from Andres and Kasgnoc (1998), which is a study contributing to the work of GEIA (Global Emissions Initiative). Measurements ranged over a period of about 25 years, from the early 1970s to 1997, and covered volcanic  $\text{SO}_2$  emissions at the global scale.

A synergy between the COSPEC surface instrument and the TOMS satellite instrument was used. The COSPEC is a correlation spectrometer initially used in pollution measurements (Moffat and Millan, 1971; Williams-Jones et al., 2008). However, volcanologists have adapted it to measure the quantities of sulfur dioxide in a moving air mass (here the volcanic plume). It works by comparing the amount of solar ultraviolet (UV) radiation absorbed in the plume with a standard (one sample of the background sky and two laboratory-calibrated  $\text{SO}_2$  concentration cells). It is most commonly used under quiet to moderate eruptive conditions. On the contrary, the space instrument TOMS (Krueger et al., 1995; Seftor et al., 1997; Torres et al., 1998a), operational between 1978 and 2005, was able to detect larger eruptions. The synergy of these two instruments is therefore complementary in the development of the inventory. Although the first instrument is better adapted to the measurement of weak flares and the second to the strongest ones, a campaign dedicated to Popocatepetl in Mexico showed the good correlation between the two instruments (Schaefer et al., 1997).

Measurements were only carried out on sub-aerial volcanoes, i.e., emitting gases directly into the atmosphere. A total of 69 volcanoes are listed in the inventory, divided into two categories, namely 49 continuously erupting volcanoes and 25 sporadically erupting volcanoes. The following five volcanoes belong to both categories because they had a main activity of continuous emissions and also sporadic eruptive events: Mount Aso, Augustine, Kīlauea East Rift Zone, Mayon and San Cristóbal.

Since the beginning of volcanic emission measurements in the early 1970s, the global activity of continuous eruptions has shown relative stability. The fluxes provided in the inventory correspond to a temporal average of all measurements for each volcano. Only three volcanoes are not concerned by this hypothesis, i.e., Mount Etna in Sicily and Kīlauea and the Kīlauea Rift Zone in Hawaii, which are known as being among the largest emitters of SO<sub>2</sub>. For those volcanoes, fluxes provided by specific studies (Andres and Kasgnoc, 1998, personal communication) supersede the averages.

Since sporadic eruption data in Andres and Kasgnoc (1998) are not recent, it is not possible to take them into account for the recent year chosen for the MOCAGE simulation. Therefore, only continuous eruptions are used in MOCAGE and a global time-averaged SO<sub>2</sub> flux of 13 Tgyr<sup>-1</sup> is reported.

Since no configuration was developed in MOCAGE to inject volcanic emissions aloft until this study, they were implemented in a similar manner to the other pollution sources. Volcanic SO<sub>2</sub> were thus emitted at the model surface (see Sect. 2.3). However, the surface elevation of the model (orography) is mainly below the actual elevation of the volcanoes.

### 3.2 New volcanic sulfur inventory

With the improvements in satellite technology, an increasing number of satellites are now able to better detect the sources of volcanic SO<sub>2</sub>, i.e., plume heights, quantities emitted and location. The most recent instruments with respect to TOMS, such as the Ozone Monitoring Instrument (OMI) and the TROPOspheric Monitoring Instrument (TROPOMI; Theys et al., 2019), have a higher sensitivity to detecting small eruptions but also passive degassing. Global coverage gives another considerable advantage over other measurement techniques. As a reminder, COSPEC carries out measurements from the ground and cannot be deployed on hard-to-access volcanoes.

The work of Carn et al. (2016, 2017) updates and adds complementary information to the study of Andres and Kasgnoc (1998) with a new inventory. The inventory is divided into two parts corresponding to the two types of emissions detectable by satellites.

First, the eruptive emissions data set (Carn et al., 2016, with data available in Carn, 2021) is a synthesis of 40 years of daily SO<sub>2</sub> measurements (between 31 October 1978 and 31 December 2018) derived from the following seven satellite

instruments: TOMS, OMI and OMPS (Ozone Mapping and Profiler Suite) in the ultraviolet (UV), TIROS Operational Vertical Sounder (TOVS), Atmospheric InfraRed Sounder (AIRS) and Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (IASI) in the infrared (IR) and the Microwave Limb Sounder (MLS) in the microwave range. Data from 119 volcanoes and a total of 1502 events over the period are provided. For each of these eruptions, the information given includes the location of the volcano (latitude and longitude), the date, the VEI (Volcanic Explosivity Index), the estimated SO<sub>2</sub> mass released (in kilotons) and also the height of the volcano and the height of the plume (measured if possible; estimated if not). Within our study, the additional information from Carn et al. (2016) on the injection height is used (see details hereafter), taking into account the height of the volcano as the base of the emissions and the height of the plume as the top of the injection.

Second, the passive degassing data set is the first documented volcanic sulfur dioxide emission inventory made with global satellite measurements (Carn et al., 2017). It was retrieved from the observations of the OMI instrument in the UV spectrum during a long-term mission between 2005 and 2015. The high sensitivity of the instrument was a technological breakthrough that made it possible to distinguish low SO<sub>2</sub> sources; this means  $\sim 30$  ktyr<sup>-1</sup> for persistent anthropogenic sources and lower amounts ( $\sim 6$  ktyr<sup>-1</sup>) for volcanoes which are located at higher altitudes or at lower latitudes that benefit from more satellite observations and optimal conditions (low solar zenith angle). The volcanic SO<sub>2</sub> sources have been identified on the basis of 3-year averages (2005–2007, 2008–2010 and 2011–2014), which implies that, for a source to be characterized as persistently degassing, the emission must be relatively constant on this timescale. Annual mean emissions were calculated for each of the 90 volcanic sources identified over the 11 years of the study. We assume in the model that emission fluxes are constant throughout the year.

Several parameters can affect the retrieval of volcanic emissions, namely the measurement process, the calculation algorithm or the characterization of the type of emission. Thus, annual uncertainties are given with the mean annual emissions for each volcano and each year. The total uncertainty of the annual sulfur dioxide fluxes are estimated at 55 % and over 67 % for sources emitting more than 100 and less than 50 ktyr<sup>-1</sup>, respectively. This latter information is exploited in the sensitivity analysis (see Sect. 8). Note also that, depending on the instrument used, the retrieval of the plume altitude can differ. Therefore, there are uncertainties on the altitude information provided by the inventory.

Information on the altitude of volcanoes and on the plume height in the Carn et al. (2016) inventory is used to implement a configuration to inject volcanic emissions aloft rather than keeping them at the model surface. This is an important improvement because, in some areas, depending on the model resolution chosen, the model orography may differ

from the actual topography and have an impact on the transport of volcanic emissions. The new implementation sets the passively degassing emissions at the model level of the volcano altitude. For eruptions, the mass of SO<sub>2</sub> emitted is distributed from the model level at the volcano vent to the model level of the plume top height and follows an umbrella profile similar to that used in other chemistry models (Freitas et al., 2011; Stuefer et al., 2013). During a volcanic eruption, the emitted materials (ashes and gases) are rapidly transported vertically by the convection in the plume, and most of the materials are concentrated at a high altitude, giving an umbrella profile. In practice, the plume follows an almost linear profile, with an increasing altitude from the volcano vent, and then it opens into a parabola containing 75 % of the gases in mass into the top third of the plume.

In summary (see Table 1), the updated volcanic sulfur emission inventory now includes about 160 volcanoes (~ 110 in the eruptive category and ~ 90 in the passive degassing category with 40 volcanoes in common). The availability of plume heights in this inventory allows a better representation of the injection of the volcanic emission in the model.

## 4 Simulation setups and observations

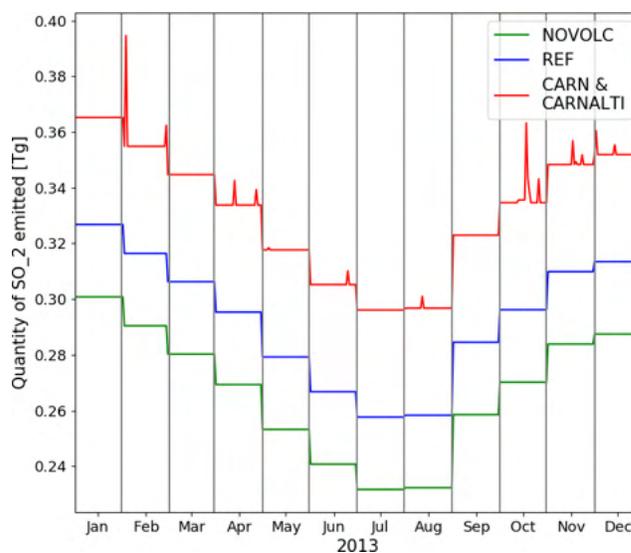
### 4.1 Description of the simulations

Meteorological fields are driven by the ARPEGE 3 hourly forecasts. Anthropogenic and biomass burning sources emit SO<sub>2</sub>, whereas biogenic emissions from the ocean are assumed to occur as DMS. Oceanic DMS emissions are 19.9 Tg S yr<sup>-1</sup>, while anthropogenic emissions are 48.6 Tg S yr<sup>-1</sup>. For 2013, biomass burning emissions from GFAS products were relatively low, at only 1 Tg S yr<sup>-1</sup>.

Concerning volcanic sulfur emission inventories, either Andres and Kasgnoc (1998) or Carn et al. (2016, 2017) is used. The full eruption emission database is available following Carn (2021, <https://doi.org/10.5067/MEASURES/SO2/DATA405>).

In total, four different simulations (Table 2) are carried out in order to evaluate the impact induced by the update of the volcanic SO<sub>2</sub> inventory in MOCAGE and to analyze its contribution to the sulfur species budget in the atmosphere at the global scale. The four simulations are run at a resolution of 1° × 1°.

The first simulation, named REF, takes into account the previous volcanic inventory (from Andres and Kasgnoc, 1998) with the injection at the model surface. The second simulation, named CARNALTI, uses the updated volcanic inventory (from Carn et al., 2016, 2017) and the new configuration to inject volcanic emissions from the volcano altitude, as described in Sect. 3.2. By comparing REF and CARNALTI runs, we can analyze the changes brought by the updated volcanic emission inventory with respect to the pre-



**Figure 1.** Temporal evolution of 2013 SO<sub>2</sub> emissions in Tg, the non-volcanic emissions inventory for NOVOLC, plus the Andres and Kasgnoc (1998) volcanic emissions inventory in REF or the Carn et al. (2016, 2017) volcanic emissions inventory in CARN and CARNALTI.

vious one. These two simulations are evaluated in Sect. 5, and the associated global distribution of sulfur species is compared in Sect. 6.

In order to distinguish between the impact of the height of emission and of the quantity of SO<sub>2</sub> emitted, another simulation, named CARN, is run and used for the analysis of the differences between the REF and CARNALTI global distribution of sulfur species. Volcanic emissions are from Carn et al. (2016, 2017), as in CARNALTI, but they are injected at the model surface, as in REF.

CARNALTI is run to provide a better representation of the global tropospheric sulfur. This is why it is selected for the analysis of the tropospheric sulfur budget in Sect. 7. In order to quantify the contribution of the volcanoes in the sulfur budget, we compare CARNALTI to the NOVOLC simulation that does not take into account volcanic emissions (only anthropogenic, biomass burning and dust).

The four simulations are run for the year 2013 with a 3 month spin-up period (from October to December 2012). In addition to being one of the years for which a large amount of observational data is available globally, 2013 is chosen as the year with the lowest eruptive emission flux (Carn et al., 2016). Figure 1 shows the volcanic emissions of the different simulations for the year 2013. We notice the monthly variation due to non-volcanic emissions (NOVOLC run in green), with fewer emissions during the Northern Hemisphere summer and the highest values in the Northern Hemisphere winter. Volcanic emissions from Andres and Kasgnoc (1998) are steady throughout the year, as we can see in the REF run (in blue). They are lower than the volcanic emissions of the

**Table 1.** Summary of the main characteristics of the previous (Andres and Kasgnoc, 1998) and the updated (Carn et al., 2016, 2017) SO<sub>2</sub> volcanic emission inventories.

	Previous volcanic inventory		New volcanic inventory	
	Andres and Kasgnoc (1998)	Carn et al. (2016)	Carn et al. (2017)	
Emission type	Continuous emissions	Eruption	Passive degassing	
Period	1970–1997	1978–2018	2005–2018	
Instruments	COSPEC and TOMS	Satellite instruments (seven)	OMI	
Frequency	Time-averaged over the period	Daily total quantity per volcano	Annual mean quantity per volcano	
Information on the vertical	No information	Volcano altitude	Volcano altitude and plume height	
No. of volcanoes	43	119	91	

**Table 2.** Main features of the simulations.

	Volcanic inventory	Altitude of injection
REF	Andres and Kasgnoc (1998)	At model surface
CARNALTI	Carn et al. (2016) – eruption Carn et al. (2017) – degassing	From volcano vent to plume top At volcano vent
CARN	Carn et al. (2016, 2017)	At model surface
NOVOLC	n/a	n/a

Note: n/a: not applicable.

CARNALTI and CARN runs (in red), with strong constant passive degassing throughout the year and a few sporadically eruptive events. Indeed, Andres and Kasgnoc (1998) SO<sub>2</sub> emissions are 13 Tg (or 6.5 Tg S), while the total 2013 annual emissions in Carn et al. (2016, 2017) are 23.7 Tg of SO<sub>2</sub> (or 11.8 Tg S), with 23.5 Tg of passive degassing SO<sub>2</sub> and 0.2 Tg of eruptive emissions (< 1 % of the total amount of volcanic SO<sub>2</sub> emissions, which is almost negligible).

Figure 2 spatially represents the difference between the previous and the new inventories. The red dots mostly show new volcanoes in Carn et al. (2016, 2017) which are not accounted for by Andres and Kasgnoc (1998). However, we also notice blue dots, meaning that, in the new inventory, the estimated emission fluxes are reduced. Given the low number of eruptive emissions in 2013, the annual average of volcanic emissions in Fig. 2 essentially represents passive emissions.

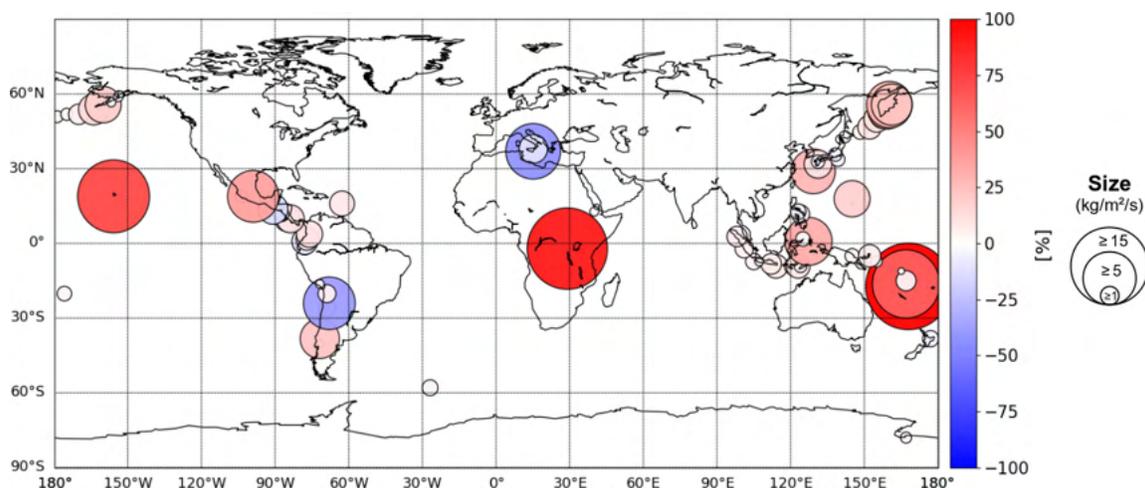
#### 4.2 Observations used for the evaluation of the simulations

We use satellite-based instruments for the model evaluation since they provide a global sampling. The target chemical species that we evaluate are SO<sub>2</sub> and aerosols, since SO<sub>2</sub> is the precursor of sulfate aerosols. Concerning SO<sub>2</sub>, observations in the infrared are not suitable since passive degassing occurs mostly under 5 km, at altitudes where such instruments have reduced sensitivity (Carboni et al., 2012; Taylor et al., 2018). Therefore, observations in UV-visible range are chosen. With the Global Ozone Monitoring Experiment–2

(GOME-2) Metop-A (Meteorological Operational satellite) instrument being at the end of its lifetime, data retrievals are not good enough and present strong artifacts, as is the case for GOME-2 Metop-B. Therefore, we choose the OMI, which is the most widely used (e.g., He et al., 2012; Fioletov et al., 2013; Wang et al., 2017; Wang and Wang, 2020). Moreover, the SO<sub>2</sub> tropospheric column estimated from the OMI is the finest resolution and most accurate instrument from 2013 for retrieving SO<sub>2</sub> total columns over passively emitted volcanoes with altitudes that are generally around 2–3 km. For aerosols, there is no satellite-derived product providing information on sulfate only. Nevertheless, satellite observations of aerosols as a whole are available. Here, we choose MODIS (Moderate-Resolution Imaging Spectroradiometer) aerosol optical depth (AOD), which provides data at the global scale. MODIS AOD is known as being a robust product and is used in the literature for global evaluation and aerosols assimilation in models (e.g., Liu et al., 2011; Dai et al., 2014; Sič et al., 2015; Guth et al., 2016, 2018). The model comparison with MODIS AOD provides an indirect evaluation for sulfate aerosols since AOD includes sulfate aerosols.

##### 4.2.1 OMI SO<sub>2</sub> total column

The Aura Ozone Monitoring Instrument (OMI) level 2 sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) total column product (Li et al., 2020) was used to validate the model simulations. This product has been available since 2004. The resolution of the data



**Figure 2.** The 2013 annual average ratio between volcanic SO<sub>2</sub> emissions in the Carn et al. (2016, 2017) and Andres and Kasgnoc (1998) inventories. The size of the circles represents the absolute difference in kilograms per meter per second ( $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ), while the color represents the relative difference in percent.

is  $13 \text{ km} \times 24 \text{ km}$  at the nadir. The retrieval algorithm is a principal component analysis (PCA)-based algorithm (Li et al., 2013). Various physical and technical causes can reduce the quality of data. Thus, pre-processing and data filtering were applied as recommended to select only the best possible observations. Pixels with large solar zenith angles (SZAs  $> 65^\circ$ ), affected by the South Atlantic Anomaly region (Richter et al., 2006), on the edge of the swaths or the OMI row anomaly (signal suppression at certain OMI rows; see Schenkeveld et al., 2017) and pixels with a cloud fraction greater than 30 % or flagged with low-confidence data are removed.

There are various products available in the OMI data set since the OMI instrument has a variable sensitivity, depending on altitude, and the retrieval of SO<sub>2</sub> requires the use of an a priori profile. The first product selected, named `Column_Amount_SO2`, is an estimate of SO<sub>2</sub> vertical column density (VCD) and constrained by the GEOS-5 global model a priori profiles. Then, three specific products with adapted a priori profiles are also available and selected. One, named `Column_Amount_SO2_PBL`, is an estimate of the SO<sub>2</sub> vertical column density (VCD), with an a priori profile assuming that the essence of SO<sub>2</sub> is in the boundary layer (within the lowest 1 km of the atmosphere). Another product, named `Column_Amount_SO2_TRL`, is almost the same as the previous one but assumes a lower tropospheric SO<sub>2</sub> profile (with a center of mass altitude at 3 km). The last product selected, named `Column_Amount_SO2_TRM`, corresponds to an assumed middle tropospheric SO<sub>2</sub> profile (with a center of mass altitude at 8 km).

#### 4.2.2 MODIS aerosol optical depth

We use daily level 3 MODIS data (MOD08, Terra; MYD08, Aqua; collection 6.1) for the year 2013. Before use, we performed additional quality control and screening (Sič et al., 2015; Guth et al., 2016). These treatments aim at minimizing cloud contamination and avoid low-confidence measurements (Zhang et al., 2005; Koren et al., 2007; Remer et al., 2008). Moreover, all AOD values below 0.05 are automatically filtered out because Ruiz-Arias et al. (2013) highlighted the rapid growth in the relative underestimation of AODs after this threshold, which leads to a mean relative error above 50 %.

In MOCAGE, AODs are calculated using Mie theory with the Global Aerosol Data Set's refractive indices (Köpke et al., 1997) and extinction efficiencies derived with the Mie scattering code for homogeneous spherical particles from Wiscombe (1980).

#### 4.3 Statistical metrics used for evaluation

In order to evaluate the model against observation data, we use the fractional bias, the fractional gross error, the root mean square error and the correlation coefficient, following Seigneur et al. (2000).

The fractional bias or modified normalized mean bias (MNMB) quantifies the mean between the modeled ( $f$ ) and the observed ( $o$ ) elements, for  $N$  observations. It ranges between  $-2$  and  $2$  and varies symmetrically with respect to the under- and overestimation of the model. The definition is given by the following:

$$\text{MNMB} = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f_i - o_i}{f_i + o_i}. \quad (1)$$

The fractional gross error (FGE) quantifies the model error. It is a positive variable ranging between 0 and 2. The definition is given by the following:

$$\text{FGE} = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{f_i - o_i}{f_i + o_i} \right|. \quad (2)$$

The root mean square error (RMSE) is the square root of the average of the squared difference between each model and observation value. In other words, it represents a measure of the accuracy in absolute values, while FGE is relative. RMSE is a positive variable, and a value of 0 (almost never achieved in practice) would indicate a perfect fit to the data. The formula is given by the following:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (f_i - o_i)^2}. \quad (3)$$

The correlation coefficient ( $R$ ) indicates whether the variations in the model and the observations are well matched and ranges between  $-1$  and  $1$ . The closer the score is to  $0$ , the weaker the correlation is. The definition is given by the following:

$$R = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (f_i - \bar{f})(o_i - \bar{o})}{\sigma_f \sigma_o}, \quad (4)$$

where  $\bar{f}$  and  $\bar{o}$  are, respectively, the model and observations mean values, and  $\sigma_f$  and  $\sigma_o$  are the standard deviations from the modeled and observed time series.

## 5 Evaluation of the simulations

### 5.1 Evaluation strategy

For the evaluation of the simulations, OMI and the MODIS data set are mapped at the model resolution ( $1^\circ \times 1^\circ$ ). The model grid points in the simulations corresponding to the filtered observation pixels (as explained in Sect. 4.2.1 and 4.2.2) are also removed. A different validation strategy is applied, depending on the instrument.

Concerning OMI SO<sub>2</sub> total columns, similarly to other SO<sub>2</sub> satellite-derived products, their relative uncertainties are large where the signal is low, in particular for background conditions. This is why, in the literature, the SO<sub>2</sub> satellite comparisons and the model evaluations focus on specific areas close to SO<sub>2</sub> sources (e.g., He et al., 2012; Fioletov et al., 2013; Wang and Wang, 2020). Similar to these studies, our strategy is to perform the model evaluation only in the vicinity of the volcanic sources. For each volcano, based on those referenced in Carn et al. (2016, 2017), we select nine model grid points (representing a square of  $3^\circ \times 3^\circ$ ), with the middle point being where the volcano is located (see Fig. 3). Altogether, it corresponds to 633 points. The mask is applied on

each daily OMI SO<sub>2</sub> total column measurements, and then we perform an annual average for each of the 633 data points. Similar to the abovementioned studies, the results are shown as scatterplots, and the statistical metrics used are the correlation coefficient and the RMSE.

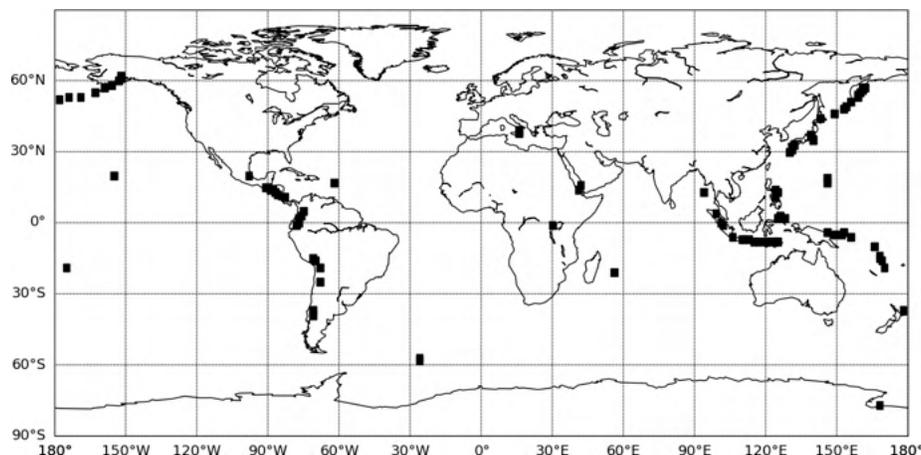
In total, two methods are used in the evaluation strategy. First, we choose to evaluate the model SO<sub>2</sub> total column against OMI Column\_Amount\_SO<sub>2</sub> product. However, in order to test if the evaluation is sensitive to this choice, we use another approach which consists of an interpolation of OMI SO<sub>2</sub> observations at the altitude where the volcanic emissions are injected in MOCAGE. To do so, we use the OMI products Column\_Amount\_SO<sub>2</sub>\_PBL, Column\_Amount\_SO<sub>2</sub>\_TRL and Column\_Amount\_SO<sub>2</sub>\_TRM, hereafter renamed PBL, TRL and TRM, respectively. Depending on the altitude of the emissions in MOCAGE, either PBL and TRL or TRL and TRM are used for the interpolation.

Concerning the AODs, a spatial validation on the whole global domain is possible against MODIS products. The evaluation at the global scale enables us to quantify the overall aerosol changes in the simulations from the use of the updated inventory with respect to the previous one. Since noticeable changes are also expected at the local scale in the vicinity of the volcanoes, three zones are selected to complete the global-scale evaluation against MODIS. These zones are chosen from among the largest passive SO<sub>2</sub> emitters in Carn et al. (2017) and are representative of different types of changes between Andres and Kasgnoc (1998) and Carn et al. (2016, 2017) volcanic emissions inventories.

Zone 1 is centered over central Africa and is under the influence of Mount Nyiragongo and Nyamuragira (altitude of 2950 m). In Andres and Kasgnoc (1998), this volcano is not listed. In contrast, in Carn et al. (2017), the passive degassing emission represents 2.29 Tg in 2013. No eruption is listed in Carn et al. (2016) for 2013.

Zone 2 is located in the northern Pacific Ocean around Hawaii. The volcano, based on the island, is Kīlauea (altitude of 1222 m). In the REF simulation, the volcano emissions in the inventory are 0.45 Tg yr<sup>-1</sup> (seventh rank of the most SO<sub>2</sub>-emitting volcanoes in Andres and Kasgnoc, 1998). But, in Carn et al. (2017), the Kīlauea emissions are updated, and it is the second-biggest emitter, with 2.17 Tg. In 2013, no eruptions are recorded in Carn et al. (2016) for this area.

Zone 3 is located in the Mediterranean region, under the influence of Mount Etna (altitude of 2711 m in the inventory) and Stromboli (altitude of 870 m in the inventory). In Andres and Kasgnoc (1998), 1.48 Tg yr<sup>-1</sup> is emitted by Mount Etna (the biggest volcanic SO<sub>2</sub>-emitter referenced), 0.27 Tg yr<sup>-1</sup> is emitted by Stromboli and also 0.02 Tg yr<sup>-1</sup> by Vulcano. In Carn et al. (2016, 2017), only 0.65 Tg of SO<sub>2</sub> are emitted in 2013 in zone 3, corresponding to less than 0.04 Tg for Stromboli and 0.61 Tg for Mount Etna. Vulcano is not in the Carn et al. (2016, 2017) inventories. In 2013, small eruptions occurred at Mount Etna, totaling a little less than 0.06 Tg. Therefore, in the updated Carn et al. (2016, 2017), volcanic



**Figure 3.** Location of the selected areas where OMI SO<sub>2</sub> total column are selected for the validation. They correspond to nine MOCAGE grid points around each volcano from Carn et al. (2016, 2017).

emissions in zone 3 are weaker than in Andres and Kasgnoc (1998).

For the evaluation of the simulations against MODIS, the statistical metrics used are the MNMB, FGE and correlation coefficient. Because MNMB and FGE are dimensionless, they are meaningful in all geographical regions regardless of the magnitude of the aerosol column.

## 5.2 Validation against OMI SO<sub>2</sub> total column

Figure 4a presents the scatterplots of MOCAGE SO<sub>2</sub> columns in DUs (Dobson units) from the REF and CARNALTI simulations against OMI observations based on GOES-5 a priori profiles. Each of the points represents an average over the 2013 year. It shows that the previous version of the model (REF) was not good. The correlation coefficient is low (0.13). The bias is high, with a mean SO<sub>2</sub> measured by OMI of 0.28 DU and of 0.11 in REF simulation. With the new volcanic inventory in the CARNALTI simulation, the mean SO<sub>2</sub> concentration is similar to OMI retrievals (0.27). We can also clearly see an improvement of the model performances with a correlation increased up to 0.67.

To evaluate the impact of the choice of OMI product, we also show in Fig. 4 (bottom row) the scatterplot when applying the interpolation at the MOCAGE altitude where volcanic emissions are injected. This method provides higher OMI estimates and, therefore, increases the bias with MOCAGE simulations, but it improves the correlation. The conclusion is that the CARNALTI simulation provides by far better statistical results (bias, RMSE and correlation) than REF. The negative bias of MOCAGE CARNALTI with respect to OMI could be due to errors in the plume transport in the model linked to uncertainties in the meteorological inputs, to the limited number of model vertical levels, to the model chemistry and/or aerosol scheme or also to the uncertainties in the SO<sub>2</sub> emission estimates from OMI in Carn et al. (2016, 2017)

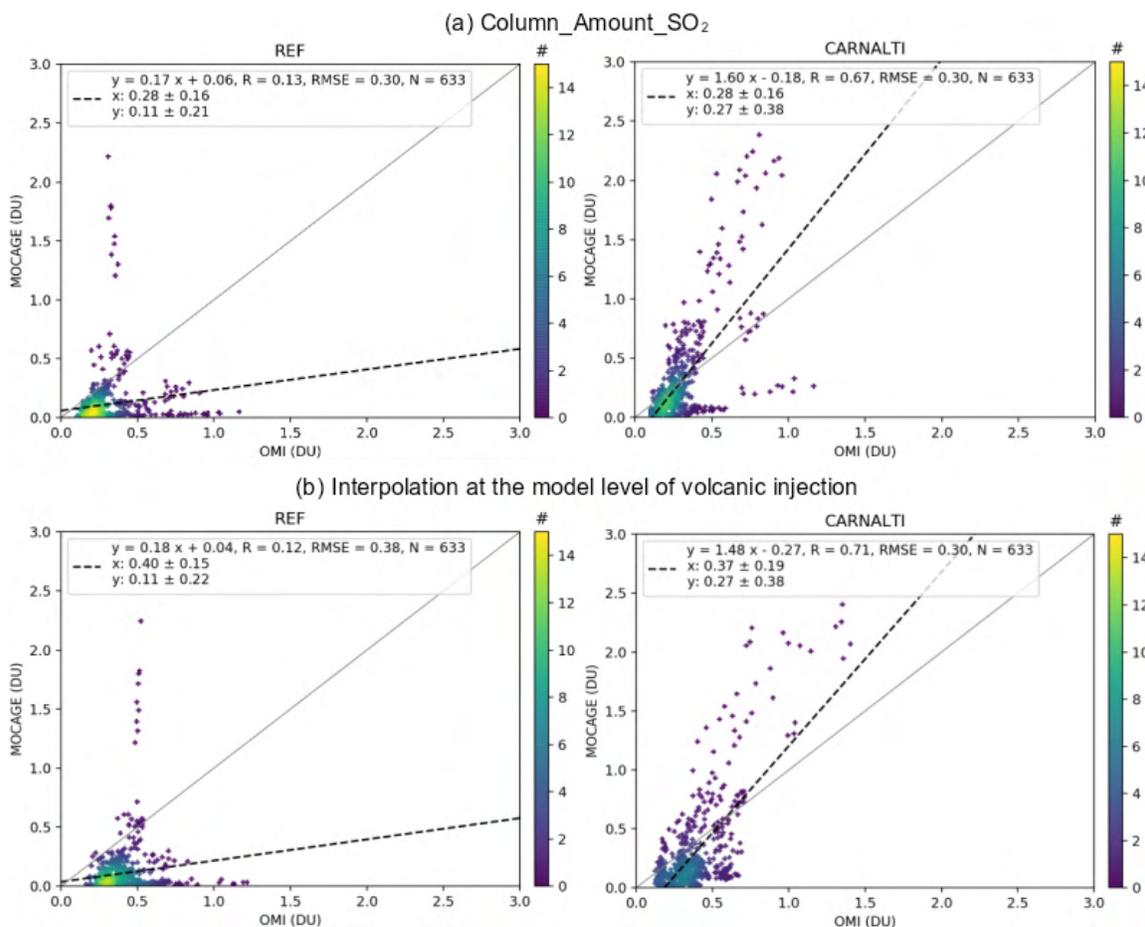
and in the OMI retrieval products used for the model evaluation.

## Validation against MODIS AOD at 550 nm

As a second evaluation step, we compare the simulations' AOD with the AOD from MODIS. Figure 5 presents, for the REF and CARNALTI experiments, the 2013 annual MNMB with respect to MODIS AOD observations. We can see that the equatorial belt has a negative MNMB, between  $-0.2$  and  $-1.2$  in the REF simulation, but in the CARNALTI simulation, it is closer to 0; e.g., in the vicinity of volcanoes in Indonesia or in central Africa. This shows an improvement in the MOCAGE AOD modeling at the global scale by updating the volcanic emissions inventory. Despite the improvement in MNMB in the areas near volcanoes, the overall score is not improved (see Table 3). Indeed, the MNMB of the Northern Hemisphere is mainly positive and almost unchanged with the new inventory (Carn et al., 2016, 2017) in which only a few volcanoes are reported. Even this small number of volcanoes, locally, leads to an increase in the already positive MNMB. Thus, globally, the average MNMB is higher in CARNALTI than in REF.

Concerning the fractional gross error (FGE), changes are also located in the vicinity of volcanoes (see Fig. S1 in the Supplement). In those areas, especially in central Africa and in Indonesia, the FGE is reduced from a maximum of 1.2 in REF to a maximum of 0.6 in CARNALTI. Globally, the FGE score is slightly improved, with 0.43 for REF and 0.42 in CARNALTI. Even if, locally in the Northern Hemisphere (e.g., in Hawaii), the FGE score can be deteriorated in the simulation with Carn et al. (2016, 2017), at the global scale, the new inventory is better.

The correlation coefficient  $R$  score is better in the Northern Hemisphere (see Fig. S1). Therefore, by adding new volcano point sources, and mostly in the Southern Hemisphere,



**Figure 4.** Scatterplots of annual mean OMI SO<sub>2</sub> versus MOCAGE simulations (left – REF; right – CARNALTI) (a) considering total columns and (b) interpolating at the model level where volcanic emissions are injected. Also shown are the 1 : 1 line (solid gray), linear regression line (black dash), linear regression formula, correlation coefficient ( $R$ ), root mean squared error (RMSE), number of collocated pairs ( $N$ ), OMI mean and standard deviation in DU ( $x$ ), MOCAGE mean and standard deviation in DU ( $y$ ) and density of collocated pairs (color bar).

**Table 3.** The 2013 annual statistics of the REF and CARNALTI simulations against MODIS observations on specific zones.

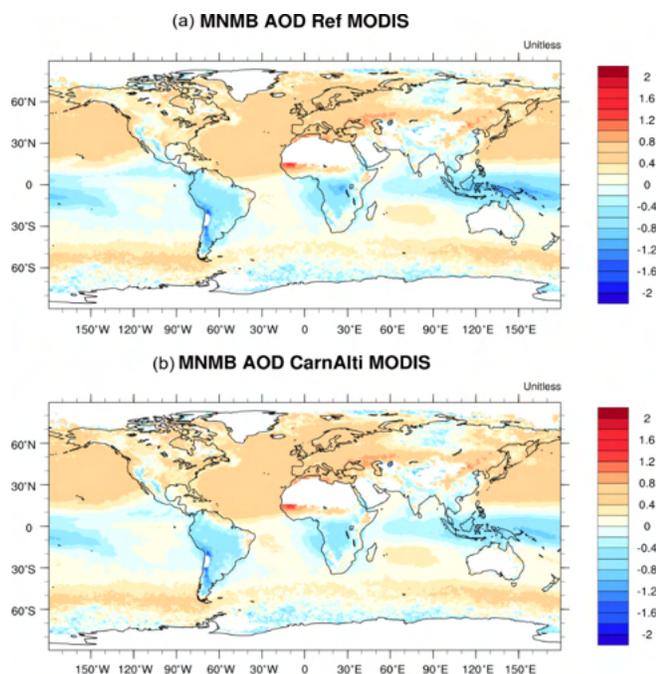
	Globe			Zone 1			Zone 2			Zone 3		
	MNMB	FGE	$R$	MNMB	FGE	$R$	MNMB	FGE	$R$	MNMB	FGE	$R$
REF	0.10	0.43	0.35	−0.47	0.56	0.75	0.31	0.35	0.74	0.704	0.715	0.632
CARNALTI	0.12	0.42	0.35	−0.34	0.44	0.74	0.39	0.41	0.78	0.699	0.711	0.632

the scores are higher in CARNALTI. The lifetime of aerosols increases when located in a higher altitude. Aerosols are better represented in the CARNALTI simulation thanks to the use of a better injection altitude of SO<sub>2</sub> (a precursor of sulfate aerosols contributing to the AOD).

By using Carn et al. (2017), the model results are improved in zone 1. The MNMB rises from −0.47 with the REF simulation to −0.34 in the CARNALTI run. Similarly, the FGE is improved. In Fig. 6 (left column for zone 1), the negative MNMB score in the REF simulation highlights the lack

of the Nyamuragira volcanic SO<sub>2</sub> emissions. The MNMB is largely reduced in CARNALTI simulation.

In zone 2, unlike the previous area, the MNMB is already positive. Thus, by adding more SO<sub>2</sub> volcanic emissions, it increases the sulfate aerosol content, leading to a deterioration of the MNMB and FGE scores (Table 3). The correlation coefficient increases due to a more accurate altitude where the emissions are injected in the CARNALTI simulation. Figure 6 in the middle column confirms these results. However, with the volcano being located at an altitude of 1222 m, where the sensitivity of, mostly, infrared but also



**Figure 5.** Maps of the 2013 annual MNMB of aerosol optical depth against MODIS monthly observations for (a) REF and (b) CARNALTI simulations.

ultraviolet instruments is reduced, the estimation in the inventory for this volcano may be overestimated.

In zone 3, the statistical scores are almost similar for the two simulations. Indeed, in this region there are various other aerosols sources (industries, transport, dust, etc.), and sulfate from volcanic emissions does not dominate. Still, we can see, in Fig. 6, a small improvement in MNMB between the REF and CARNALTI simulations. The FGE and correlation scores are also a bit better in CARNALTI. Thus, using Carn et al. (2016, 2017) and injecting volcanic emissions at the actual altitude of the volcanoes slightly enhances MOCAGE performances.

### 5.3 Summary of the evaluation

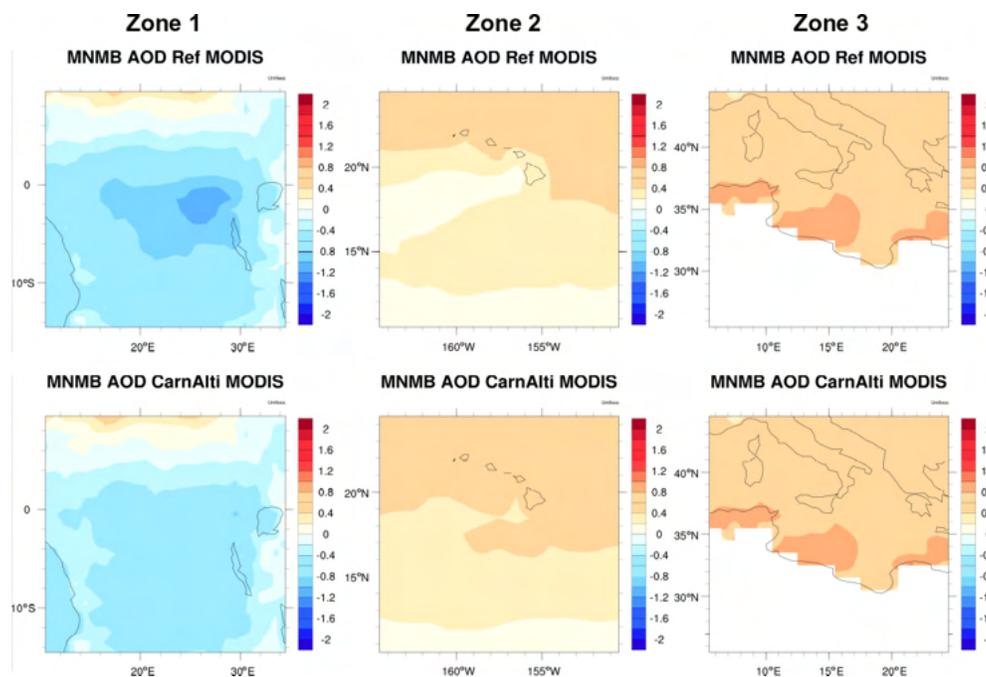
The evaluation of MOCAGE performances against the OMI  $\text{SO}_2$  total column and MODIS AOD shows an improvement in the CARNALTI simulation compared to REF. The previous inventory (Andres and Kasgnoc, 1998) lacks some volcanic sources, which leads to a global underestimation of sulfur dioxide concentrations and aerosol concentrations in the tropics (e.g., in zone 1). With the new inventory (Carn et al., 2016, 2017) used in the CARNALTI simulation, volcanic emissions are larger. Even if in some areas the scores are deteriorated, e.g., in zone 2 where the model is already overestimating aerosol concentrations, the scores at the global scale and in the vicinity of most of the volcanoes are improved.

## 6 Impact of the volcanic emission inventory update on the species concentration

$\text{SO}_2$ , sulfate aerosols and  $\text{PM}_{2.5}$  tropospheric column and surface concentrations are summarized in Table 4. In order to dissociate the effect of the quantity of  $\text{SO}_2$  emitted and of the injection altitude, we compare the REF and CARNALTI simulations with the CARN run. The annual mean sulfur dioxide total column, at the global scale, is  $1.68 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$  in the CARNALTI simulation, which is 13 % higher than the  $1.49 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$  in REF. Regarding aerosols species, sulfate total column is 23 % higher in the CARNALTI simulation, but only by 1 % for  $\text{PM}_{2.5}$ , because it is only partially composed of sulfate. This increase is explained by the greater amount of  $\text{SO}_2$  emitted in Carn et al. (2016, 2017) and by the new injection configuration. At higher altitudes, the lifetime of sulfur species is longer due to slower removal processes (Stevenson et al., 2003). Figure 7 illustrates this concept. It shows the relative difference in the sulfate tropospheric column between the CARNALTI and REF experiments. We clearly see an increase in CARNALTI concentrations in the vicinity of most volcanic point sources.

Surface concentrations, at the global scale, from the simulations show different results. With  $3.71 \times 10^{-10} \text{ kg m}^{-3}$  in the REF simulation, sulfate is lower than in the CARNALTI simulation, with  $3.99 \times 10^{-10} \text{ kg m}^{-3}$  (+8%). However, concerning  $\text{SO}_2$  surface concentrations, with  $1.08 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-3}$ , there is more  $\text{SO}_2$  in the REF than in the CARNALTI simulation, with only  $1.02 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-3}$ . Even if there are more volcanic  $\text{SO}_2$  emissions in the CARNALTI run, by injecting it in altitude, sulfur dioxide remains in the atmosphere longer and reaches the surface less. But, in the CARN simulation results, where the volcanic emissions are injected at the model surface, we notice higher concentrations of  $\text{SO}_2$  at the surface ( $1.14 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-3}$ ). The mean sulfate aerosol concentrations in the CARN simulation are  $3.85 \times 10^{-10} \text{ kg m}^{-3}$ . This is 4 % higher than in the REF simulation (as seen before) but also almost 4 % lower than in the CARNALTI simulation. Indeed, compared to REF, with more volcanic emissions, there is more formation of sulfate (such as in the CARNALTI run). However, due to being emitted at the surface, sulfate aerosols are rapidly removed by deposition in CARN compared to CARNALTI. Figure 7 shows this difference in the transport of sulfate aerosols. In the CARNALTI simulation, we can clearly see the volcanic plumes spreading further from the volcanoes, almost 150 to 200 km away.

By looking at the local scale, the differences between CARNALTI and REF can be very large. For example, in zone 1, the  $\text{SO}_2$  tropospheric column is 3 times larger in CARNALTI (from  $1.07 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$  in REF to  $3.31 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$ ), 2 times larger for the aerosol sulfate total column (from  $3.80 \times 10^{-6}$  to  $8.30 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2}$ ) and almost twice as large for sulfate at the surface ( $4.59 \times 10^{-10}$  to  $7.95 \times 10^{-10} \text{ kg m}^{-3}$ ). In zone 2, changes are also more



**Figure 6.** Maps of the 2013 annual MNMB of the REF and CARNALTI simulations against MODIS observations at the specific zones.

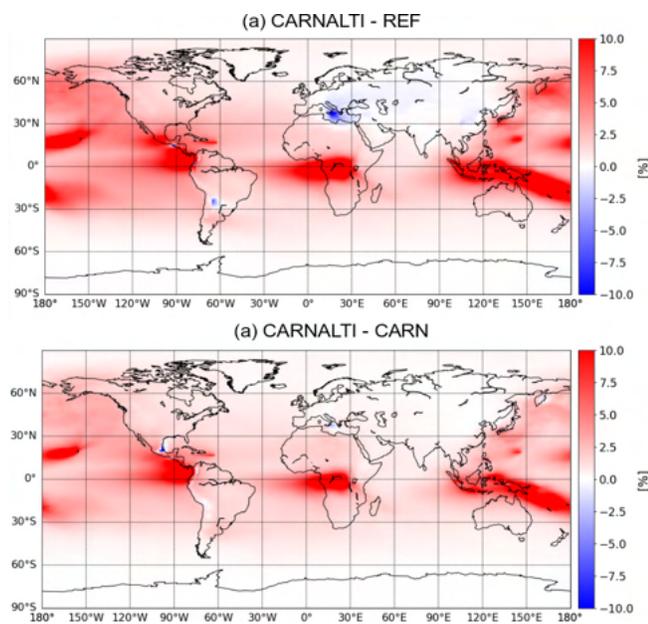
**Table 4.** Global and local (zones 1, 2 and 3) 2013 annual mean concentrations in the REF, CARN and CARNALTI simulations. Gases are in moles and aerosols in kilograms.

		Mean tropospheric column			Mean surface concentration		
		SO <sub>2</sub> (mol m <sup>-2</sup> )	Sulfate (kg m <sup>-2</sup> )	PM <sub>2.5</sub> (kg m <sup>-2</sup> )	SO <sub>2</sub> (mol m <sup>-3</sup> )	Sulfate (kg m <sup>-3</sup> )	PM <sub>2.5</sub> (kg m <sup>-3</sup> )
Global	REF	$1.49 \times 10^{-5}$	$2.78 \times 10^{-6}$	$5.73 \times 10^{-5}$	$1.08 \times 10^{-8}$	$3.71 \times 10^{-10}$	$1.25 \times 10^{-8}$
	CARN	$1.57 \times 10^{-5}$	$2.96 \times 10^{-6}$	$5.75 \times 10^{-5}$	$1.14 \times 10^{-8}$	$3.85 \times 10^{-10}$	$1.25 \times 10^{-8}$
	CARNALTI	$1.68 \times 10^{-5}$	$3.42 \times 10^{-6}$	$5.79 \times 10^{-5}$	$1.02 \times 10^{-8}$	$3.99 \times 10^{-10}$	$1.25 \times 10^{-8}$
Zone 1	REF	$1.07 \times 10^{-5}$	$3.80 \times 10^{-6}$	$5.71 \times 10^{-5}$	$5.75 \times 10^{-9}$	$4.59 \times 10^{-10}$	$6.25 \times 10^{-9}$
	CARN	$1.98 \times 10^{-5}$	$5.48 \times 10^{-6}$	$5.92 \times 10^{-5}$	$1.01 \times 10^{-8}$	$5.81 \times 10^{-10}$	$6.41 \times 10^{-9}$
	CARNALTI	$3.31 \times 10^{-5}$	$8.30 \times 10^{-6}$	$6.27 \times 10^{-5}$	$5.87 \times 10^{-9}$	$7.95 \times 10^{-10}$	$6.69 \times 10^{-9}$
Zone 2	REF	$1.40 \times 10^{-5}$	$3.63 \times 10^{-6}$	$1.12 \times 10^{-4}$	$1.44 \times 10^{-8}$	$3.82 \times 10^{-10}$	$2.57 \times 10^{-8}$
	CARN	$1.51 \times 10^{-5}$	$4.11 \times 10^{-6}$	$1.12 \times 10^{-4}$	$1.43 \times 10^{-8}$	$4.06 \times 10^{-10}$	$2.57 \times 10^{-8}$
	CARNALTI	$2.48 \times 10^{-5}$	$5.55 \times 10^{-6}$	$1.14 \times 10^{-4}$	$7.00 \times 10^{-9}$	$4.70 \times 10^{-10}$	$2.57 \times 10^{-8}$
Zone 3	REF	$7.90 \times 10^{-5}$	$6.24 \times 10^{-6}$	$2.39 \times 10^{-4}$	$5.89 \times 10^{-8}$	$1.37 \times 10^{-9}$	$4.42 \times 10^{-8}$
	CARN	$5.39 \times 10^{-5}$	$5.57 \times 10^{-6}$	$2.38 \times 10^{-4}$	$4.04 \times 10^{-8}$	$1.00 \times 10^{-9}$	$4.39 \times 10^{-8}$
	CARNALTI	$5.36 \times 10^{-5}$	$5.86 \times 10^{-6}$	$2.39 \times 10^{-4}$	$3.05 \times 10^{-8}$	$8.13 \times 10^{-10}$	$4.37 \times 10^{-8}$

important compared to the global scale, with 77 % more concentration of SO<sub>2</sub> and 53 % higher concentration of sulfate in the atmosphere and 23 % more sulfate at the surface. In zone 3, there is less impact because it is a more polluted area.

The difference between CARN and CARNALTI SO<sub>2</sub> and aerosol sulfate tropospheric columns are not as important as between REF and CARNALTI. Sulfur species concentrations are highest in CARNALTI compared to CARN, with

the exception of SO<sub>2</sub> in zone 3. In this highly polluted area, anthropogenic emissions are dominant. The volcanic SO<sub>2</sub> emitted is then more likely to compete with SO<sub>2</sub> from other sources, leading to an increase in its lifetime. At the surface, as expected, the SO<sub>2</sub> concentration is much higher in all zones in the CARN simulation compared to CARNALTI (e.g., 51 % smaller in zone 2 in CARNALTI compared to CARN). However, for sulfate aerosols, the surface concentra-



**Figure 7.** The 2013 annual mean sulfate tropospheric column relative difference between the (a) CARNALTI and REF simulations and the (b) CARNALTI and CARN simulations (in percent).

tions are higher in the CARNALTI run compared to CARN in zones 1 and 2. With volcanic emissions injected into the upper levels of the model, the lifetime of  $\text{SO}_2$  increases and more sulfate aerosols are formed (as we can see in the tropospheric column), more sulfate is found near the surface.

Concerning particulate matter, the impact of Carn et al. (2016, 2017) at the global scale does not present significant changes (in both the tropospheric column and at the surface) because  $\text{PM}_{2.5}$  is not composed only of sulfate aerosols but is the sum of all the atmospheric aerosols with a diameter less than  $2.5\ \mu\text{m}$ . However, we found larger changes locally; e.g., 10 % higher  $\text{PM}_{2.5}$  tropospheric column concentration in CARNALTI, with  $6.27 \times 10^{-5}\ \text{kg m}^{-2}$ , compared to REF, with  $5.71 \times 10^{-5}\ \text{kg m}^{-2}$ , in zone 1. As expected, for zone 3, all chemical species concentrations are smaller in CARNALTI compared to the REF simulation, especially at the surface.

## 7 MOCAGE sulfur budget

In this section, we calculate the MOCAGE sulfur budget and analyze the impact of the new volcanic  $\text{SO}_2$  emissions on the tropospheric species distribution with the CARNALTI run. In order to isolate the contribution of volcanic emission from the other species concentration, we look at the difference between CARNALTI and NOVOLC simulations. The relative contribution of volcanic  $\text{SO}_2$  emissions to the species budget is defined by the quantity of species in the CARNALTI simulation subtracted from the quantity of species in the

NOVOLC simulation, with respect to the total quantity of species in the CARNALTI simulation, in the following:

$$\text{Contribution } X = 100 \times \frac{X_{\text{CARNALTI}} - X_{\text{NOVOLC}}}{X_{\text{CARNALTI}}}, \quad (5)$$

with  $X_{\text{CARNALTI}}$  and  $X_{\text{NOVOLC}}$  being the annual mean concentration of the parameter  $X$  in CARNALTI and NOVOLC simulations, respectively.

Hereafter, the parameters from NOVOLC simulation will be named non-volcanic parameters. On the contrary, volcanic parameters correspond to the parameters of the CARNALTI simulation minus the quantity in the NOVOLC simulation. The CARNALTI simulation represents the total (volcanic + non-volcanic) concentration of the parameters.

### 7.1 Global budgets

The global sulfur budget simulated in CARNALTI is shown in Table 5. Annually and globally averaged  $\text{SO}_2$  emissions,  $\text{SO}_2$  and sulfate aerosols burdens, as well as sulfur wet and dry depositions, are used to calculate the sulfur budget.

Volcanic emissions are  $11.8\ \text{Tg yr}^{-1}$ . This estimation remains in the range of previous studies which estimated volcanic emissions to be between 7 and 14 Tg (Berresheim and Jaeschke, 1983; Chin and Jacob, 1996; Graf et al., 1997; Sheng et al., 2015, updated in Feinberg et al., 2019). However, due to lower anthropogenic emissions compared to those studies because of the recent year chosen (2013), the 15 % contribution from volcanic emissions to the total sulfur emissions in CARNALTI is higher.

The global  $\text{SO}_2$  burden is 0.30 Tg, similar to other studies whose values range from 0.2 to 0.52 Tg (Pham et al., 1995; Chin and Jacob, 1996; Feichter et al., 1996; Graf et al., 1997; Stevenson et al., 2003; Feinberg et al., 2019). In our simulation, 34.69 Tg S are directly removed by the dry and wet deposition of sulfur dioxide, representing a percentage of almost 43 %. Thus, the transformation rate of  $\text{SO}_2$  to sulfate is about 57 %, which is consistent with the studies reported above (from 50 % to 66 %).

The global vertical sulfate column is 0.70 Tg S, comparable with other studies, i.e., 0.53 Tg S in Chin and Jacob (1996), 0.78 Tg S in Graf et al. (1997), 0.81 Tg S in Stevenson et al. (2003) and 0.64 Tg S in Feinberg et al. (2019).

These results confirm the nonlinear contribution of the different  $\text{SO}_2$  sources emissions to the sulfate burden. Indeed, volcanic sources represent almost 15 % of the total  $\text{SO}_2$  emitted into the atmosphere, but they contribute 25 % to the sulfate burden. The transformation of  $\text{SO}_2$  into sulfate from the other sources is not as efficient. We can note a higher efficiency for the volcanic sources, at around 1.75, compared to the other sources, at 0.87.

The total sulfur deposition is around 82 Tg S, including 35 Tg S of  $\text{SO}_2$ , a little less than the total sulfur deposition in Feinberg et al. (2019) of 94 Tg S, and also including 22 Tg S of  $\text{SO}_2$ . The difference comes from the aerosol deposition

**Table 5.** The 2013 annual global mean SO<sub>2</sub> emissions, sulfur budget and deposition quantities (in teragrams). The contribution of sulfur species due to volcanic emissions or other emission sources are presented (in percent). The efficiency is the ratio between the contribution of the sulfate burden and the contribution of the total sulfur emission attributed to a specific source. In other words, it is the fractional contribution from anthropogenic and volcanic sources to the sulfate burden. Note: sedim – sedimentation.

	Sulfur emission	SO <sub>2</sub> burden	Sulfate burden	Sulfur deposition			Efficiency
				Wet	Dry	Sedim	
Total (Tg)	81.41	0.30	0.70	43.90	29.34	8.36	–
Source contributions to the total budget (%)							
Volcanoes	14.5	17.4	25.4	33.0	4.8	23.7	1.75
Other	85.5	82.6	74.6	65.0	95.2	76.3	0.87

which depends on the deposition scheme and the meteorological fields, which can vary depending on the considered time period. In our study, the sulfur deposition is mainly wet deposition. Precisely, the partitions of each deposition flux are 55 % for wet deposition, 35 % for dry deposition and 10 % from sedimentation. But sulfur deposition due to volcanic emissions is weaker than for the other sources, i.e., 35 % for wet deposition, 24 % for sulfate aerosol sedimentation and only 5 % for dry deposition. Due to the higher altitude of injection, the atmospheric residence time for volcanic sulfur species is longer, and the deposition rate is lower, especially for the dry deposition. Even though there is a lower contribution, we still note the strong contribution of volcanoes to wet deposition and sedimentation, which is much greater than the contribution to the emissions.

## 7.2 Vertical distribution

Figure 8 shows the global and annually averaged vertical profiles for sulfur dioxide and sulfate concentrations for 2013. Anthropogenic and volcanic sources are separated to highlight the main differences between them.

Non-volcanic SO<sub>2</sub> dominates the entire vertical column, with a maximum at the surface linked to anthropogenic emissions emitted at the model surface. On the contrary, the vertical distribution from volcanic SO<sub>2</sub> shows variations. There is no contribution below 950 hPa, but there are three maxima above, i.e., one at 850 hPa (about 1500 m), due mostly to passive degassing, another around 680 hPa (about 3300 m), due to passive degassing from high-altitude volcanoes and eruptions, and the last one around 450 hPa (about 6000 m), due to high-altitude eruptions. It is noteworthy that, even with few eruptive events during the year 2013, the volcanic SO<sub>2</sub> vertical distribution is affected by them.

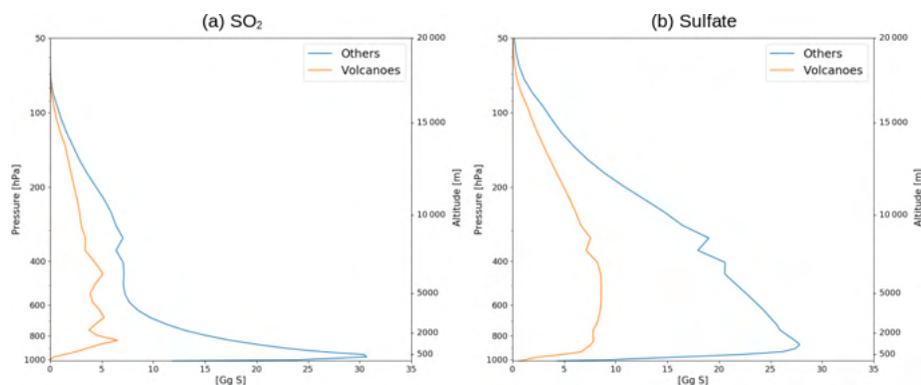
Concerning sulfate aerosols, volcanic emissions are also not dominant over the entire vertical column. Non-volcanic sulfate aerosol have the highest values, around 950 hPa, near the surface. For volcanic sulfate, the maximum is between 850 and 450 hPa but 4 times smaller than for other sources and without any specific peak associated to passive degassing

or eruptive emissions. These results are different from Graf et al. (1997), which shows that the vertical distribution of volcanic sulfate aerosols is comparable to anthropogenic and biomass burning sulfate and is even dominant between 800 and 300 hPa (the altitude of volcanic emissions, mainly from eruption). This difference between our study and Graf et al. (1997) can be explained by the quantity of SO<sub>2</sub> emitted by eruptions. In 2013, only a few eruptive events occurred, while almost 30 % of volcanic emissions in Graf et al. (1997) are eruptive. Therefore, with a greater volume of volcanic emissions injected at higher altitude in Graf et al. (1997), the potential to form sulfate aerosols is greater than in our study. This can explain the greater efficiency of 2.63 in the tropospheric sulfate burden in Graf et al. (1997) compared to 1.75 in our study.

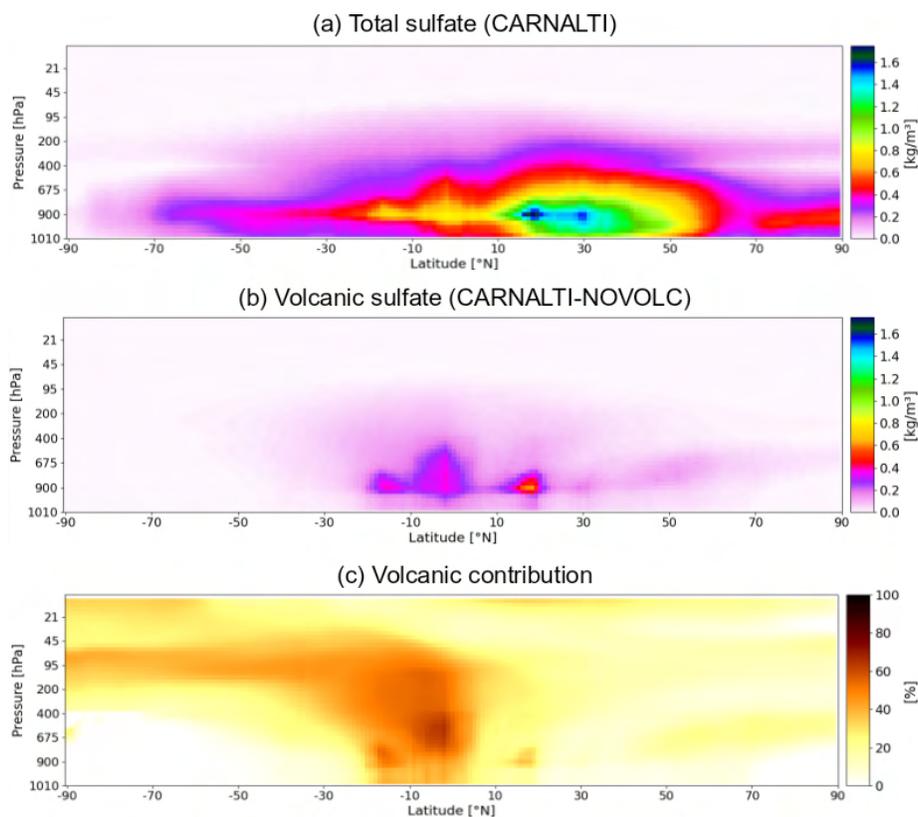
Figure 9a represents the annual zonal mean sulfate concentration. Most of the sulfate aerosols reside in the Northern Hemisphere (between 15 and 30° N) due to anthropogenic influence, and the highest values are around 800 hPa. The sulfate concentrations due to volcanic emissions (Fig. 9b) are located at higher altitudes. On both sides of the Equator, volcanic sulfate is found between 900 and 650 hPa. Over the tropical region, the volcanoes' contribution to the sulfate aerosol concentrations is larger, with a maximum of 50 %–60 % around 650 hPa (see Fig. 9c). We also notice that sulfate aerosols are transported by the general atmospheric circulation, up to the UTLS (upper troposphere lower stratosphere) and even into the stratosphere and from the Equator to the poles, especially in the Southern Hemisphere where there are more volcanoes.

## 7.3 Regional distributions

The volcanic contribution to the global surface SO<sub>2</sub> concentrations is relatively low, around 2 %, but it is much higher close to the source points (see the top of Fig. 10 for SO<sub>2</sub>). This is mainly due to the high altitude of emissions from volcanoes. Similarly, Fig. 10 (bottom for sulfate aerosol) shows a greater influence of volcanic emissions on the sulfate aerosol concentration at the surface, which is almost



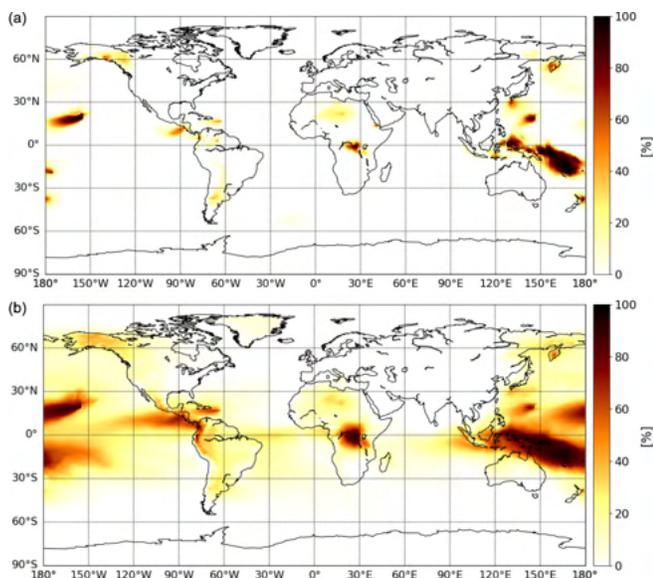
**Figure 8.** The 2013 annual global mean vertical profile for (a)  $\text{SO}_2$  and (b) sulfate aerosols from volcanic and other sources.



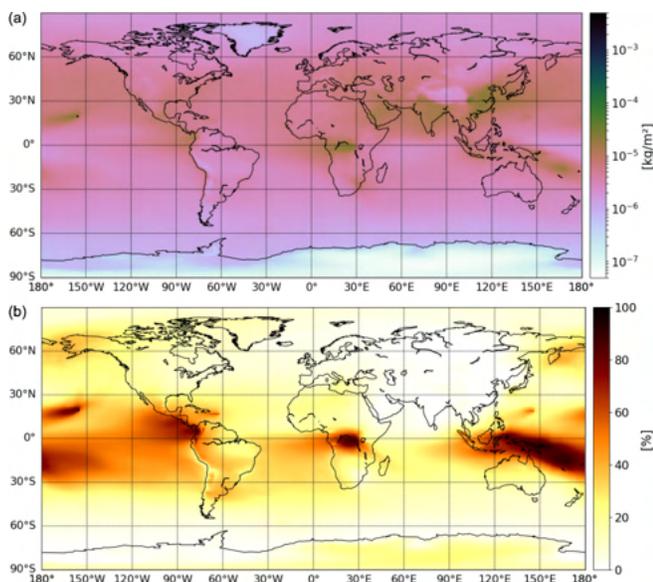
**Figure 9.** The 2013 annual zonal mean (a) total sulfate concentration (in kilograms per cubic meter, hereafter  $\text{kg m}^{-3}$ ), (b) volcanic sulfate concentration (in  $\text{kg m}^{-3}$ ) and (c) volcanic sulfate contribution (in percent).

larger than other sources in the vicinity of volcanoes. Globally, the mean contribution is of 10%, but with a rather low, almost zero, contribution over continental areas in the Northern Hemisphere. Considering that, within the boundary layer, anthropogenic  $\text{SO}_2$  emissions are dominant, the sulfate aerosols formed in this environment come largely from anthropogenic rather than from other sources. However, in areas with small anthropogenic sources (Indonesia, Hawaii and central Africa), the volcanic contribution is large.

For the total column, volcanic emissions contribute a great to the sulfur species burden, i.e., 12% to  $\text{SO}_2$  and 19% to sulfate aerosols. In Fig. 11, we can see that the highest sulfate burden is located over polluted areas (eastern North America, Europe, the Middle East, India and China) and near some volcanoes and particularly over oceanic volcanoes. By looking at the volcanic contribution, we note that the sulfate aerosols due to volcanic emissions are mainly distributed over the oceanic environment in the tropics (also correspond-



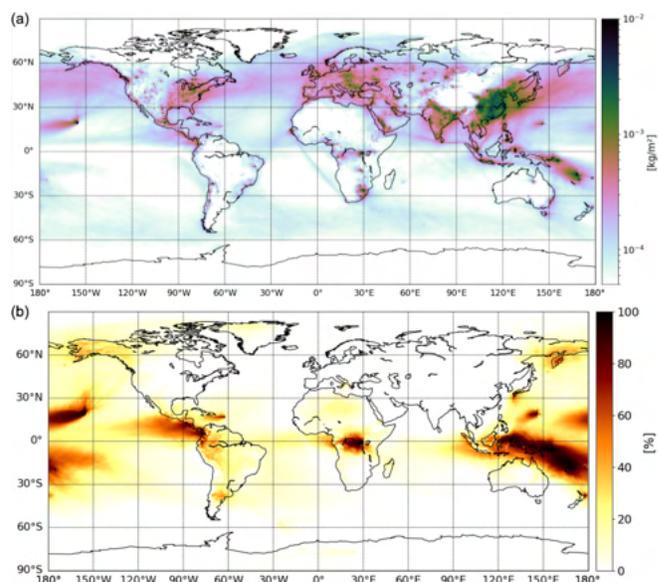
**Figure 10.** The 2013 annual mean (a) SO<sub>2</sub> and (b) sulfate surface contribution due to volcanic emission (in percent).



**Figure 11.** (a) The 2013 annual mean sulfate tropospheric column from CARNALI (in kilograms per square meter) and (b) its contribution due to volcanic emissions (in percent).

ing to volcanoes of lower altitudes). The highest contribution, 85 %, is found over Indonesia.

The annual global depositions of sulfur species due to volcanic emissions are 23 %, 11 % and 10 % for wet deposition, dry deposition and sedimentation, respectively. Figure 12 represents the total sulfur deposition at the global scale and shows higher deposition fluxes over anthropogenic polluted areas, where volcanic contribution is low (see Fig. 12b). The only exception, where there are a high deposition flux and a



**Figure 12.** (a) The 2013 annual mean sulfur deposition from CARNALI (in kilograms per square meter) and (b) its contribution due to volcanic emissions (in percent).

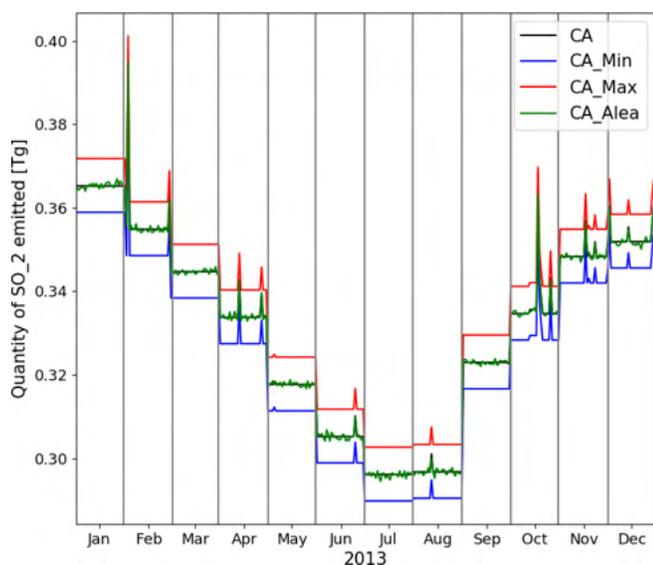
high volcanic contribution, is Indonesia. Details on the proportion of each type of deposition (wet, dry and sedimentation) are shown in Fig. S5, where we notice a weak influence of sedimentation, consistent with Table 5, compared to wet and dry depositions.

## 8 Sensitivity analysis on passive volcanic sources

Carn et al. (2017) provide for passive degassing not only for the annual SO<sub>2</sub> volcanic emissions ( $E_{V,Y}$ , where V is the volcano and Y is the year) but for also the associated annual emission uncertainties ( $U_{V,Y}$ ) for each volcanic source. Thus, in this section, we aim at using this information to check the variability induced in the MOCAGE sulfur budget and to analyze how it affects our conclusions from the previous section.

### 8.1 Description of the supplementary simulations

In total, three additional simulations are conducted to analyze the sensitivity of the MOCAGE model to the uncertainty of volcanic passive emissions. The first one, named CA\_MIN, takes into account, for each volcano, the lowest estimation of SO<sub>2</sub> emissions. In other words, for each volcano, we remove the annual emission uncertainty to the annual mean emission as follows:  $E_{V,Y} = \overline{E_{V,Y}} - U_{V,Y}$ . In contrast, the second simulation, named CA\_MAX, takes into account the highest estimation of SO<sub>2</sub> emission; we add the annual emission uncertainty to the annual mean emission as follows:  $E_{V,Y} = \overline{E_{V,Y}} + U_{V,Y}$ . Thus, both CA\_MIN and CA\_MAX experiments do not have daily variations due to



**Figure 13.** Temporal evolution of 2013  $\text{SO}_2$  emissions, corresponding to CA (black), CA\_MIN (blue), CA\_MAX (red) and CA\_RAND (green) simulations.

passive degassing but only due to eruptions. For the last one, named CA\_RAND, emissions are randomly determined on a daily basis within the annual emission uncertainty interval,  $[\overline{E_{V,Y}} - U_{V,Y}, \overline{E_{V,Y}} + U_{V,Y}]$ , following a continuous uniform distribution. Thus, daily variations are not only due to eruptions but also to passive degassing, as expected in reality. The reference simulation used, CARNALTI, is called CA from now on.

Figure 13 presents the 2013 temporal evolution of  $\text{SO}_2$  total emission for each simulation. As in Fig. 1, we note the annual variation due to anthropogenic emissions, representing a common basis of around  $70 \text{ Tg S yr}^{-1}$  for all simulations, as well as the daily variation due to eruptions, which is shown by the large peaks and representing a value of  $0.10 \text{ Tg S}$  in 2013. Therefore, the differences are only due to passive degassing  $\text{SO}_2$  emissions. In the CA simulation, the annual total passive degassing emission is  $11.74 \text{ Tg S}$ . In the CA\_MIN, CA\_MAX and CA\_RAND experiments, it is  $10.60$ ,  $12.95$  and  $11.75 \text{ Tg S}$ , respectively. Thus, there is a relative difference of  $10.6\%$  with respect to the annual mean volcanic emissions for CA\_MIN simulation but a difference of  $1.4\%$  when considering all sulfur emissions. Similarly, volcanic emissions in CA\_MAX and CA\_RAND simulations are  $9.3\%$  and  $0.1\%$  higher than in CA, which represents a difference of  $1.5\%$  and  $< 0.01\%$ , respectively, with respect to the total sulfur emissions.

We expect a greater sensitivity to the annual emission uncertainty at volcanoes where the proportion of the annual uncertainty with respect to the annual mean emission is close to  $100\%$ . Figure 14 represents the percentage of uncertainty on the annual measurement of volcanic emission per volcano in Carn et al. (2017). The darker and bigger the circle is,

the more important is the uncertainty compared to the mean emission.

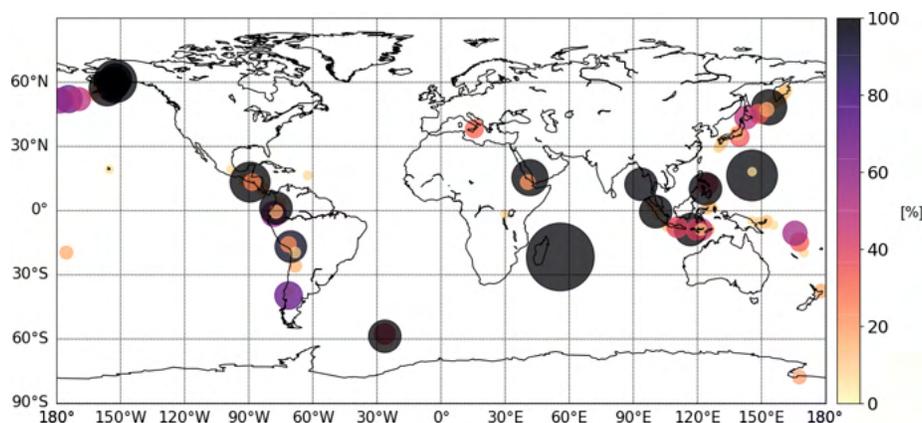
## 8.2 Sensitivity study on the global budget in MOCAGE

As in Table 5 for CA, Table 6 presents the annual mean global sulfur budget for the CA\_MIN, CA\_MAX and CA\_RAND simulations. Even if the total sulfur species burdens are similar in all simulations, with the  $\text{SO}_2$  burden around  $30 \text{ Tg S}$  and the sulfate burden between  $0.69$ – $0.72 \text{ Tg S}$ , the contribution of the volcanic emissions to the total budget varies. In the CA experiment, the volcanic contribution to the sulfate aerosol burden is  $25.40\%$ , but it ranges from  $23.73\%$  in the CA\_MIN experiment to  $27.15\%$  in the CA\_MAX experiment. This implies a variation in the efficiency of the model MOCAGE in producing sulfate aerosols from volcanic  $\text{SO}_2$  emissions. The greatest efficiency score is  $1.78$  for the CA\_MIN simulation, meaning that smaller amounts of  $\text{SO}_2$  emitted can form sulfate more efficiently. This illustrates the nonlinear relationship between the volcanic  $\text{SO}_2$  emission and the sulfur budget.

Figure 15 illustrates the spatial difference in volcanic  $\text{SO}_2$  contribution between CA and CA\_MIN, CA\_MAX and CA\_RAND. The differences with CA\_MIN or CA\_MAX (Fig. 15a and b) are similar but of the opposite sign. As expected, differences are located in the vicinity of volcanic point sources but especially near volcanoes with a high  $U_{V,Y}/\overline{E_{V,Y}}$  ratio (see Fig. 14).

The contribution of volcanic  $\text{SO}_2$  to the  $\text{SO}_2$  burden is larger (less important, respectively) in the CA\_MAX simulation, with  $19.19\%$  (the CA\_MIN simulation, respectively, with  $15.69\%$ ), than in the CA simulation, with  $17.40\%$ . The difference between CA and CA\_RAND is weaker. Daily variations in  $\text{SO}_2$  emissions of volcanoes (CA\_RAND) do not significantly change the annual mean contribution of the volcanic  $\text{SO}_2$  tropospheric column. The same conclusions are shown in Fig. S6 for the sulfate tropospheric column.

The differences between the simulations are mostly in the deposition fluxes. Regardless of the sensitivity simulation, the dry sulfur deposition is higher than in the CA simulation. The sulfur wet deposition is  $43.90 \text{ Tg}$  in the CA simulation but  $43.92$ ,  $44.65$  and  $45.41 \text{ Tg}$  in the CA\_MIN, CA\_ALEA and CA\_MAX simulations, respectively. It represents a contribution of  $33.00\%$  for CA and  $33.03\%$ ,  $34.13\%$  and  $35.25\%$  for CA\_MIN, CA\_MAX and CA\_RAND, respectively. On the contrary, regardless of the sensitivity simulation, the sulfur dry deposition is lower than in the CA simulation. In the CA simulation, the dry deposition is  $29.34 \text{ Tg}$  (representing a volcanic contribution of  $4.80\%$ ), but the dry deposition is  $29.34$  ( $4.80\%$ ),  $29.17$  ( $4.27\%$ ) and  $29.02 \text{ Tg}$  ( $3.78\%$ ) in CA\_MAX, CA\_ALEA and CA\_MIN simulations, respectively. Sedimentation (only due to aerosols) behaves in the expected way; the more volcanic emissions there are, the more sulfur is deposited by sedimentation. The variations in deposition are, thus, due to variations in the depo-



**Figure 14.** Map of  $U_{V,Y}/E_{V,Y}$  ratio of  $\text{SO}_2$  emissions (in percent) in Carn et al. (2017). The size of the circles is proportional to the value of the ratio, which is also represented by the color.

**Table 6.** As in Table 5 but for CA\_MIN, CA\_MAX and CA\_RAND simulations.

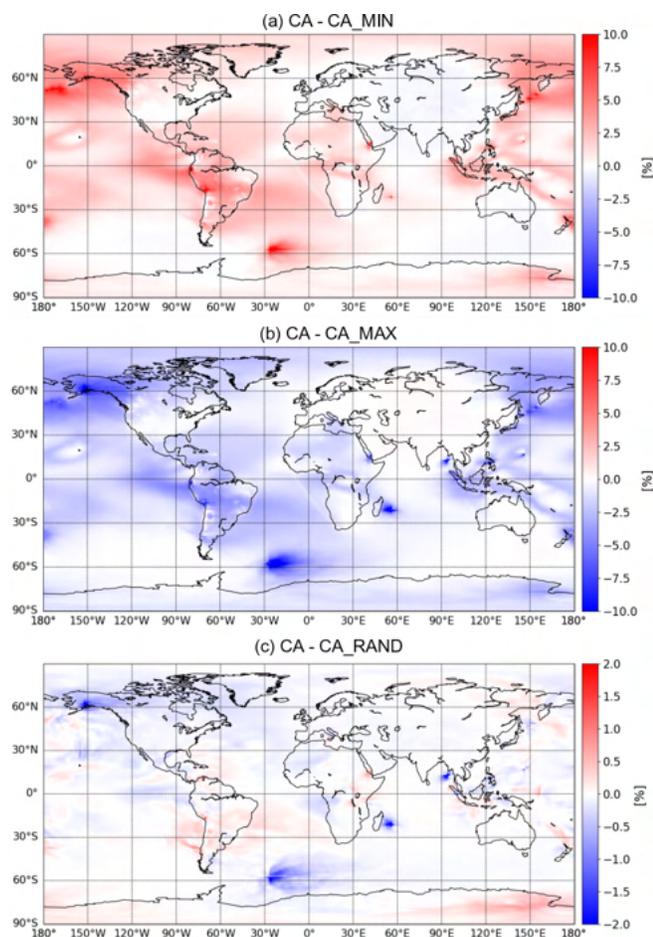
		Sulfur emission	$\text{SO}_2$ burden	Sulfate burden	Sulfur deposition			Efficiency
					Wet	Dry	Sedim	
CA_MIN	Total	80.27	0.30	0.69	43.92	29.02	8.19	–
	Source contributions to the total budget (%)							
	Volcanoes	13.33	15.69	23.73	33.03	3.78	22.10	1.78
	Other	86.67	84.31	76.27	66.97	96.22	77.90	0.88
CA_MAX	Total	82.62	0.31	0.72	45.41	29.34	8.53	–
	Source contributions to the total budget (%)							
	Volcanoes	15.80	19.19	27.15	35.23	4.80	25.19	1.72
	Other	84.20	80.81	72.85	64.77	95.20	74.81	0.87
CA_RAND	Total	81.42	0.30	0.70	44.65	29.17	8.36	–
	Source contributions to the total budget (%)							
	Volcanoes	14.55	17.42	25.45	34.13	4.27	23.64	1.75
	Other	85.45	82.58	74.55	65.87	95.73	76.36	0.87

sition of sulfur gases and, more particularly, of  $\text{SO}_2$ . To conclude, sulfur deposition does not react linearly to both the quantities of volcanic  $\text{SO}_2$  emitted (with respect to CA\_MIN and CA\_MAX simulations) or to the temporal variability in these emissions (with respect to CA\_RAND).

Finally, in the CA\_MAX experiment, with the highest estimation of volcanic emissions, we find, as expected, a higher sulfur burden and higher sulfur deposition quantities. However, the CA\_MIN simulation assumes the lowest estimate of volcanic  $\text{SO}_2$  emissions and gives only a slightly lower total sulfur deposition (81.13 compared to 81.60 Tg S in CA) but with a different partition. Even when applying a daily variation, with nearly the same total annual quantity of volcanic  $\text{SO}_2$  emitted (the CA\_RAND simulation), we notice slight changes in the MOCAGE sulfur budget.

## 9 Conclusions

In this paper, the aim was to study the contribution of volcanic sulfur emissions on the tropospheric composition and on sulfur species surface concentration and deposition at the global scale. Previously, the volcanic emissions inventory implemented in MOCAGE was from Andres and Kasgnoc (1998), but it has become obsolete. Therefore, a new volcanic  $\text{SO}_2$  emission inventory, based on Carn et al. (2016, 2017), is implemented in MOCAGE. Thanks to satellite technologies, used to compile this inventory, it includes more volcanoes and gathers both eruptive emissions and passive degassing at a fine time resolution compared to previous inventories. Eruptions are provided as daily total amounts and passive degassing as annual averages with associated annual uncertainties. The inventory also provides information on the plume



**Figure 15.** The 2013 annual mean difference in  $\text{SO}_2$  tropospheric column volcanic contribution between CA and (a) CA\_MIN, (b) CA\_MAX and (c) CA\_RAND simulations (in percent).

altitudes. A configuration to inject volcanic emission with an umbrella vertical profile was implemented in the model.

The choice was made to consider the year 2013, when quantities of volcanic  $\text{SO}_2$  from eruptions are the lowest in the new inventory and negligible in the yearly average. Thereby, the study is focused on passive degassing emissions. A total of two simulations are used to assess the new version of MOCAGE using the Carn et al. (2016, 2017) emissions (CARNALTI) and the associated emission heights with respect to the previous implementation based on Andres and Kasgnoc (1998, REF).

The comparison of the MOCAGE simulations against OMI  $\text{SO}_2$  total column and MODIS AOD shows that the statistical scores of the model were improved in the CARNALTI simulation compared to REF, especially at the local scale near the volcanoes. The global concentration of  $\text{SO}_2$  in the MOCAGE simulation is increased with the new inventory. This largely reduces the bias against OMI measurements and increases the correlation with the instrument. Compared to MODIS AOD, the underestimation in aerosol content in the

tropics is also reduced. Hence, constraining volcanic emission sources well in chemistry transport models (CTMs) is necessary in order to better represent the tropospheric composition. The comparison to the MODIS AOD provides a method for validating the model results that is independent of the OMI data, which we used for validation but was also used to help estimate the Carn et al. (2016, 2017) emissions.

We showed that considering more volcanoes (both passive degassing and eruptive types) and using a configuration to inject volcanic emissions aloft allows MOCAGE to increase the sulfur species concentrations in CARNALTI compared to REF. At the surface, sulfur species concentrations and depositions were also increased, especially in the vicinity of the volcanoes, affecting air quality in these areas.

Using this new volcanic emissions inventory, we calculated the model sulfur budget in the troposphere. It shows that, even if volcanic emissions represent only 15 % of the total sulfur emissions, the contribution of volcanic  $\text{SO}_2$  emissions to the sulfur tropospheric burden is nonlinear. Indeed, volcanic sulfate burden is around 25 %, pointing out that the volcanoes' contribution to the sulfur budget is greater than from other sources. Similarly, sulfur deposition due to volcanic emissions contributes unequally to the total sulfur deposition, depending on the nature of deposition; e.g., volcanic sulfate aerosols sedimentation represents the smallest proportion of the total volcanic sulfur deposition (about 11 %) but contributes significantly to the total sulfur sedimentation from all types of  $\text{SO}_2$  sources (about 24 %).

Moreover, the sensitivity study shows that by increasing, decreasing or including temporal variations in volcanic emission fluxes, the global sulfur budget changes nonlinearly. As an example, despite a reduction in the amount of volcanic  $\text{SO}_2$  emitted in CA\_MIN, the distribution in sulfur deposition varies, causing the decrease in wet deposition but the increase in dry deposition and sedimentation compared to CARNALTI.

These results show that the Carn et al. (2016, 2017) inventory brings an improvement in volcanic  $\text{SO}_2$  emissions at the global scale. However, there are still remaining uncertainties. Even if recent important progress was made in  $\text{SO}_2$  remote sensing, there are various uncertainties in  $\text{SO}_2$  retrievals from satellites of emission mass and height (for eruptions; e.g., vertical sensitivity of the instruments, limits of detection, assumptions in the retrieval algorithm, spatial coverage and data gaps due to clouds) and in the methods used to derive the volcanic emissions from these retrievals. With the constant improvements of space-borne instruments and of methods, more and more accurate volcanic  $\text{SO}_2$  inventories will be produced in the coming years. For example, the Tropospheric Monitoring Instrument (TROPOMI), with its high spatial resolution and higher-quality  $\text{SO}_2$  data set, could provide improved emission inventories (Theys et al., 2019; Fioletov et al., 2020) and could also be used to validate models in similar studies to this one but in a more recent year (2018 and later). Further gains could also be made by increasing the

temporal coverage of the satellite observations, which would enable more frequent updating of the emission inventories associated with transient volcanic eruptions. However, this would either require more satellites to be launched into the low Earth orbit or another geostationary satellite.

In this study, we focused on one particular year. By choosing the 2013 year, we mainly study the impact of passive degassing emissions. However, additional studies considering a year in which volcanic eruptions were larger and more frequent would be complementary; e.g., in 2014, 5.35 Tg of eruptive emissions are referenced, which is almost 30 times more than in 2013. It would be interesting to compare and analyze the specific impact of eruptive emissions on the tropospheric sulfur budget. However, the comparison of the tropospheric sulfur budget between different years cannot only be affected by the differences in volcanic sulfur emissions. Indeed, sulfur dioxide is a soluble species, and the meteorological parameters can also impact the tropospheric sulfur budget; e.g., differences in precipitation can lead to changes in the wet deposition fluxes. Thus, meteorological parameters should be taken into account when analyzing the interannual differences.

Finally, it could also be interesting to not only compare 2 years of the Carn et al. (2016, 2017) but to fully study the interannual variability in volcanic sulfur emissions over a longer period. Since the data are fully available over a decade (2005–2015), this type of study would be possible.

**Data availability.** The new volcanic SO<sub>2</sub> inventory implemented is available for eruptive emissions from the GES DISC archive (<https://doi.org/10.5067/MEASURES/SO2/DATA405>, Carn, 2021). Passive degassing emissions can be found in Carn et al. (2017, <https://doi.org/10.1038/srep44095>) and their accompanying supplementary material (<https://doi.org/10.1038/srep44095>). Concerning the data used for the validation, OMI SO<sub>2</sub> total column data can be found in the NASA database GES DISC (Li et al., 2020; <https://doi.org/10.5067/Aura/OMI/DATA2022>). The previous volcanic SO<sub>2</sub> inventory is available upon request from the corresponding author.

**Supplement.** The supplement related to this article is available online at: <https://doi.org/10.5194/acp-21-11379-2021-supplement>.

**Author contributions.** CL, JG and VM designed the study and the model experiments. Simulations were carried out by CL, with help from JG and MC. The paper was written by CL and reviewed, commented on and edited by VM, JG, NT, PDH and PS. All authors approved the article.

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

**Disclaimer.** Publisher's note: Copernicus Publications remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

**Acknowledgements.** We would like to acknowledge the MODIS mission team and scientists for the production of the data used in this study. The authors thank Météo-France for hosting Claire Lamotte's doctoral research at the Centre National de Recherches Météorologiques.

**Financial support.** The doctoral research contract of Claire Lamotte has been supported by the Université Paul Sabatier Toulouse III.

**Review statement.** This paper was edited by Jianzhong Ma and reviewed by two anonymous referees.

## References

- Aas, W., Mortier, A., Bowersox, V., Cherian, R., Faluvegi, G., Fagerli, H., Hand, J., Klimont, Z., Galy-Lacaux, C., Lehmann, C. M. B., Lund Myhre, C., Myhre, G., Oliví, D., Sato, K., Quaas, J., Rao, P. S. P., Schulz, M., Shindell, D., Skeie, R. B., Stein, A., Takemura, T., Tsyro, S., Vet, R., and Xu, X.: Global and regional trends of atmospheric sulfur, *Sci. Rep.*, 9, 953, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37304-0>, 2019.
- Adams, P. J., Seinfeld, J. H., Koch, D., Mickley, L., and Jacob, D.: General circulation model assessment of direct radiative forcing by the sulfate-nitrate-ammonium-water inorganic aerosol system, *J. Geophys. Res.*, 106, 1097–1111, <https://doi.org/10.1029/2000JD900512>, 2001.
- Andreae, M. O.: The Biogeochemical Cycling of Sulfur and Nitrogen in the Remote Atmosphere, *Mathematical and Physical Sciences C*, 159, chap. 1, 5–25, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1985.
- Andres, R. and Kasgnoc, A.: A time-averaged inventory of subaerial volcanic sulfur emissions, *J. Geophys. Res.*, 103, 25251–25261, <https://doi.org/10.1029/98JD02091>, 1998.
- Barré, J., Peuch, V.-H., Attié, J.-L., El Amraoui, L., Lahoz, W. A., Josse, B., Claeysman, M., and Nédélec, P.: Stratosphere-troposphere ozone exchange from high resolution MLS ozone analyses, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 6129–6144, <https://doi.org/10.5194/acp-12-6129-2012>, 2012.
- Bechtold, P., Bazile, E., Guichard, F., Mascart, P., and Richard, E.: A mass-flux convection scheme for regional and global models, *Q. J. Roy. Meteor. Soc.*, 127, 869–886, <https://doi.org/10.1002/qj.49712757309>, 2001.
- Berresheim, H. and Jaeschke, W.: The contribution of volcanoes to the global atmospheric sulfur budget, *J. Geophys. Res.*, 88, 3732–3740, 1983.
- Boichu, M., Chiapello, I., Brogniez, C., Péré, J.-C., Thieuleux, F., Torres, B., Blarel, L., Mortier, A., Podvin, T., Goloub, P., Söhne, N., Clarisse, L., Bauduin, S., Hendrick, F., Theys, N., Van Roozendael, M., and Tanré, D.: Current challenges in modelling far-range air pollution induced by the 2014–2015 Bárðarbunga

- fissure eruption (Iceland), *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 10831–10845, <https://doi.org/10.5194/acp-16-10831-2016>, 2016.
- Boichu, M., Favez, O., Riffault, V., Petit, J.-E., Zhang, Y., Brogniez, C., Sciare, J., Chiapello, I., Clarisse, L., Zhang, S., Pujol-Söhne, N., Tison, E., Delbarre, H., and Goloub, P.: Large-scale particulate air pollution and chemical fingerprint of volcanic sulfate aerosols from the 2014–2015 Holuhraun flood lava eruption of Bárðarbunga volcano (Iceland), *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 14253–14287, <https://doi.org/10.5194/acp-19-14253-2019>, 2019.
- Carboni, E., Grainger, R., Walker, J., Dudhia, A., and Siddans, R.: A new scheme for sulphur dioxide retrieval from IASI measurements: application to the Eyjafjallajökull eruption of April and May 2010, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 11417–11434, <https://doi.org/10.5194/acp-12-11417-2012>, 2012.
- Carn, S.: Multi-Satellite Volcanic Sulfur Dioxide L4 Long-Term Global Database V3, Goddard Earth Science Data and Information Services Center (GES DISC) [data set], Greenbelt, MD, USA, <https://doi.org/10.5067/MEASURES/SO2/DATA405>, 2021.
- Carn, S., Krotkov, N., Yang, K., and Krueger, A.: Measuring global volcanic degassing with the Ozone Monitoring Instrument (OMI), *Geol. Soc. Sp.*, 380, 229–257, <https://doi.org/10.1144/SP380.12>, 2013.
- Carn, S., Clarisse, L., and Prata, A.: Multi-decadal satellite measurement of global volcanic degassing, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 311, 99–134, <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2016.01.002>, 2016.
- Carn, S., Fioletov, V., McLinden, C., Li, C., and Krotkov, N.: A decade of global volcanic SO<sub>2</sub> emissions measured from space, *Sci. Rep.*, 7, 44095, <https://doi.org/10.1038/srep44095>, 2017.
- Castro, L. M., Pio, C. A., Harrison, R. M., and Smith, D. J. T.: Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations, *Atmos. Environ.*, 33, 2771–2781, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00331-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00331-8), 1999.
- Chestnut, L.: Human Health Benefits From Sulfate Reductions Under Title IV of the 1990 Clean Air Act Amendments, Final Report, Tech. Rep., US EPA, Office of Atmospheric Programs, Acid Rain Division, Washington DC, 1995.
- Chin, M. and Jacob, D.: Anthropogenic and natural contributions to tropospheric sulfate: A global model analysis, *J. Geophys. Res.*, 101, 18691–18699, <https://doi.org/10.1029/96JD01222>, 1996.
- Chin, M., Rood, R. B., Lin, S.-J., Müller, J.-F., and Thompson, A. M.: Atmospheric sulfur cycle simulated in the global model GOCART: Model description and global properties, *J. Geophys. Res.*, 105, 24671–24687, <https://doi.org/10.1029/2000JD900384>, 2000.
- Clarisse, L., Coheur, P.-F., Theys, N., Hurtmans, D., and Clerbaux, C.: The 2011 Nabro eruption, a SO<sub>2</sub> plume height analysis using IASI measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 3095–3111, <https://doi.org/10.5194/acp-14-3095-2014>, 2014.
- Colette, A., Favez, O., Meleux, F., Chiappini, L., Haefelin, M., Y., M., Malherbe, L., Papin, A., Bessagnet, B., Menut, L., Leoz, E., and Rouil, L.: Assessing in near real time the impact of April 2010 Eyjafjallajökull ash plume on air quality, *Atmos. Environ.*, 45, 1217–1221, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.09.064>, 2010.
- Courtier, P., Freydisier, C., Geleyn, J.-F., Rabier, F., and Rochas, M.: The ARPEGE project at Météo-France, in: ECMWF Workshop, Reading, England, 9–13 September 1991, Abstract no. 8798, 1991.
- Cussac, M., Maréchal, V., Thouret, V., Josse, B., and Sauvage, B.: The impact of biomass burning on upper tropospheric carbon monoxide: a study using MOCAGE global model and IAGOS airborne data, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 9393–9417, <https://doi.org/10.5194/acp-20-9393-2020>, 2020.
- Dai, T., Schutgens, N., Goto, D., Shi, G., and Nakajima, T.: Improvement of aerosol optical properties modeling over Eastern Asia with MODIS AOD assimilation in a global non-hydrostatic icosahedral aerosol transport model, *Environ. Pollut.*, 195, 319–329, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.06.021>, 2014.
- Descheemaeker, M., Plu, M., Maréchal, V., Claeys, M., Olivier, F., Aoun, Y., Blanc, P., Wald, L., Guth, J., Sič, B., Vi-dot, J., Piacentini, A., and Josse, B.: Monitoring aerosols over Europe: an assessment of the potential benefit of assimilating the VIS04 measurements from the future MTG/FCI geostationary imager, *Atmos. Meas. Tech.*, 12, 1251–1275, <https://doi.org/10.5194/amt-12-1251-2019>, 2019.
- Diehl, T., Heil, A., Chin, M., Pan, X., Streets, D., Schultz, M., and Kinne, S.: Anthropogenic, biomass burning, and volcanic emissions of black carbon, organic carbon, and SO<sub>2</sub> from 1980 to 2010 for hindcast model experiments, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12, 24895–24954, <https://doi.org/10.5194/acpd-12-24895-2012>, 2012.
- El Amraoui, L., Attié, J.-L., Semane, N., Claeys, M., Peuch, V.-H., Warner, J., Ricaud, P., Cammas, J.-P., Piacentini, A., Josse, B., Cariolle, D., Massart, S., and Bencherif, H.: Midlatitude stratosphere – troposphere exchange as diagnosed by MLS O<sub>3</sub> and MOPITT CO assimilated fields, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 2175–2194, <https://doi.org/10.5194/acp-10-2175-2010>, 2010.
- 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), *Geosci. Model Dev.*, 3, 43–67, <https://doi.org/10.5194/gmd-3-43-2010>, 2010.
- Feichter, J., Kjellström, E., Rodhe, H., Dentener, F., Lelieveld, J., and Roelofs, G.-J.: Simulation of the tropospheric sulfur cycle in a global climate model, *Atmos. Environ.*, 30, 1693–1707, [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00394-0](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00394-0), 1996.
- Feinberg, A., Sukhodolov, T., Luo, B.-P., Rozanov, E., Winkel, L. H. E., Peter, T., and Stenke, A.: Improved tropospheric and stratospheric sulfur cycle in the aerosol–chemistry–climate model SOCOL-AERv2, *Geosci. Model Dev.*, 12, 3863–3887, <https://doi.org/10.5194/gmd-12-3863-2019>, 2019.
- Fioletov, V. E., McLinden, C. A., Krotkov, N., Yang, K., Loyola, D. G., Valks, P., Theys, N., Van Roozendaal, M., Nowlan, C. R., Chance, K., Liu, X., Lee, C., and Martin, R. V.: Application of OMI, SCIAMACHY, and GOME-2 satellite SO<sub>2</sub> retrievals for detection of large emission sources, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 118, 11399–11418, <https://doi.org/10.1002/jgrd.50826>, 2013.
- Fioletov, V. E., McLinden, C. A., Krotkov, N., Li, C., Joiner, J., Theys, N., Carn, S., and Moran, M. D.: A global catalogue of large SO<sub>2</sub> sources and emissions derived from the Ozone Monitoring Instrument, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 11497–11519, <https://doi.org/10.5194/acp-16-11497-2016>, 2016.

- Fioletov, V., McLinden, C. A., Griffin, D., Theys, N., Loyola, D. G., Hedelt, P., Krotkov, N. A., and Li, C.: Anthropogenic and volcanic point source SO<sub>2</sub> emissions derived from TROPOMI on board Sentinel-5 Precursor: first results, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 5591–5607, <https://doi.org/10.5194/acp-20-5591-2020>, 2020.
- Fountoukis, C. and Nenes, A.: ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K<sup>+</sup>–Ca<sub>2</sub><sup>+</sup>–Mg<sub>2</sub><sup>+</sup>–NH<sub>4</sub><sup>+</sup>–Na<sup>+</sup>–SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>–NO<sub>3</sub><sup>-</sup>–Cl<sup>-</sup>–H<sub>2</sub>O aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4639–4659, <https://doi.org/10.5194/acp-7-4639-2007>, 2007.
- Freitas, S. R., Longo, K. M., Alonso, M. F., Pirre, M., Marecal, V., Grell, G., Stockler, R., Mello, R. F., and Sánchez Gácita, M.: PREP-CHEM-SRC – 1.0: a preprocessor of trace gas and aerosol emission fields for regional and global atmospheric chemistry models, *Geosci. Model Dev.*, 4, 419–433, <https://doi.org/10.5194/gmd-4-419-2011>, 2011.
- Gasso, S.: Satellite observations of the impact of weak volcanic activity on marine clouds, *J. Geophys. Res.*, 113, D14S19, <https://doi.org/10.1029/2007JD009106>, 2008.
- Ge, C., Wang, J., Carn, S., Yang, K., Ginoux, P., and Krotkov, N.: Satellite-based global volcanic SO<sub>2</sub> emissions and sulfate direct radiative forcing during 2005–2012, *J. Geophys. Res.*, 121, 1–19, <https://doi.org/10.1002/2015JD023134>, 2016.
- Gondwe, M., Krol, M., Gieskes, W., Klaasen, W., and de Baar, H.: The contribution of ocean-leaving DMS to the global atmospheric burdens of DMS, MSA, SO<sub>2</sub> and NSS SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, *Global Biogeochem. Cy.*, 17, 1056, <https://doi.org/10.1029/2002GB001937>, 2003a.
- Gondwe, M., Krol, M., Gieskes, W., Klaasen, W., and de Baar, H.: Correction to “The contribution of ocean-leaving DMS to the global atmospheric burdens of DMS, MSA, SO<sub>2</sub> and NSS SO<sub>4</sub><sup>-</sup>”, *Global Biogeochem. Cy.*, 17, 1106, <https://doi.org/10.1029/2003GB002153>, 2003b.
- Graf, H.-F., Feichter, J., and Langmann, B.: Volcanic sulfur emissions: Estimates of source strength and its contribution to the global sulfate distribution, *J. Geophys. Res.*, 102, 10727–10728, <https://doi.org/10.1029/96JD03265>, 1997.
- Graf, H.-F., Langmann, B., and Feichter, J.: The contribution of Earth degassing to the atmospheric sulfur budget, *Chem. Geol.*, 147, 131–145, [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00177-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00177-0), 1998.
- Gunson, J. R., Spall, S. A., Anderson, T. R., Jones, A., Totterdell, I. J., and Woodage, M. J.: Climate sensitivity to ocean dimethylsulphide emissions, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L07701, <https://doi.org/10.1029/2005GL024982>, 2006.
- Guth, J.: Modélisation des aérosols à l’aide du modèle de chimie-transport MOCAGE : application à la qualité de l’air dans le bassin méditerranéen, Ph.D. thesis, Université Toulouse III Paul Sabatier, Toulouse, 2015.
- Guth, J., Josse, B., Marécal, V., Joly, M., and Hamer, P.: First implementation of secondary inorganic aerosols in the MOCAGE version R2.15.0 chemistry transport model, *Geosci. Model Dev.*, 9, 137–160, <https://doi.org/10.5194/gmd-9-137-2016>, 2016.
- Guth, J., Marécal, V., Josse, B., Arteta, J., and Hamer, P.: Primary aerosol and secondary inorganic aerosol budget over the Mediterranean Basin during 2012 and 2013, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 4911–4934, <https://doi.org/10.5194/acp-18-4911-2018>, 2018.
- Halmer, M., Schmincke, H.-U., and Graf, H.-F.: The annual volcanic gas input into the atmosphere, in particular into the stratosphere: a global data set for the past 100 years, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 115, 511–528, [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(01\)00318-3](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(01)00318-3), 2002.
- He, H., Li, C., Loughner, C. P., Li, Z., Krotkov, N. A., Yang, K., Wang, L., Zheng, Y., Bao, X., Zhao, G., and Dickerson, R. R.: SO<sub>2</sub> over central China: Measurements, numerical simulations and the tropospheric sulfur budget, *J. Geophys. Res.*, 117, D00K37, <https://doi.org/10.1029/2011JD016473>, 2012.
- Josse, B., Simon, P., and Peuch, V.: Radon global simulations with the multiscale chemistry and transport model MOCAGE, *Tellus B*, 56, 339–356, <https://doi.org/10.3402/tellusb.v56i4.16448>, 2004.
- Kaiser, J. W., Heil, A., Andreae, M. O., Benedetti, A., Chubarova, N., Jones, L., Morcrette, J.-J., Razinger, M., Schultz, M. G., Suttie, M., and van der Werf, G. R.: Biomass burning emissions estimated with a global fire assimilation system based on observed fire radiative power, *Biogeosciences*, 9, 527–554, <https://doi.org/10.5194/bg-9-527-2012>, 2012.
- Kettle, A., Andreae, M. O., Amouroux, D., Andreae, T. W., Bates, T. S., Berresheim, H., Bingemer, H., Boniforti, R., Curran, M., DiTullio, G. R., Helas, G., Jones, G. B., Kiene, R. P., Leck, C., Lévassieur, M., Malin, G., Maspero, M., Matrai, P., McTaggart, A. R., Mihalopoulos, N., Nguyen, B. C., Novo, A., Putaud, J. P., Rapsomanikis, S., Roberts, G., Schebeske, G., Sharma, S., Simó, R., Staubes, R., Turner, S., and Uher, G.: A global database of sea surface dimethylsulfide (DMS) measurements and a procedure to predict sea surface DMS as a function of latitude, longitude, and month, *Global Biogeochem. Cy.*, 13, 399–444, <https://doi.org/10.1029/1999GB900004>, 1999.
- Koren, I., Remer, L. A., Kaufman, Y. J., Rudich, Y., and Martins, J. V.: On the twilight zone between clouds and aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L08805, <https://doi.org/10.1029/2007GL029253>, 2007.
- Kremser, S., Thomason, L. W., von Hobe, M., Hermann, M., Deshler, T., Timmreck, C., Toohey, M., Stenke, A., Schwarz, J. P., Weigel, R., Fueglistaler, S., Prata, F. J., Vernier, J.-P., Schlager, H., Barnes, J. E., Antuña-Marrero, J.-C., Fairlie, D., Palm, M., Mahieu, E., Notholt, J., Rex, M., Bingen, C., Vanhellefont, F., Bourassa, A., Plane, J. M. C., Klocke, D., Carn, S. A., Clarisse, L., Trickl, T., Neely, R., James, A. D., Rieger, L., Wilson, J. C., and Meland, B.: Stratospheric aerosol–Observations, processes, and impact on climate, *Rev. Geophys.*, 54, 278–335, <https://doi.org/10.1002/2015RG000511>, 2016.
- Krotkov, N. A., McLinden, C. A., Li, C., Lamsal, L. N., Celarier, E. A., Marchenko, S. V., Swartz, W. H., Bucseles, E. J., Joiner, J., Duncan, B. N., Boersma, K. F., Veefkind, J. P., Levelt, P. F., Fioletov, V. E., Dickerson, R. R., He, H., Lu, Z., and Streets, D. G.: Aura OMI observations of regional SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> pollution changes from 2005 to 2015, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 4605–4629, <https://doi.org/10.5194/acp-16-4605-2016>, 2016.
- Krueger, A., Walter, L., Bhartia, P., Schnetzler, C., Krotkov, N., Sprod, I., and Bluth, G.: Volcanic sulfur dioxide measurements from the total ozone mapping spectrometer instruments, *J. Geophys. Res.*, 100, 14057–14076, <https://doi.org/10.1029/95JD01222>, 1995.
- Köpke, P., Hess, M., Schult, I., and Shettle, E.: Global Aerosol Data Set, Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg, Germany, <http://hdl.handle.net/10068/256361> (last access: July 2018), 1997.

- Lacressonnière, G., Peuch, V.-H., Vautard, R., Arteta, J., Déqué, M., Joly, M., Josse, B., Marécal, V., and Saint-Martin, D.: European air quality in the 2030s and 2050s: Impacts of global and regional emission trends and of climate change, *Atmos. Environ.*, 92, 348–358, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.04.033>, 2014.
- Lacressonnière, G., Foret, G., Beekmann, M., Siour, G., Engardt, M., Gauss, M., Watson, L., Andersson, C., Colette, A., Josse, B., Marécal, V., Nyiri, A., and Vautard, R.: Impacts of regional climate change on air quality projections and associated uncertainties, *Climatic Change*, 136, 309–324, <https://doi.org/10.1007/s10584-016-1619-z>, 2016.
- Lacressonnière, G., Watson, L., Gauss, M., Engardt, M., Andersson, C., Beekmann, M., Colette, A., Foret, G., Josse, B., Marécal, V., Nyiri, A., Siour, G., Sobolowski, S., and Vautard, R.: Particulate matter air pollution in Europe in a +2 °C warming world, *Atmos. Environ.*, 154, 129–140, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.01.037>, 2017.
- Lamarque, J.-F., Bond, T. C., Eyring, V., Granier, C., Heil, A., Klimont, Z., Lee, D., Liousse, C., Mieville, A., Owen, B., Schultz, M. G., Shindell, D., Smith, S. J., Stehfest, E., Van Aardenne, J., Cooper, O. R., Kainuma, M., Mahowald, N., McConnell, J. R., Naik, V., Riahi, K., and van Vuuren, D. P.: Historical (1850–2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols: methodology and application, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7017–7039, <https://doi.org/10.5194/acp-10-7017-2010>, 2010.
- Lamarque, J.-F., Emmons, L. K., Hess, P. G., Kinnison, D. E., Tilmes, S., Vitt, F., Heald, C. L., Holland, E. A., Lauritzen, P. H., Neu, J., Orlando, J. J., Rasch, P. J., and Tyndall, G. K.: CAM-chem: description and evaluation of interactive atmospheric chemistry in the Community Earth System Model, *Geosci. Model Dev.*, 5, 369–411, <https://doi.org/10.5194/gmd-5-369-2012>, 2012.
- Lamarque, J.-F., Shindell, D. T., Josse, B., Young, P. J., Cionni, I., Eyring, V., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Collins, W. J., Doherty, R., Dalsoren, S., Faluvegi, G., Folberth, G., Ghan, S. J., Horowitz, L. W., Lee, Y. H., MacKenzie, I. A., Nagashima, T., Naik, V., Plummer, D., Righi, M., Rumbold, S. T., Schulz, M., Skeie, R. B., Stevenson, D. S., Strode, S., Sudo, K., Szopa, S., Voulgarakis, A., and Zeng, G.: The Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP): overview and description of models, simulations and climate diagnostics, *Geosci. Model Dev.*, 6, 179–206, <https://doi.org/10.5194/gmd-6-179-2013>, 2013.
- Lefèvre, F., Brasseur, P., Folkens, I., Smith, A. K., and Simon, P.: Chemistry of the 1991–1992 stratospheric winter: Three-dimensional simulations, *J. Geophys. Res.*, 99, 8183–8195, <https://doi.org/10.1029/93JD03476>, 1994.
- Li, C., Joiner, J., Krotkov, N., and Bhartia, P.: A fast and sensitive new satellite SO<sub>2</sub> retrieval algorithm based on principal component analysis: Application to the ozone monitoring instrument, *Geophys. Res. Lett.*, 40, 6314–6318, <https://doi.org/10.1002/2013GL058134>, 2013.
- Li, C., Krotkov, N. A., Leonard, P., and Joiner, J.: OMI/Aura Sulphur Dioxide (SO<sub>2</sub>) Total Column 1-orbit L2 Swath 13x24 km V003, Greenbelt, MD, USA, Goddard Earth Sciences Data and Information Services Center (GES DISC) [data set], <https://doi.org/10.5067/Aura/OMI/DATA2022>, 2020.
- Liu, X., Penner, J. E., and Herzog, M.: Global modeling of aerosol dynamics: Model description, evaluation, and interactions between sulfate and nonsulfate aerosols, *J. Geophys. Res.*, 110, D18206, <https://doi.org/10.1029/2004JD005674>, 2005.
- Liu, X., Penner, J. E., Das, B., Bergmann, D., Rodriguez, J. M., Strahan, S., Wang, M., and Feng, Y.: Uncertainties in global aerosol simulations: Assessment using three meteorological data sets, *J. Geophys. Res.*, 112, D11212, <https://doi.org/10.1029/2006JD008216>, 2007.
- Liu, Z., Liu, Q., Lin, H.-C., Schwartz, C. S., Lee, Y.-H., and Wang, T.: Three-dimensional variational assimilation of MODIS aerosol optical depth: Implementation and application to a dust storm over East Asia, *J. Geophys. Res.*, 116, D23206, <https://doi.org/10.1029/2011JD016159>, 2011.
- Louis, J.-F.: A parametric model of vertical eddy fluxes in the atmosphere, *Bound.-Lay. Meteorol.*, 17, 187–202, <https://doi.org/10.1007/BF00117978>, 1979.
- Madronich, S.: Photodissociation in the atmosphere: 1. Actinic flux and the effects of ground reflections and clouds, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 92, 9740–9752, <https://doi.org/10.1029/JD092iD08p09740>, 1987.
- Martet, M., Peuch, V., Laurent, B., Marticorena, B., and Bergametti, G.: Evaluation of long-range transport and deposition of desert dust with the CTM MOCAGE, *Tellus B*, 61, 449–463, <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2008.00413.x>, 2009.
- Marécal, V., Peuch, V.-H., Andersson, C., Andersson, S., Arteta, J., Beekmann, M., Benedictow, A., Bergström, R., Bessagnet, B., Cansado, A., Chéroux, F., Colette, A., Coman, A., Curier, R. L., Denier van der Gon, H. A. C., Drouin, A., Elbern, H., Emili, E., Engelen, R. J., Eskes, H. J., Foret, G., Friese, E., Gauss, M., Giannaros, C., Guth, J., Joly, M., Jaumouillé, E., Josse, B., Kadyrov, N., Kaiser, J. W., Krajsek, K., Kuenen, J., Kumar, U., Liora, N., Lopez, E., Malherbe, L., Martinez, I., Melas, D., Meleux, F., Menut, L., Moinat, P., Morales, T., Parmentier, J., Piacentini, A., Plu, M., Poupkou, A., Queguiner, S., Robertson, L., Rouil, L., Schaap, M., Segers, A., Sofiev, M., Tarasson, L., Thomas, M., Timmermans, R., Valdebenito, Á., van Velthoven, P., van Versendaal, R., Vira, J., and Ung, A.: A regional air quality forecasting system over Europe: the MACC-II daily ensemble production, *Geosci. Model Dev.*, 8, 2777–2813, <https://doi.org/10.5194/gmd-8-2777-2015>, 2015.
- Michou, M., Nabat, P., and Saint-Martin, D.: Development and basic evaluation of a prognostic aerosol scheme (v1) in the CNRM Climate Model CNRM-CM6, *Geosci. Model Dev.*, 8, 501–531, <https://doi.org/10.5194/gmd-8-501-2015>, 2015.
- Michou, M., Nabat, P., Saint-Martin, D., Bock, J., Decharme, B., Mallet, M., Roehrig, R., Séférian, R., Sénéci, S., and Voldoire, A.: Present-Day and Historical Aerosol and Ozone Characteristics in CNRM CMIP6 Simulations, *J. Adv. Model. Earth Sy.*, 12, e2019MS001816, <https://doi.org/10.1029/2019MS001816>, 2020.
- Moffat, A. and Millan, M.: The application of optical correlation techniques to the remote sensing of SO<sub>2</sub> plumes using sky light, *Atmos. Environ.*, 5, 677–690, [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(71\)90125-9](https://doi.org/10.1016/0004-6981(71)90125-9), 1971.
- Nenes, A., Pilinis, C., and Pandis, N.: ISORROPIA: A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols, *Aquat. Geochem.*, 4, 123–152, <https://doi.org/10.1023/A:1009604003981>, 1998.

- Nowlan, C., Liu, X., Chance, K., Cai, Z., Kurosu, T., Lee, C., and Martin, R.: Retrieval of sulfur dioxide from the Global Ozone Monitoring Experiment 2 (GOME-2) using an optimal estimation approach: Algorithm and initial validation, *J. Geophys. Res.*, 116, D18301, <https://doi.org/10.1029/2011JD015808>, 2011.
- Pham, M., Muller, J., Brasseur, G. P., Granier, C., and Megie, G.: A three-dimensional study of the tropospheric sulfur cycle, *J. Geophys. Res.*, 100, 26061–26092, <https://doi.org/10.1029/95JD02095>, 1995.
- Price, C., Penner, J., and Prather, M.: NO<sub>x</sub> from lightning: 1. global distribution based on lightning physics, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 102, 5929–5941, <https://doi.org/10.1029/96JD03504>, 1997.
- Remer, L. A., Kleidman, R. G., Levy, R. C., Kaufman, Y. J., Tanré, D., Mattoo, S., Vanderlei Martins, J. V., Ichoku, C., Koren, I., Yu, H., and Holben, B. N.: Global aerosol climatology from the MODIS satellite sensors, *J. Geophys. Res.*, 113, D14S07, <https://doi.org/10.1029/2007JD009661>, 2008.
- Richter, A., Wittrock, F., and Burrows, J. P.: SO<sub>2</sub> measurements with SCIAMACHY, in: European Space Agency Center for Earth Observation, Atmospheric Science Conference, Frascati, Italy, 8–12 May 2006, Abstract no. 2006ESASP.628E..51R, 2006.
- Rix, M., Valks, P., Hao, N., Loyola, D., Schlager, H., Huntrieser, H., Flemming, J., Koehler, U., Schumann, U., and Inness, A.: Volcanic SO<sub>2</sub>, BrO and plume height estimations using GOME-2 satellite measurements during the eruption of Eyjafjallajökull in May 2010, *J. Geophys. Res.*, 117, D00U19, <https://doi.org/10.1029/2011JD016718>, 2012.
- Robock, A.: Volcanic eruptions and climate, *Rev. Geophys.*, 38, 191–219, <https://doi.org/10.1029/1998RG000054>, 2000.
- Robock, A.: Correction to “Volcanic eruptions and climate”, *Rev. Geophys.*, 45, RG3005, <https://doi.org/10.1029/2007RG000232>, 2007.
- Rouil, L., Honoré, C., Bessagnet, B., Malherbe, L., Meleux, F., Vautard, R., Beekmann, M., Flaud, J.-M., Dufour, A., Martin, D., Peuch, A., Peuch, V.-H., Elichegaray, C., Poisson, N., and Menut, L.: PREV’AIR: an operational forecasting and mapping system for air quality in Europe, *B. Am. Meteorol. Soc.*, 90, 73–84, <https://doi.org/10.1175/2008BAMS2390.1>, 2009.
- Ruiz-Arias, J. A., Dudhia, J., Gueymard, C. A., and Pozo-Vázquez, D.: Assessment of the Level-3 MODIS daily aerosol optical depth in the context of surface solar radiation and numerical weather modeling, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 675–692, <https://doi.org/10.5194/acp-13-675-2013>, 2013.
- Savage, N. H., Agnew, P., Davis, L. S., Ordóñez, C., Thorpe, R., Johnson, C. E., O’Connor, F. M., and Dalvi, M.: Air quality modelling using the Met Office Unified Model (AQUA OS24-26): model description and initial evaluation, *Geosci. Model Dev.*, 6, 353–372, <https://doi.org/10.5194/gmd-6-353-2013>, 2013.
- Schaefer, S. J., Kerr, J. B., Millán, M. M., Realmuto, V. J., Krueger, A. J., Krotkov, N. A., Seftor, C., and Sprod, I. E.: Geophysicists Unite to Validate Volcanic SO<sub>2</sub> Measurements, *EOS T. Am. Geophys. Un.*, 78, 217–223, <https://doi.org/10.1029/97EO00144>, 1997.
- Schenkeveld, V. M. E., Jaross, G., Marchenko, S., Haffner, D., Kleipool, Q. L., Rozemeijer, N. C., Veeffkind, J. P., and Levelt, P. F.: In-flight performance of the Ozone Monitoring Instrument, *Atmos. Meas. Tech.*, 10, 1957–1986, <https://doi.org/10.5194/amt-10-1957-2017>, 2017.
- 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.
- Schmidt, A., Leadbetter, S., Theys, N., Carboni, E., Witham, C. S., Stevenson, J. A., Birch, C. E., Thordarson, T., Turnock, S., Barsotti, S., Delaney, L., Feng, W., Grainger, R. G., Hort, M. C., Höskuldsson, A., Ialongo, I., Ilyinskaya, E., Jóhannsson, T., Kenny, P., Mather, T. A., Richards, N. A. D., and Shepherd, J.: Satellite detection, long-range transport, and air quality impacts of volcanic sulfur dioxide from the 2014–2015 flood lava eruption at Bárðarbunga (Iceland), *J. Geophys. Res.*, 120, 9739–9757, <https://doi.org/10.1002/2015JD023638>, 2015.
- Seftor, C., Hsu, N., Herman, J., Bhartia, P., Torres, O., Rose, W., Schneider, D., and Krotkov, N.: Detection of volcanic ash clouds from Nimbus 7/total ozone mapping spectrometer, *J. Geophys. Res.*, 102, 16749–16759, <https://doi.org/10.1029/97JD00925>, 1997.
- Seigneur, C., Pun, B., Pai, P., Louis, J.-F., Solomon, P., Emery, C., Morris, R., Zahniser, M., Worsnop, D., Koutrakis, P., White, W., and Tombach, I.: Guidance for the performance evaluation of three-dimensional air quality modeling systems for particulate matter and visibility, *J. Air Waste Manage.*, 50, 588–599, <https://doi.org/10.1080/10473289.2000.10464036>, 2000.
- Selliuto, P., Zanetel, C., di Sarra, A., Salerno, G., Tapparo, A., Meloni, D., Pace, G., Caltabiano, T., Briole, P., and Legrasa, B.: The impact of Mount Etna sulfur emissions on the atmospheric composition and aerosol properties in the central Mediterranean: A statistical analysis over the period 2000–2013 based on observations and Lagrangian modelling, *Atmos. Environ.*, 148, 77–88, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.032>, 2017.
- Shaffrey, L. C., Stevens, I., Norton, W. A., Roberts, M. J., Vidale, P. L., Harle, J. D., Jarrar, A., Stevens, D. P., Woodage, M. J., Demory, M. E., Donners, J., Clark, D. B., Clayton, A., Cole, J. W., Wilson, S. S., Connolley, W. M., Davies, T. M., Iwi, A. M., Johns, T. C., King, J. C., New, A. L., Slingo, J. M., Steenman-Clark, L., and Martin, G. M.: U. K. HiGEM: The New U. K. High-Resolution Global Environment Model – Model Description and Basic Evaluation, *J. Climate*, 22, 1861–1896, <https://doi.org/10.1175/2008JCLI2508.1>, 2009.
- Sheng, J.-X., Weisenstein, D. K., Luo, B. P., Rozanov, E., Stenke, A., Anet, J., Bingemer, H., and Peter, T.: Global atmospheric sulfur budget under volcanically quiescent conditions: Aerosol-chemistry-climate model predictions and validation, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 120, 256–276, <https://doi.org/10.1002/2014JD021985>, 2015.
- Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrou, T., Müller, J.-F., Kuhn, U., Stefani, P., and Knorr, W.: Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 9317–9341, <https://doi.org/10.5194/acp-14-9317-2014>, 2014.
- Sič, B., El Amraoui, L., Maréchal, V., Josse, B., Arteta, J., Guth, J., Joly, M., and Hamer, P. D.: Modelling of primary aerosols in the chemical transport model MOCAGE: development and evaluation of aerosol physical parameterizations, *Geosci. Model Dev.*, 8, 381–408, <https://doi.org/10.5194/gmd-8-381-2015>, 2015.

- Smith, S., Pitcher, H., and Wigley, T.: Global and regional anthropogenic sulfur dioxide emissions, *Global Planet. Change*, 29, 99–119, [https://doi.org/10.1016/S0921-8181\(00\)00057-6](https://doi.org/10.1016/S0921-8181(00)00057-6), 2001.
- Stevenson, D. S., Johnson, C. E., Collins, W. J., and Derwent, R.: The tropospheric sulphur cycle and the role of volcanic SO<sub>2</sub>, in: *Volcanic Degassing*, edited by: Oppenheimer, C., Pyle, D., and Barclay, J., *Geol. Soc. Sp.*, 213, 295–305, 2003.
- Stockwell, W. R., Kirchner, F., Kuhn, M., and Seefeld, S.: A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, *J. Geophys. Res.*, 102, 25847–25879, <https://doi.org/10.1029/97JD00849>, 1997.
- Stuefer, M., Freitas, S. R., Grell, G., Webley, P., Peckham, S., McKeen, S. A., and Egan, S. D.: Inclusion of ash and SO<sub>2</sub> emissions from volcanic eruptions in WRF-Chem: development and some applications, *Geosci. Model Dev.*, 6, 457–468, <https://doi.org/10.5194/gmd-6-457-2013>, 2013.
- Sun, W., Shao, M., Granier, C., Liu, Y., and Zheng, J. Y.: Long-term trends of anthropogenic SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, and NMVOCs emissions in China, *Earth's Future*, 6, 1112–1133, <https://doi.org/10.1029/2018EF000822>, 2018.
- Takemura, T.: Distributions and climate effects of atmospheric aerosols from the preindustrial era to 2100 along Representative Concentration Pathways (RCPs) simulated using the global aerosol model SPRINTARS, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 11555–11572, <https://doi.org/10.5194/acp-12-11555-2012>, 2012.
- Taylor, I., Preston, J., Carboni, E., Mather, T. A., Grainger, R. G., Theys, N., Hidalgo, S., and McComick Kilbride, B.: Exploring the Utility of IASI for Monitoring Volcanic SO<sub>2</sub> Emissions, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 123, 5588–5606, <https://doi.org/10.1002/2017JD027109>, 2018.
- Teysse re, H., Michou, M., Clark, H. L., Josse, B., Karcher, F., Olivie, D., Peuch, V.-H., Saint-Martin, D., Cariolle, D., Attie, J.-L., Nedelec, P., Ricaud, P., Thouret, V., van der A, R. J., Volz-Thomas, A., and Chéroux, F.: A new tropospheric and stratospheric Chemistry and Transport Model MOCAGE-Climat for multi-year studies: evaluation of the present-day climatology and sensitivity to surface processes, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5815–5860, <https://doi.org/10.5194/acp-7-5815-2007>, 2007.
- Theys, N., Hedelt, P., De Smedt, I., Lerot, C., Yu, H., Vlietinck, J., Pedernana, M., Arellano, S., Galle, B., Fernandez, D., Carlito, C. J. M., Barrington, C., Taisne, B., Delgado-Granados, H., Loyola, D., and Van Roozendael, M.: Global monitoring of volcanic SO<sub>2</sub> degassing with unprecedented resolution from TROPOMI onboard Sentinel-5 Precursor, *Sci. Rep.*, 9, 2643, <https://doi.org/10.1038/s41598-019-39279-y>, 2019.
- Thomas, H., Watson, M., Carn, S. A. Prata, A., and Realmuto, V.: A comparison of AIRS, MODIS and OMI sulphur dioxide retrievals in volcanic clouds, *Geomat. Nat. Haz. Risk*, 2, 217–232, <https://doi.org/10.1080/19475705.2011.564212>, 2011.
- Torres, O., Bhartia, P., Herman, J., Ahmad, Z., and Gleason, J.: Derivation of aerosol properties from satellite measurements of backscattered ultraviolet radiation: Theoretical basis, *J. Geophys. Res.*, 103, 17099–17110, <https://doi.org/10.1029/98JD00900>, 1998a.
- Torres, O., Bhartia, P., Herman, J., Ahmad, Z., and Gleason, J.: Correction to “Derivation of aerosol properties from satellite measurements of backscattered ultraviolet radiation: Theoretical basis”, *J. Geophys. Res.*, 103, 23321, <https://doi.org/10.1029/98JD02709>, 1998b.
- Walters, D. N., Williams, K. D., Boutle, I. A., Bushell, A. C., Edwards, J. M., Field, P. R., Lock, A. P., Morcrette, C. J., Stratton, R. A., Wilkinson, J. M., Willett, M. R., Bellouin, N., Bodas-Salcedo, A., Brooks, M. E., Copsey, D., Earnshaw, P. D., Hardiman, S. C., Harris, C. M., Levine, R. C., MacLachlan, C., Manners, J. C., Martin, G. M., Milton, S. F., Palmer, M. D., Roberts, M. J., Rodriguez, J. M., Tennant, W. J., and Vidale, P. L.: The Met Office Unified Model Global Atmosphere 4.0 and JULES Global Land 4.0 configurations, *Geosci. Model Dev.*, 7, 361–386, <https://doi.org/10.5194/gmd-7-361-2014>, 2014.
- Wang, Y. and Wang, J.: Tropospheric SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> in 2012–2018: Contrasting views of two sensors (OMI and OMPS) from space, *Atmos. Environ.*, 223, 117214, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117214>, 2020.
- Wang, Y., Beirle, S., Lampel, J., Koukouli, M., De Smedt, I., Theys, N., Li, A., Wu, D., Xie, P., Liu, C., Van Roozendael, M., Stavrou, T., M ller, J.-F., and Wagner, T.: Validation of OMI, GOME-2A and GOME-2B tropospheric NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and HCHO products using MAX-DOAS observations from 2011 to 2014 in Wuxi, China: investigation of the effects of priori profiles and aerosols on the satellite products, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 5007–5033, <https://doi.org/10.5194/acp-17-5007-2017>, 2017.
- Williams-Jones, G., Stix, J., and Nadeau, P.: Using the COSPEC in the Field, *The COSPEC Cookbook: Making SO<sub>2</sub> Measurements at Active Volcanoes*, 1, chap. 3, 63–119, IAVCEI, *Methods in Volcanology*, Burnaby, British Columbia, Canada, 2008.
- Williamson, D. L. and Rasch, P. J.: Two dimensional semi-lagrangian transport with shape-preserving interpolation, *Mon. Weather Rev.*, 117, 102–129, [https://doi.org/10.1175/1520-0493\(1989\)117<0102:TDSLWTW>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0493(1989)117<0102:TDSLWTW>2.0.CO;2), 1989.
- Wiscombe, W. J.: Improved Mie scattering algorithms, *Appl. Optics*, 19, 1505–1509, <https://doi.org/10.1364/AO.19.001505>, 1980.
- Yang, K., Krotkov, N., Krueger, A., Carn, S., Bhartia, P. K., and Levelt, P. F.: Improving retrieval of volcanic sulfur dioxide from backscattered UV satellite observations, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L03102, <https://doi.org/10.1029/2008GL036036>, 2009.
- Yang, K., Liu, X., Bhartia, P., Krotkov, N., Carn, S., Hughes, E., Krueger, A., Spurr, R. J., and Trahan, S.: Direct retrieval of sulfur dioxide amount and altitude from spaceborne hyperspectral UV measurements: Theory and application, *J. Geophys. Res.*, 115, D00L09, <https://doi.org/10.1029/2010JD013982>, 2010.
- Yang, K., Dickerson, R., Carn, S., Ge, C., and Wang, J.: First observations of SO<sub>2</sub> from the satellite Suomi NPP OMPS: Widespread air pollution events over China, *Geophys. Res. Lett.*, 40, 4957–4962, <https://doi.org/10.1002/grl.50952>, 2013.
- Zhang, J., Reid, J. S., and Holben, B. N.: An analysis of potential cloud artifacts in MODIS over ocean aerosol optical thickness products, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L15803, <https://doi.org/10.1029/2005GL023254>, 2005.



# Chapitre 6

## Impact des émissions éruptives de SO<sub>2</sub> volcanique à l'échelle globale (année 2014)

Dans le chapitre 5, nous avons validé la nouvelle version de MOCAGE qui prend en compte le nouvel inventaire d'émissions volcaniques de SO<sub>2</sub> et la nouvelle paramétrisation d'injection des émissions sur la verticale. Nous avons également présenté le bilan soufré troposphérique du modèle MOCAGE, mais en nous concentrant sur une année représentative des émissions volcaniques par dégazage passif. Bien qu'en général les émissions passives dominent les émissions totales volcaniques, certaines années, des quantités non négligeables de SO<sub>2</sub> sont émises par des éruptions. Dans ce chapitre, nous allons étudier le bilan soufré troposphérique d'une année plus éruptive (2014) marquée entre autre par l'éruption du Holuhraun (en Islande) de septembre à décembre. La première partie de ce chapitre présente la simulation réalisée ainsi que sa validation. La deuxième partie est consacrée au bilan troposphérique des espèces soufrées et à l'analyse des résultats obtenus. Dans une troisième partie, nous analyserons une simulation croisée entre les émissions volcaniques de 2014 et les conditions météorologiques de 2013 afin de dissocier l'impact des émissions volcaniques de l'impact des paramètres météorologiques entre 2013 et 2014. Enfin, dans une dernière partie, un test de sensibilité sera effectué pour comparer notre simulation de référence avec une autre simulation excluant uniquement les émissions de l'éruption du Holuhraun, afin de déterminer précisément l'impact de cette éruption majeure aux échelles globale et régionale (sur l'Europe).

## 6.1 Simulations numériques, observations et validation

### 6.1.1 Configuration des simulations

Le choix est fait d'étudier l'année 2014 qui correspond à l'année récente recensant le plus grand nombre d'événements éruptifs et de quantités de SO<sub>2</sub> émises par les volcans dans l'inventaire de CARN ET AL. (2016, 2017) qui couvre la période 1978 à 2015. La simulation est réalisée avec le modèle MOCAGE à l'échelle globale à une résolution de 1°x 1°. Pour la suite du manuscrit, cette simulation sera nommée CA14. Les paramètres de cette simulation sont identiques à ceux présentés dans le chapitre précédent pour la simulation CARNALTI, mais nous les résumons ici brièvement. Les paramètres météorologiques proviennent des prévisions tri-horaires du modèle ARPEGE. Les émissions de soufre dans MOCAGE sont composées de SO<sub>2</sub> et de DMS. Le SO<sub>2</sub> est émis par les sources anthropiques et les feux de biomasse, issus respectivement de l'inventaire MACCity [LAMARQUE ET AL., 2010] et des produits estimés par satellites GFAS [KAISER ET AL., 2012]. Les émissions anthropiques correspondent à des moyennes mensuelles, tandis que les émissions de feux de biomasse correspondent à des quantités totales quotidiennes. Le DMS est émis par les océans et correspond à des émissions moyennes mensuelles climatiques [KETTLE ET AL, 1999]. Les quantités émises par les activités anthropiques, les feux de biomasse et les océans en 2014 sont respectivement de 48,62 Tg S, 1,15 Tg S et 19,93 Tg S.

Concernant les émissions volcaniques, elles sont issues de l'inventaire de CARN ET AL. (2016, 2017). L'injection des émissions en altitude se fait avec la nouvelle paramétrisation d'injection présentée dans la section 4.2.2. En 2014, les émissions volcaniques sont de 13,7 Tg S et sont répartis entre 11 Tg S d'émissions passives et 2,7 Tg S d'émissions éruptives (soit quasiment 20 %). La figure 6.1.1 présente la série temporelle des émissions de SO<sub>2</sub> injectées dans MOCAGE pour l'année 2014. En 2014, plusieurs éruptions volcaniques ont émis de grandes quantités de SO<sub>2</sub>. Nous présentons ici les éruptions majeures. Parmi les éruptions ayant eu lieu sur une seule journée, les plus importantes sont celles du Kelut (Indonésie) le 13 février et du Sangeang Api (Indonésie) le 30 mai. Ces éruptions ont émis respectivement 200 kt et 100 kt de SO<sub>2</sub>, ce qui représente respectivement 3,7% et 1,9% des émissions éruptives totales de l'année. Bien que ces éruptions soient bien visibles sur la figure 6.1.1, la contribution majeure provient des éruptions ayant duré dans le temps. L'éruption du Fogo (Cap-Vert) a duré du 23 novembre au 27 décembre et a émis 382 kt de SO<sub>2</sub> (soit 7,2% des émissions éruptives totales de l'année) avec un flux d'émission moyen de 11 kt/jour et un maximum de 51 kt/jour. La principale éruption qui a eu lieu en 2014 est l'éruption du Holuhraun

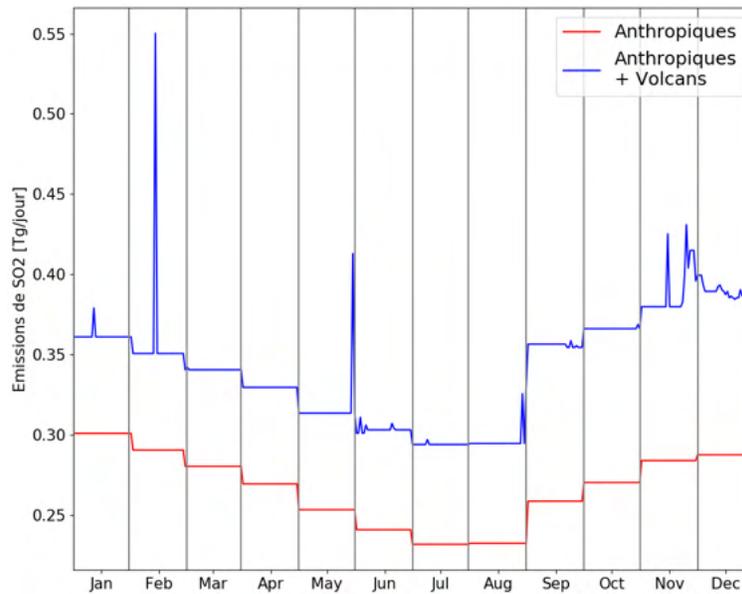


FIGURE 6.1.1 – Série temporelle des émissions de  $\text{SO}_2$  sur l'année 2014 dans la simulation CA14, en téragrammes par jour (Tg/j).

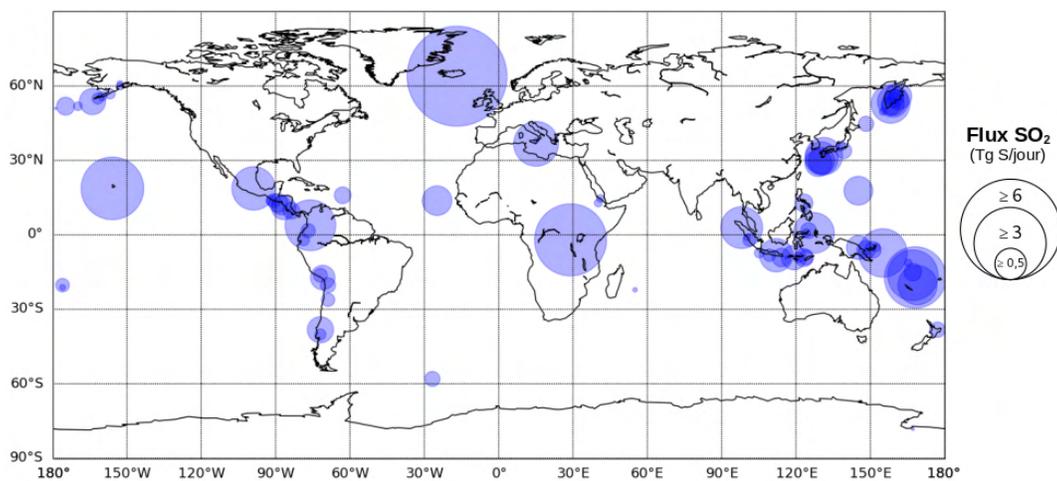


FIGURE 6.1.2 – Flux annuel moyen des émissions de  $\text{SO}_2$  volcanique (en Tg S par jour) à l'échelle globale dans la simulation CA14.

	Émissions volcaniques	Paramètres météorologiques
CA14	2014	2014
NV14	n.a	2014
CANH14	2014 sans Holuhraun	2014
CA14W13	2014	2013
NV14W13	n.a	2013

TABLE 6.1.1 – *Résumé des paramètres des simulations. n.a = non appliqué.*

(Islande, fissure du Bárðarbunga). L'éruption a duré plusieurs mois (du 31 août 2014 à fin février 2015), mais en ne considérant que l'année 2014, un total de 4305 kt de SO<sub>2</sub> a été émis avec un flux moyen d'émission de 35 kt/jour. Sur les 2,7 Tg S des émissions éruptives, cette quantité représente donc 2,2 Tg S, soit 81,5%. En regardant la distribution spatiale des flux moyens d'émissions volcaniques éruptives et passives en 2014 (figure 6.1.2), il est normal de voir que la plus grande contribution est celle du Holuhraun. Pour les autres volcans, nous retrouvons quasiment la même distribution que pour l'année 2013 (voir le chapitre 5).

Afin de pouvoir évaluer la contribution des émissions volcaniques, une seconde simulation, nommée NV14, est réalisée. Celle-ci comprend tous les mêmes paramètres que la simulation CA14, mais aucune émission volcanique n'est injectée.

Dans la suite du chapitre, des études de sensibilité sont effectuées sur la base de la simulation CA14; trois simulations supplémentaires sont réalisées de la manière suivante. Une simulation, nommée CANH14, prend en compte les mêmes paramètres météorologiques et d'émission que CA14, mais sans prendre en compte les émissions de l'éruption du Holuhraun. Enfin, deux dernières simulations, nommées respectivement CA14W13 et NV14W13 permettent d'analyser la sensibilité aux conditions météorologiques. Elles prennent en compte respectivement les émissions volcaniques de l'année 2014 (comme dans CA14) et aucune émission volcanique (comme dans NV14), mais les paramètres météorologiques correspondent à l'année 2013. La table 6.1.1 résume les paramètres des différentes simulations.

## 6.1.2 Observations utilisées

La validation des émissions volcaniques dans la simulation CA14 se fait en deux temps. Dans un premier temps, une validation telle que dans LAMOTTE ET AL. (2021), référence renommée à partir de ce point L21, est réalisée à l'échelle globale pour évaluer les émissions passives (voir chapitre 5). Ainsi, les mêmes données, de colonnes de SO<sub>2</sub> OMI et d'AOD MODIS sont utilisées, avec la même méthodologie de comparaison. Concernant les émissions éruptives, un jeu de données plus varié est utilisé. Les colonnes totales horaires de SO<sub>2</sub> de

IASI et OMI sont exploitées pour valider la distribution des panaches volcaniques de quelques événements éruptifs. De plus, des données d'observation de surface de SO<sub>2</sub> et de particules fines, issues du réseau européen de surveillance de la qualité de l'air, complètent la validation. Nous présentons ci-après plus en détails les données d'observations utilisées :

- Le produit de colonne totale de SO<sub>2</sub> de OMI embarqué sur Aura [LI ET AL., 2020] est le même produit que celui utilisé dans L21, mais pour l'année 2014. Ce produit est disponible depuis 2004. La résolution des données est de 13 km x 24 km au nadir, mais elles ont été traitées pour être à la même résolution spatiale que le modèle, soit 1°latitude x 1°longitude. L'algorithme de restitution est un algorithme basé sur l'analyse en composantes principales [LI ET AL., 2013]. Les données sont traitées de la même manière que dans L21.
- Le produit de colonne totale de SO<sub>2</sub> de niveau 2 de IASI embarqué sur MetopA ou MetopB [CLARISSE ET AL., 2019] pour l'année 2014. Ce produit est disponible à l'échelle globale depuis 2007 pour MetopA et 2013 pour MetopB. Les mesures de SO<sub>2</sub> sont faites dans le spectre infrarouge (IR). De ce fait, IASI présente le désavantage d'être très peu sensible dans les basses couches de l'atmosphère et de n'être sensible qu'à partir d'une altitude de environ 5 km. La résolution des données est un diamètre de 12 km au nadir et elles n'ont pas besoin d'être cartographiées à la résolution du modèle. En effet, à la différence des colonnes de SO<sub>2</sub> OMI, les données IASI ne servent que pour faire une comparaison qualitative avec le modèle. L'algorithme de restitution est un algorithme exploitant la corrélation entre les différences de température de brillance et les colonnes totales de SO<sub>2</sub> avec des hypothèses sur les altitudes du panache. Le traitement des données est celui de CLARISSE ET AL. (2012). En parallèle, l'altitude du panache de SO<sub>2</sub> est estimée [CLARISSE ET AL., 2014]. Il existe plusieurs produits de colonnes de SO<sub>2</sub> estimées et interpolées en fonction de l'altitude possible du panache : 5, 7, 11, 13, 16, 19, 25 km ou l'altitude la plus probable estimée par l'instrument. Nous utilisons la colonne de SO<sub>2</sub> interpolée à l'altitude estimée du panache.
- Les observations des stations de mesure de la qualité de l'air de EMEP (*European Monitoring and Evaluation Programme*). EMEP est un programme scientifique développé dans le cadre de la CLRTAP (*Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution*) ayant pour objectif d'améliorer la coopération internationale afin de résoudre les problèmes de pollution atmosphérique trans-frontalière (<http://www.emep.int>). Les observations ont été téléchargées par le biais de la base de données EBAS (<http://ebas.nilu.no>). Les observations horaires de SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub> et PM<sub>2,5</sub> sont utilisées. La

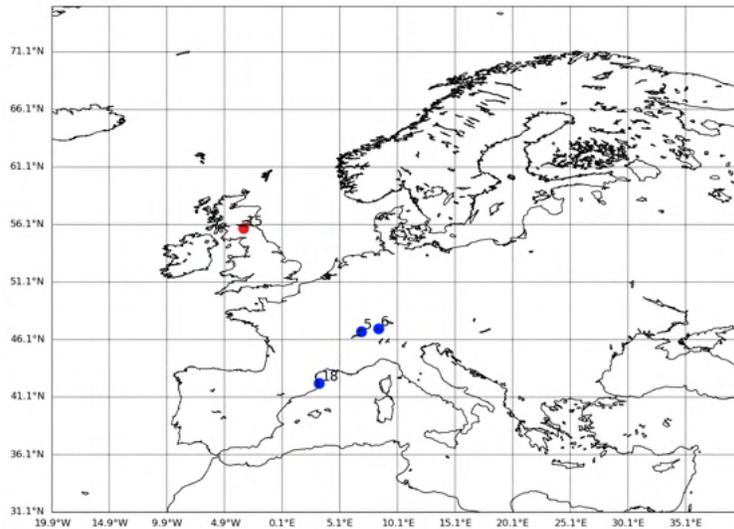


FIGURE 6.1.3 – Carte de la localisation des stations du réseau EMEP utilisées, mesurant les concentrations de surface des espèces chimiques. Les couleurs représentent le type d'espèce mesurée ; bleu pour le SO<sub>2</sub>, rouge pour les PM<sub>10</sub> et PM<sub>2.5</sub>.

figure 6.1.3 représente la localisation des stations ayant des mesures montrant un impact des émissions éruptives à la surface. Les sites de surveillance de l'EMEP sont situés de manière à minimiser les influences locales significatives [TØRSETH ET AL., 2012]. Par conséquent, les mesures sont supposées être directement comparables aux sorties du modèle qui sont ici à 1°x 1°.

- Le produit d'épaisseur optique des aérosols (en anglais *Aerosol Optical Depth*, AOD) de niveau 3 MODIS de la collection 6.1 (MOD08, Terra ; MYD08, Aqua) est le même que celui qui a été utilisé dans L21, mais cette fois, nous prenons les données pour l'année 2014. Les données sont traitées de la même manière que dans L21.

### 6.1.3 Validation de la simulation

Dans cette partie, nous évaluons uniquement la simulation CA14 avec les différents jeux de données d'observation. Cette simulation est la seule simulation réaliste, construite de la même manière que dans L21. Les autres simulations correspondent à des tests de sensibilité qui servent à analyser les résultats de CA14 dans la suite de ce chapitre.

#### 6.1.3.1 Émissions passives

La figure 6.1.4 représente la comparaison des colonnes totales annuelles moyennes de SO<sub>2</sub> simulées dans CA14 et celles mesurées par OMI. Chaque point représente une moyenne

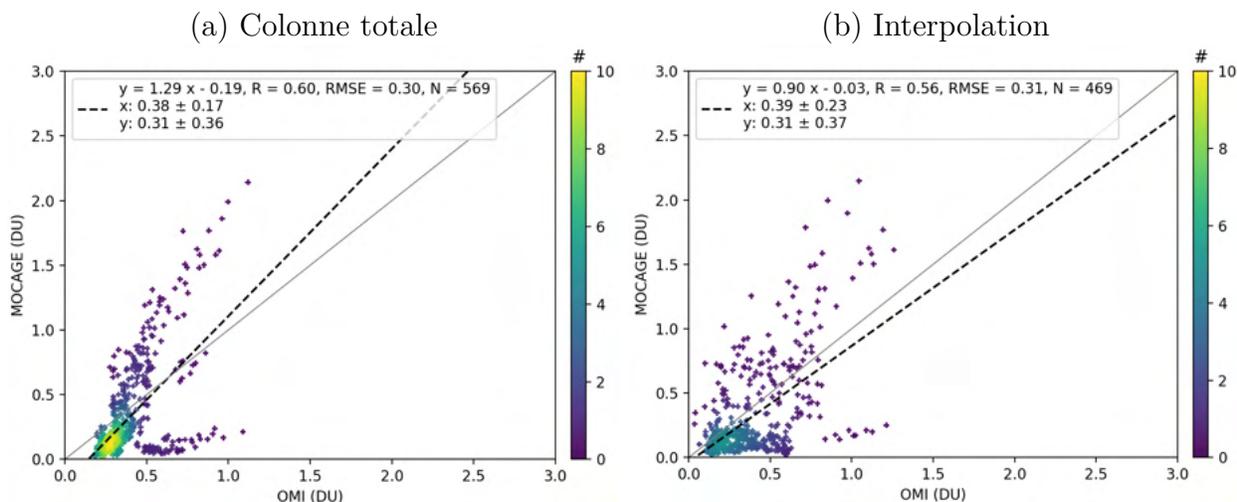


FIGURE 6.1.4 – Comparaison des observations annuelles moyennes de  $\text{SO}_2$  par OMI avec la simulation MOCAGE CA14, (a) en considérant le produit de colonnes totales avec un profil *a priori* du modèle GEOS-5 et (b) en interpolant différents produits OMI au niveaux du modèle où les émissions volcaniques sont injectées. Les différents indicateurs correspondent à la ligne 1 : 1 (pleine grise), la ligne (pointillée noire) et la formule de la régression linéaire, le coefficient de corrélation ( $R$ ), la RMSE, le nombre de points colocalisés ( $N$ ), la moyenne et l'écart-type de OMI en dobson ( $x$ ), la moyenne et l'écart-type de MOCAGE en dobson ( $y$ ) et la densité des points colocalisés (graduation colorée).

annuelle de l'année 2014 aux différents points de grille environnant les volcans ayant des émissions passives dans l'inventaire de CARN ET AL. (2017). Tout comme dans L21, deux comparaisons différentes ont été réalisées.

Une première comparaison (figure 6.1.4a) est faite en considérant l'estimation de la colonne totale de  $\text{SO}_2$  contrainte par un profil *a priori* issu du modèle globale GEOS-5. Les scores statistiques montrent qu'il y a une bonne corrélation entre le modèle et les observations. Les colonnes simulées dans la simulation CA14 sont en moyenne de 0,31 DU, soit plus faibles de 18 % par rapport à celles mesurées par OMI, qui sont de 0,38 DU. Le coefficient de corrélation ( $R$ ) est correct, avec une valeur de 0,60, tandis que la RMSE est de 0,3. Ces scores sont un peu moins bons que ceux trouvés dans L21 pour l'année 2013. Néanmoins, la relation entre le modèle et les observation est plus linéaire ; la droite de régression est plus proche de la ligne 1 : 1.

Une seconde comparaison est faite non plus en utilisant les colonnes totales de  $\text{SO}_2$  estimées par OMI avec le profil *a priori* de GEOS-5, mais en utilisant celles estimées à des hauteurs hypothétiques ; une première à 1 km correspondant à la couche limite, une seconde à 3 km correspondant à la basse troposphère et une dernière à 8 km correspondant à la moyenne troposphère. À partir de ces trois produits, une colonne de  $\text{SO}_2$  interpolée à l'alti-

tude d'injection des émissions est calculée [voir L21] et est comparée aux données de CA14 (figure 6.1.4b). Avec une corrélation de 0,56 et une RMSE de 0,31, ces scores statistiques sont légèrement moins bons que pour 2013. Cependant, le biais entre le modèle et les observations est plus faible par rapport à l'année 2013 [L21], avec les observations OMI (0,39 DU) qui sont toujours supérieures aux colonnes simulées MOCAGE (0,31 DU). De même, la relation de linéarité entre MOCAGE et OMI est meilleure comparée à celle de 2013. En résumé, ces résultats sont similaires à ceux obtenus pour l'année 2013 dans L21. Ainsi, nous en concluons que la simulation CA14 représente correctement le SO<sub>2</sub> troposphérique.

En complément des observations OMI, la validation avec les AOD MODIS montre également de bons scores statistiques. Les cartes à l'échelle globale des scores statistiques (MNMB, FGE, corrélation) sont présentées dans l'annexe B. Le MNMB moyen global est de 0,14. Cette valeur est légèrement moins bonne que pour l'année 2013 avec une valeur de 0,12 [L21]. Néanmoins, avec plus d'éruptions volcaniques en 2014, et principalement l'éruption du volcan islandais Holuhraun, l'apport supplémentaire d'aérosols sulfatés dans l'hémisphère nord, déjà surestimé, entraîne une petite augmentation du MNMB. Ainsi, nous montrons que les éruptions volcaniques ont une influence sur les AOD annuels moyens. Le score global moyen de FGE est légèrement amélioré comparé à l'année 2013, avec une valeur de 0,40 en 2014 contre 0,42 en 2013, ce qui reflète une réduction de l'erreur du modèle. De même, la corrélation temporelle du modèle avec MODIS est augmentée, avec une valeur de 0,38 supérieure à la valeur de 0,35 en 2013. Ainsi, la validation des AOD annuels moyens avec MODIS ne permet pas uniquement de valider les émissions passives, mais également les éruptions, bien que cette validation soit indirecte et limitée par le moyennage temporel.

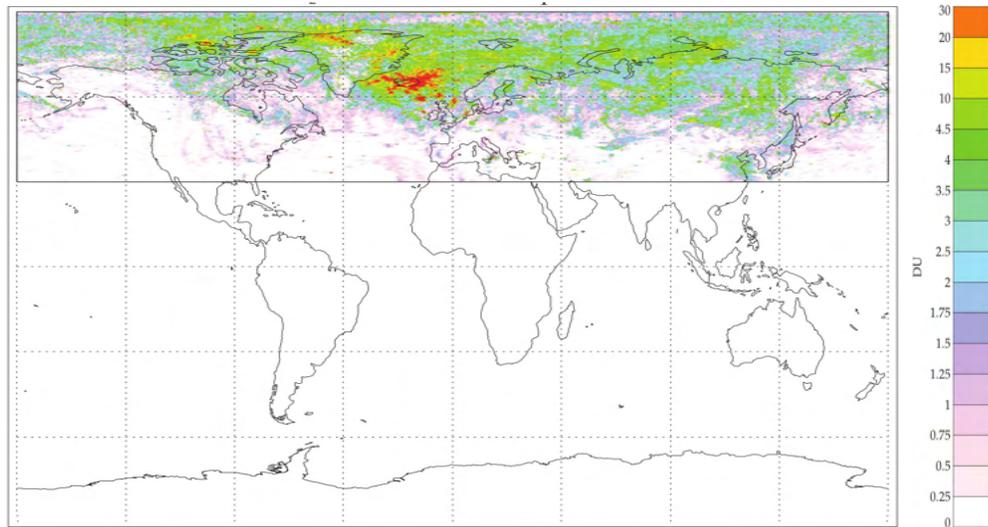
### 6.1.3.2 Éruptions volcaniques

Comme nous en avons déjà discuté, à la différence de l'année 2013, il est nécessaire de compléter la validation de la simulation CA14 en évaluant les éruptions à l'échelle régionale et sur des périodes plus courtes correspondant à ces événements. Nous faisons le choix de regarder deux éruptions majeures différentes : l'éruption du Holuhraun (Islande) du 31 août au 31 décembre 2014 et l'éruption du Fogo (Cap-Vert) du 23 novembre au 27 décembre 2014.

#### Éruption du Holuhraun

La validation de cette éruption se fait de trois manières différentes. Une première, à l'échelle de l'hémisphère nord, compare les colonnes de SO<sub>2</sub> horaires maximales, sur la période de l'éruption, avec les observations de l'instrument IASI, de la même manière que dans l'étude

(a) Colonnes de SO<sub>2</sub> maximales mesurées par IASI entre le 01/09/14 et le 28/02/15\*



(b) Colonnes de SO<sub>2</sub> maximales simulées dans CA14 entre le 01/09/14 et le 31/12/14

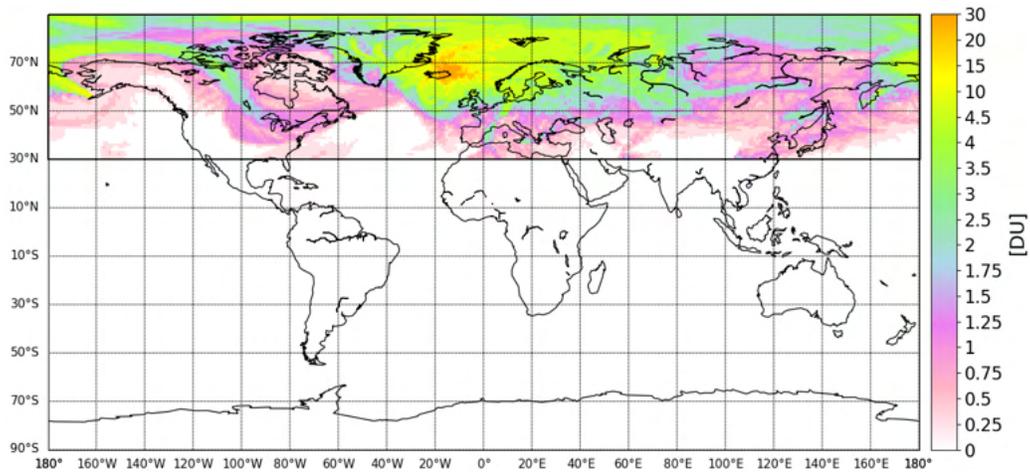


FIGURE 6.1.5 – Carte des valeurs maximales de colonne totale de SO<sub>2</sub> (a) mesurée par IASI et (b) simulée dans CA14. Seules les colonnes présentes sur une zone allant de 30° N à 90° N (rectangle noir) sont étudiées. \*La figure (a) est issue de la publication de CARBONI ET AL. (2018).

de CARBONI ET AL. (2018). Une seconde, à l'échelle régionale sur l'Europe, compare les colonnes de SO<sub>2</sub> horaires, sur quelques événements spécifiques, avec les observations de OMI et IASI. Enfin, une troisième, compare les concentrations de surface de SO<sub>2</sub> et particules fines, avec des observations de stations de mesure du réseau européen EMEP.

Dans un premier temps, nous évaluons la simulation à une échelle spatio-temporelle assez large pour pouvoir montrer la capacité du modèle à représenter le transport du panache volcanique au cours des derniers mois de 2014. Cette éruption majeure ayant eu lieu dans les hautes latitudes et dans la troposphère libre, le panache volcanique a facilement été transporté sur de longues distances. Ainsi, nous nous concentrons sur la quasi-totalité de l'hémisphère nord. Une étude de CARBONI ET AL. (2018) a documenté l'émission volcanique du Holuhraun du début à la fin de l'éruption (soit du 31 août 2014 au 28 février 2015) à partir des observations de SO<sub>2</sub> IASI. Au mois de septembre, la valeur moyenne du flux d'émission est de 100 kilotonnes de SO<sub>2</sub> par jour. Puis à partir du mois d'octobre, les flux d'émissions de SO<sub>2</sub> se réduisent, entre 10 et 40 kt/jour. Enfin, les émissions du mois de janvier et février 2015 (sur la fin de l'éruption) deviennent très faibles, avec en moyenne moins de 10 kt/jour de SO<sub>2</sub> émis. Concernant l'altitude du panache volcanique, l'estimation de CARBONI ET AL. (2018) se situe en moyenne autour de 3 kilomètres. À partir des données IASI, la figure 6.1.5a montre la colonne totale maximale de SO<sub>2</sub> mesurée sur les six mois de l'éruption. Elle a été construite en sélectionnant les valeurs maximales des colonnes de SO<sub>2</sub> mesurées par IASI sur la période allant du 31 août 2014 au 28 février 2015 et sur une large partie de l'hémisphère nord (latitudes supérieures à 30°N). Nous réalisons un traitement similaire sur nos sorties de modèle (simulation CA14) afin de produire une figure comparable. C'est-à-dire que les niveaux modèles situés en-dessous de 5 km sont filtrés et que pour chaque point de grille au-dessus de 30°N, seules les valeurs horaires de colonnes de SO<sub>2</sub> maximales sont gardées sur l'ensemble des quatre mois de l'éruption (de septembre à décembre 2014). Notre simulation se termine le 31 décembre 2014, dernier jour référencé de l'éruption du Holuhraun dans l'inventaire de CARN ET AL. (2016). Les émissions du mois de janvier et février 2015 peuvent être négligées, car les flux d'émissions de SO<sub>2</sub> sont vraiment très faibles sur cette période [CARBONI ET AL., 2018]. La figure ainsi construite est la figure 6.1.5b.

De manière générale, nous notons sur la figure 6.1.5b que l'éruption du Holuhraun est plutôt bien représentée dans la simulation CA14, en particulier proche de la source, où les colonnes maximales de SO<sub>2</sub> simulées sont similaires à celles observées par IASI (figure 6.1.5). De plus, l'ordre de grandeur des concentrations en SO<sub>2</sub> est correctement estimé. Néanmoins, à quelques endroits spécifiques, il y a des différences notables. Par exemple, sur l'est de l'Asie, les

colonnes simulées sont beaucoup plus faibles (environ 1 dobson) que celles observées (environ 3 dobsons). Ceci peut être causé par différents facteurs. Un premier est lié à la résolution verticale du modèle et à son schéma de transport diffusif. Les panaches volcaniques peuvent être trop rapidement diffusés, et de ce fait, être transportés moins loin. Un second facteur est l'incertitude sur les flux et l'altitude des émissions du Holuhraun dans l'inventaire de CARN ET AL. (2016). En effet, dans l'inventaire, les paramètres d'émissions sont constants du début à la fin de l'éruption, avec 35 kt de SO<sub>2</sub> émis par jour à une altitude de 5 km. Comme nous l'avons vu précédemment, l'étude de CARBONI ET AL. (2018) qui a documenté l'éruption, montre qu'il y a de la variabilité au cours de l'éruption ; des flux plus forts en septembre 2014 puis plus faibles sur les derniers mois de l'éruption et des altitudes d'injection des émissions variables. Ces paramètres peuvent entraîner des différences dans le transport des panaches volcaniques. Enfin, un dernier facteur concerne la temporalité de l'éruption. Dans la simulation CA14, elle se termine au 31 décembre 2014, alors que la figure issue de CARBONI ET AL. (2018) a été construite sur la période de septembre 2014 à février 2015. Bien que nous ayons déjà vu que les flux d'émission du Holuhraun sur les mois de janvier et février soient négligeables, en dehors du Holuhraun, il y a eu d'autres événements éruptifs. Notamment, le Chikourachki (volcan russe situé à 50,3°N et 155,5°E) et le Sheveluch (volcan russe situé à 56,7°N et 161,4°E) ont émis du SO<sub>2</sub> sur quatre jours en février 2015, en faibles quantités (seulement 11 kt au total), mais directement dans la moyenne et haute troposphère (entre 6 et 9 km). Ces éruptions ont pu être détectées par IASI et apparaître sur la figure 6.1.5a, mais elles ne sont pas prises en compte dans la figure 6.1.5b. Malgré ces quelques différences, nous pouvons conclure que l'éruption du Holuhraun est assez bien représentée dans la simulation CA14 comparé à IASI et qu'elle impacte principalement le Groenland, le nord de l'Atlantique et le nord de l'Europe (allant du Royaume-Uni à la Finlande).

Dans un second temps, nous validons la simulation avec d'autres données d'observations satellitaires, mais en se focalisant sur quelques dates du mois de septembre 2014 au plus fort de l'éruption. Nous regardons des données horaires de colonnes de SO<sub>2</sub> mesurées par IASI et OMI. L'objectif de ces comparaisons qualitatives horaires est de vérifier si le modèle simule correctement le transport du panache, en espace et en temps, à une échelle régionale.

#### *Comparaison aux observations OMI*

Étant donné que le Holuhraun est localisé à une latitude de 64°N (soit dans les hautes latitudes) et que l'instrument OMI mesure dans les ultraviolets, à cette période de l'année et dans cette région, il y a un nombre limité d'observations disponibles. La figure 6.1.6 montre la dispersion du panache volcanique du 5 septembre 2014 à 15 h, simulée dans CA14

05/09/2014 13 UTC

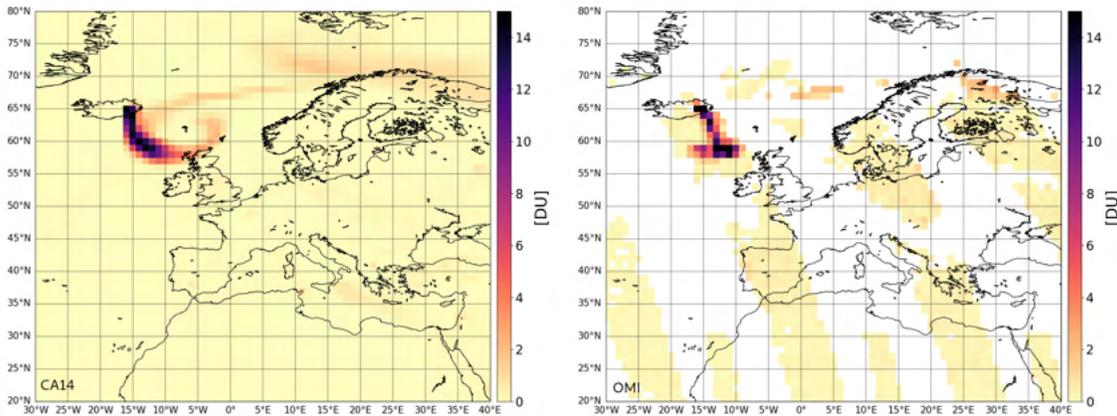


FIGURE 6.1.6 – Colonnes totales de SO<sub>2</sub> simulées dans CA14 (gauche) et observées par OMI (droite) en dobson (DU). Les données OMI sont cartographiées à la même résolution spatiale que le modèle (1° × 1°).

et mesurée par OMI. Nous notons sur les observations OMI, deux panaches différents : un premier emporté vers le sud-est avec des concentrations assez fortes (de l'ordre de 12 dobsons) et un second, plus ancien, transporté vers l'est de l'Islande jusqu'au nord de la Norvège, avec une concentration en SO<sub>2</sub> plus faible (de l'ordre de 3 dobsons). Le second panache est bien modélisé dans CA14. En revanche, pour le premier panache, il existe des différences entre le panache observé et simulé. Sur le panache observé, il semble y avoir une séparation à la latitude 58-59°N, avec une partie du panache qui se dirige vers l'ouest et l'autre partie qui se transporte vers l'est. Cette différence peut notamment être due à l'incertitude sur l'altitude d'injection du panache dans la simulation, mais aussi à la résolution verticale du modèle. En revanche, concernant les concentrations en SO<sub>2</sub>, les valeurs observées et simulées sont cohérentes. De manière générale, pour cette date, le panache est bien simulé dans MOCAGE.

#### *Comparaison aux observations IASI*

Les observations IASI sont effectuées dans l'infrarouge, ce qui présente l'avantage d'avoir une couverture globale jusqu'aux pôles de jour comme de nuit. Ainsi, un plus grand nombre d'observations est disponible. Nous nous focalisons plus particulièrement sur deux passages du panache sur le nord de l'Europe à la fin du mois de septembre. Les figures 6.1.7 montrent la dispersion du panache simulée dans CA14 et observée par IASI entre le 26 et le 27 septembre 2014. Au début de l'événement, nous remarquons que les observations de IASI mettent en évidence deux panaches différents : un premier partant du volcan et allant vers la Norvège à une latitude de 66°N et un second panache plus ancien au-dessus de l'Islande vers 70°N. La simulation des deux panaches dans MOCAGE semble légèrement décalée vers le sud (figure

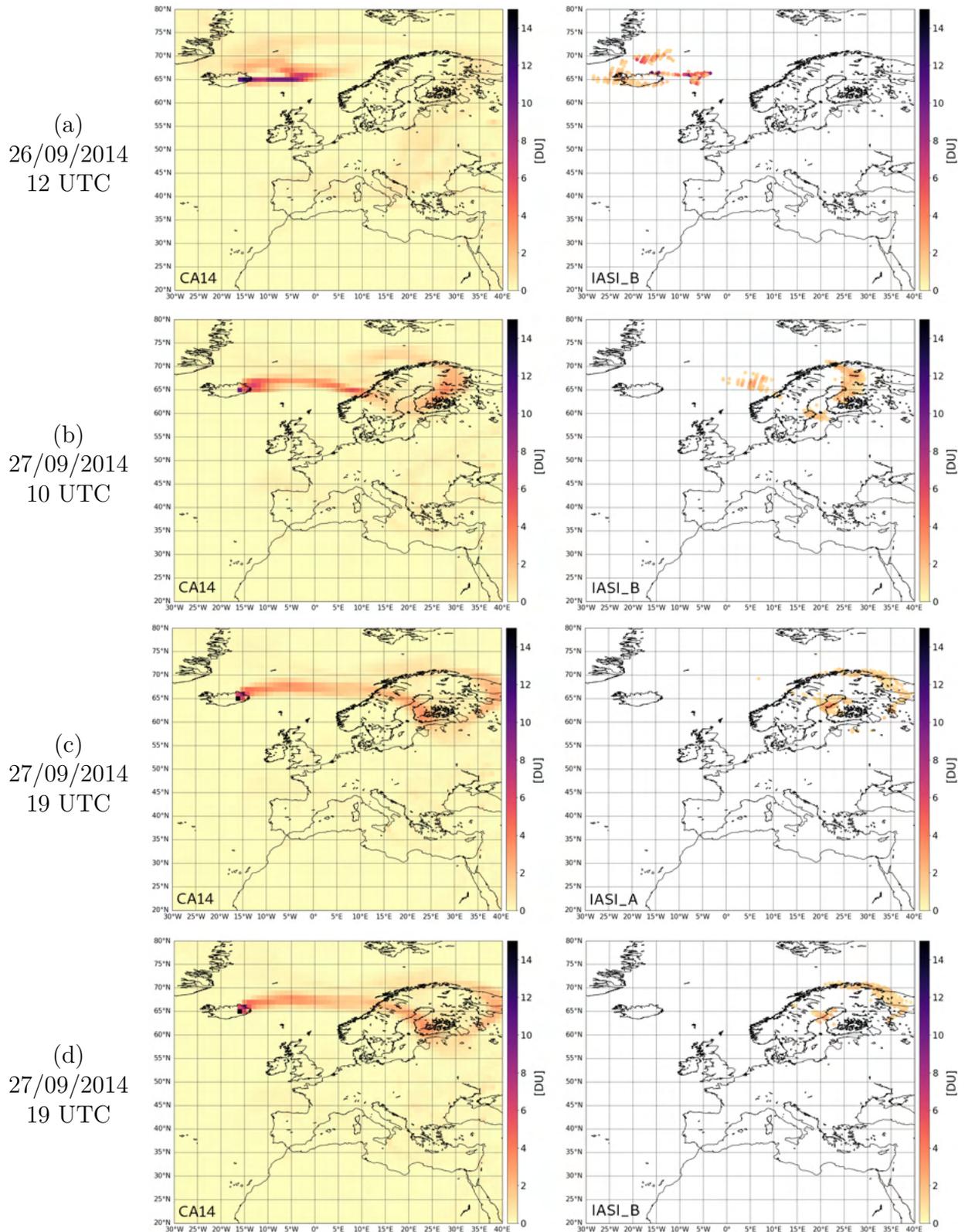


FIGURE 6.1.7 – Colonnes totales de  $\text{SO}_2$  simulées dans CA14 (gauche) et observées par IASI MetopA ou IASI MetopB (droite) en dobson unit (DU), sur la période du 26/09/14 au 27/09/14. Les sorties du modèle sont extraites aux heures des mesures sur la zone.

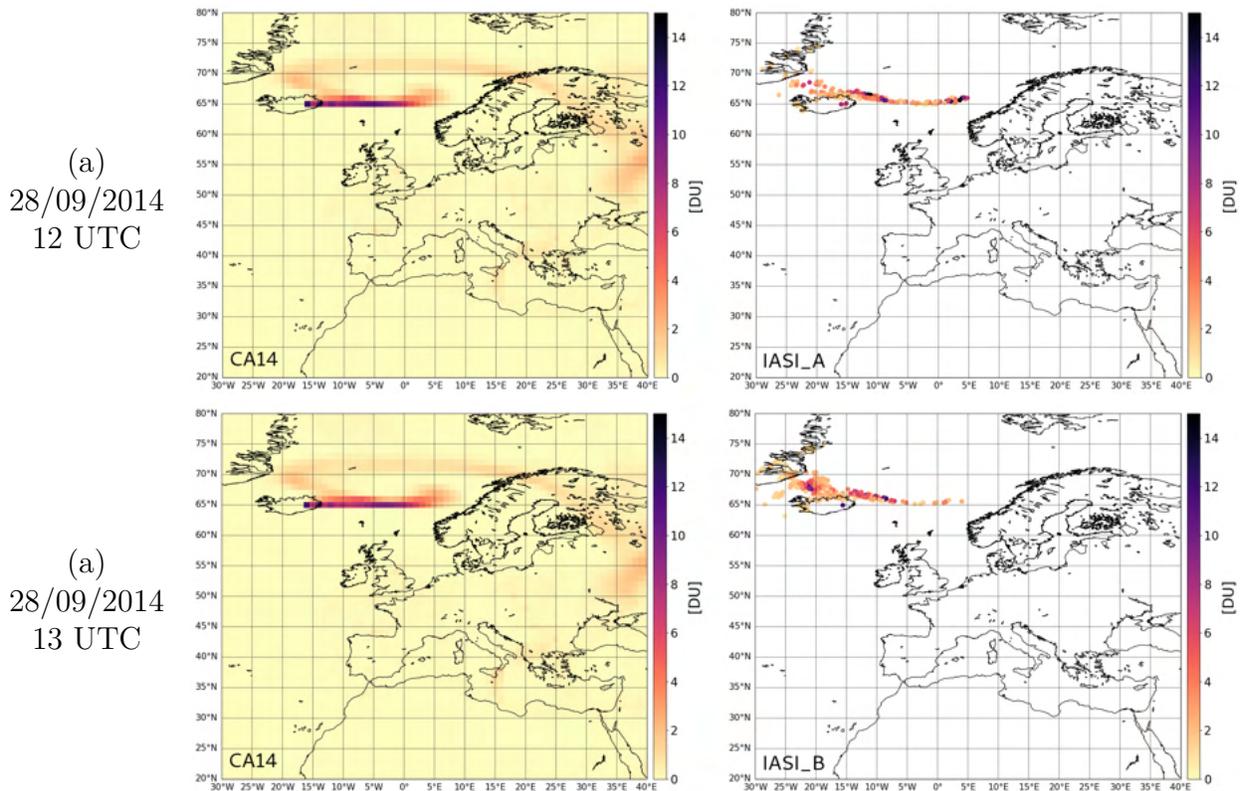
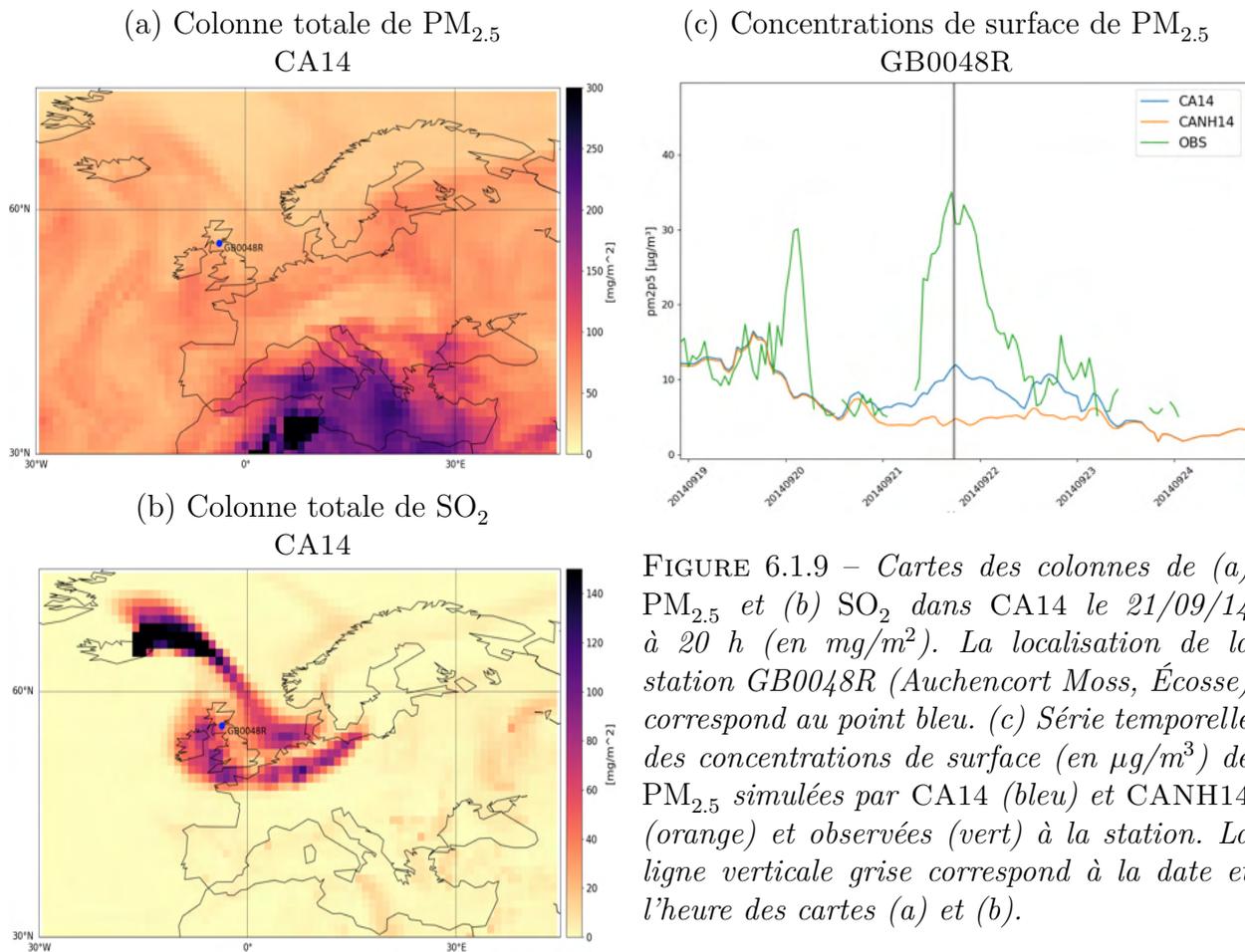


FIGURE 6.1.8 – Colonnes totales de SO<sub>2</sub> simulées dans CA14 (gauche) et observées par IASI MetopA ou IASI MetopB (droite) en dobson unit (DU), sur la journée du 28/09/14. Les sorties du modèle sont extraites aux heures des mesures sur la zone.

6.1.7a). En revanche, les concentrations sont cohérentes avec celles mesurées. Le premier panache simulé a des valeurs de 8-10 dobsons (DU), légèrement plus fortes que les observations entre 6 et 9 DU. Le second panache est légèrement sous-estimé dans le modèle avec une valeur maximale de 3 DU contre 5 DU mesurée par IASI. Ceci peut être dû à une dispersion trop rapide du panache dans CA14. Pour la suite de l'événement, le modèle semble progressivement rattraper son décalage spatial. Une fois arrivé sur l'Europe du Nord, le panache prend une forme de crochet qui est bien représentée par MOCAGE. Il semble encore y avoir un léger retard dans CA14 le 27 septembre à 10 h (figure 6.1.7b), mais ce retard n'est plus visible à 19 h (figures 6.1.7c et 6.1.7d). L'ordre de grandeur des concentrations dans le panache est également similaire entre le modèle et IASI. Le lendemain, le 28 septembre 2014, le panache se déplace vers la Norvège (figures 6.1.8). Le transport du panache est correctement représenté dans le modèle. Son extension entre les longitudes -15°E et 5°E est bien modélisée. Cependant, les concentrations au sein du panache semblent différer légèrement. Dans la simulation CA14, les concentrations en SO<sub>2</sub> sont quasiment uniformes avec une valeur moyenne de 10 DU. Or dans le panache observé par IASI, les valeurs varient entre 4 et 12 DU. Étant donné que



l'inventaire des émissions volcaniques utilisé dans MOCAGE [CARN ET AL., 2016] ne fournit qu'une valeur totale d'émission quotidienne, la répartition horaire au cours de la journée est homogène, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Ainsi, pour étudier un événement éruptif particulier sur des échelles de temps courtes, il est préférable de prendre en compte des données d'émissions avec une fréquence horaire (par exemple les données de CARBONI ET AL. (2018) pour cet événement). Néanmoins, malgré quelques défauts dans la représentation du panache par MOCAGE (petits décalages spatiaux et sous-estimation des concentrations dans les panaches dispersés), les comparaisons restent satisfaisantes et montrent que le modèle représente bien cette éruption volcanique sur la période du 26 au 30 septembre 2014.

Enfin, dans un dernier temps, quelques panaches du Holuhraun se sont dirigés vers l'Europe, où ils ont pu être détectés par les mesures des stations de qualité de l'air (EMEP) à la surface. Nous regardons en premier lieu, les mesures de  $PM_{2.5}$  à la station GB0048R, située en Écosse. Le panache volcanique est passé sur la station le 21 septembre 2014 en fin de journée. La figure 6.1.9b montre bien le transport du panache de  $SO_2$  au-dessus de la

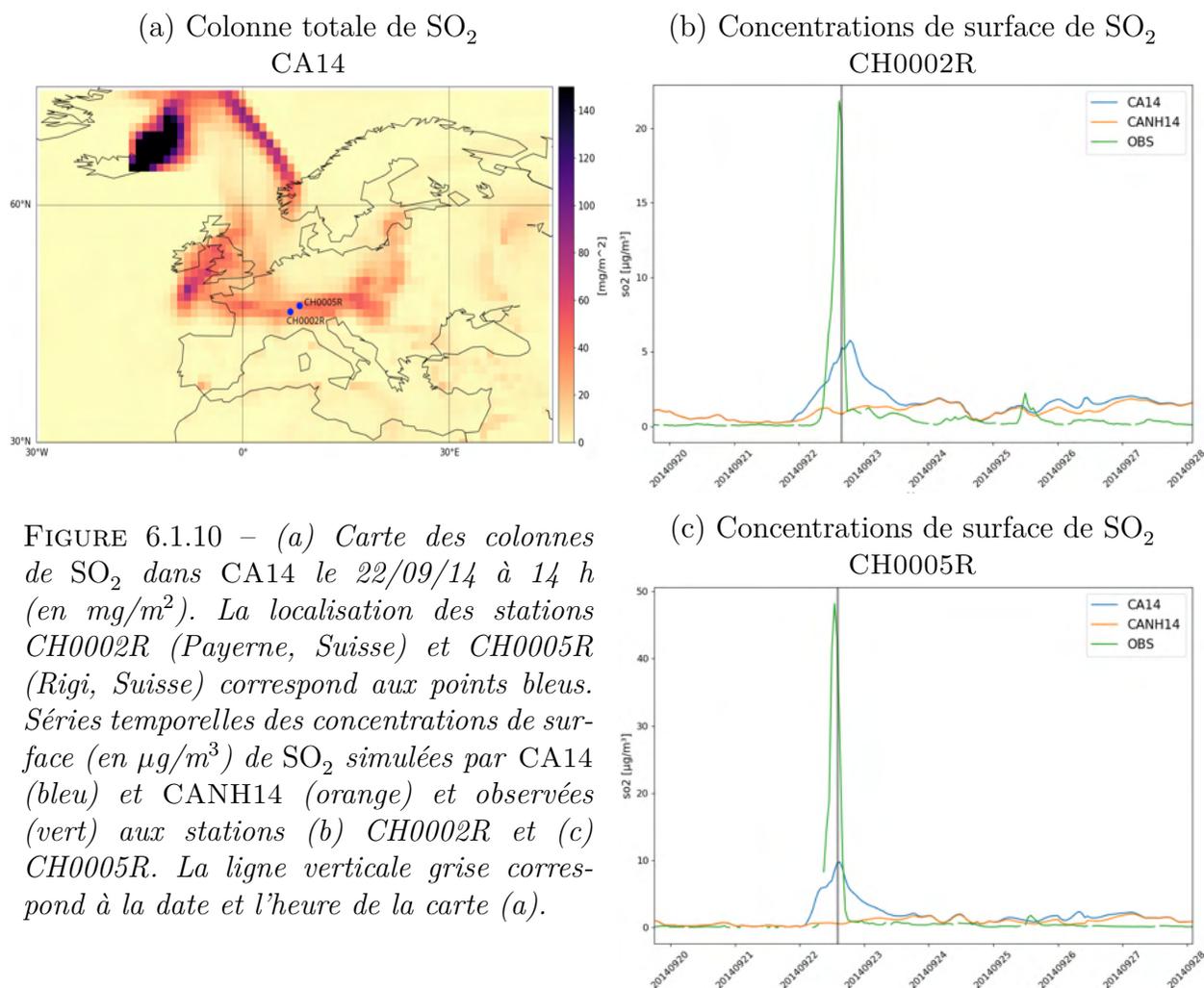
station. Une partie du SO<sub>2</sub> volcanique se transforme en aérosols sulfatés qui contribue alors aux concentrations de particules fines (PM<sub>10</sub> et PM<sub>2.5</sub>). Bien que les PM<sub>2.5</sub> présents dans le domaine soient issues de divers sources, la trace du panache volcanique est discernable sur la figure 6.1.9a (allant de l'Islande jusqu'à la moitié nord de la France, et s'étendant de l'Irlande à la pointe sud de la Suède). De plus, sur les mesures de la station, nous remarquons un pic de concentration de PM<sub>2.5</sub>, au-même moment, atteignant un maximum de 35 µg/m<sup>3</sup>. Cette concentration représente un niveau élevé de particules fines et correspond à la valeur du seuil limite à ne pas dépasser en moyenne quotidienne, pour avoir une bonne qualité de l'air (Directive européenne 2008/50/CE<sup>1</sup>). Bien que nous notons sur la figure 6.1.9c que le pic de concentration simulé dans CA14 est inférieur à celui observé (maximum de 11 µg/m<sup>3</sup>), ce pic est bien corrélé temporellement. De plus, ce pic n'apparaît pas dans la simulation CANH14 (simulation sans l'éruption du Holuhraun). Il est donc bien issu de l'éruption volcanique. Les mêmes résultats avec la même variation temporelle entre les concentrations simulées et observées sont trouvés pour les PM<sub>10</sub>, aussi mesurés à cette station (figure non montrée).

Ensuite, nous nous intéressons aux stations de mesure de SO<sub>2</sub> avec premièrement, deux stations situées en Suisse. Un pic de concentration est observé le 22 septembre 2014 aux environs de 14 h (figures 6.1.10b et 6.1.10c) qui atteint 22 µg/m<sup>3</sup> et 48 µg/m<sup>3</sup> de SO<sub>2</sub> pour les stations CH0002R et CH0005R respectivement. Tout comme dans le cas précédent, la comparaison de la série temporelle des concentrations de surface de SO<sub>2</sub> entre la simulation CA14 et CANH14 montre que c'est bien l'éruption du Holuhraun qui est à l'origine du pic de concentration. Les valeurs du pic de concentration simulées dans CA14 sont inférieures aux observations faites au même moment ; avec un maximum de 6 µg/m<sup>3</sup> et 10 µg/m<sup>3</sup> pour les stations CH0002R et CH0005R respectivement. Néanmoins, nous notons que la représentation du pic dans le modèle est plus étendue. Ceci peut s'expliquer par le schéma de transport dans le modèle qui est probablement plus diffusif que dans la réalité et en raison de la résolution spatiale de la simulation. En effet, sur la figure 6.1.10a, nous remarquons que l'étendue du panache volcanique passant au-dessus des stations de mesure est assez large. Ceci peut également être dû à une sous-estimation dans le flux d'émission de l'éruption injecté dans le modèle.

Enfin, une dernière comparaison des concentrations de surface de SO<sub>2</sub> est faite sur la station ES0010R, située à la frontière entre la France et l'Espagne sur la côte méditerranéenne. Un panache volcanique est passé au-dessus de la station le 23 septembre 2014 à 10 h comme nous pouvons le voir sur la figure 6.1.11a. Associé à ce passage, nous observons sur la série

---

1. <https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000018984836>



temporelle des observations un petit pic de concentration de SO<sub>2</sub> atteignant 0,75 µg/m<sup>3</sup> (figure 6.1.11b). Étant très loin du volcan, l'impact de l'éruption est très limité. Dans la simulation CA14, un pic de concentration, légèrement plus fort est simulé (1,25 µg/m<sup>3</sup>), mais pas dans la simulation CANH14. Ainsi, ce pic de concentration, bien que faible, semble être attribuable à l'éruption du Holuhraun. Il y a également un léger pic de concentration dans la simulation CANH14, mais qui reste à une hauteur comparable aux concentrations de fond simulées dans les simulations MOCAGE et qui semblent présenter un biais positif. Un second pic de concentration, aussi à 0,75 µg/m<sup>3</sup>, est visible sur les observations de la station EMEP sur la journée du 25 septembre. Dans la simulation CA14, nous notons aussi une augmentation des concentrations de SO<sub>2</sub> à la surface, mais à partir du 26 septembre. Ainsi, il est possible que le transport du panache volcanique soit en retard de quelques heures dans la simulation CA14, d'autant plus que la simulation CANH14 ne simule pas cette augmentation des concentrations de SO<sub>2</sub> de surface. Enfin, sur la fin du mois de septembre, à partir du

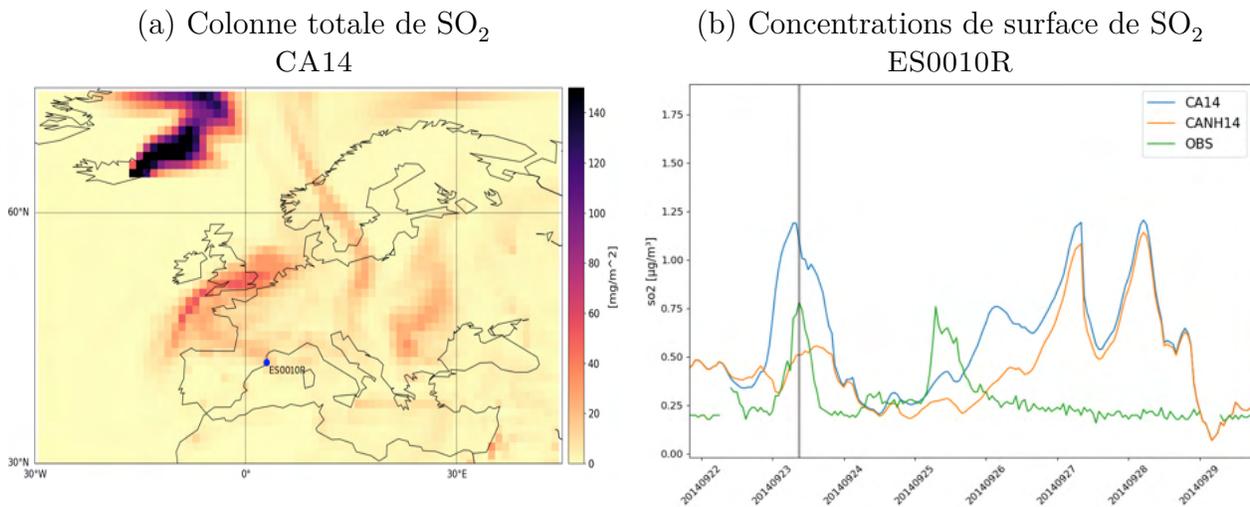


FIGURE 6.1.11 – (a) Carte des colonnes de SO<sub>2</sub> dans CA14 le 23/09/14 à 10 h (en mg/m<sup>2</sup>). La localisation de la station ES0010R (Cabo de Creus, Espagne) correspond au point bleu. (b) Série temporelle des concentrations de surface (en µg/m<sup>3</sup>) de SO<sub>2</sub> simulées par CA14 (bleu) et CANH14 (orange) et observées (vert) à la station. La ligne verticale grise correspond à la date et l'heure de la carte (a).

27, les deux simulations se concordent en montrant deux pics de concentration, qui ne sont pas visibles dans les observations. Ces pics de concentration semblent donc être dus à des émissions anthropiques, ce qui démontre qu'il existe toujours des incertitudes sur les sources d'émissions dans le modèle.

## Éruption du Fogo

La seconde éruption volcanique évaluée pour l'année 2014 est celle du Fogo, ayant eu lieu du 23 novembre au 27 décembre 2014. Ce volcan étant situé au Cap-Vert (au milieu de l'océan Atlantique), aucune donnée de concentration de surface n'est disponible. Pour la validation, nous utilisons les données horaires de colonnes de SO<sub>2</sub> de OMI. Les données IASI ne sont pas utilisées car les points d'observation sont trop peu nombreux et limités à une zone proche de la source ce qui ne permet pas d'évaluer le transport du panache.

La figure 6.1.12 représente la distribution du panache simulée dans CA14 et observée par OMI, entre le 24 novembre et le 5 décembre 2014. De manière générale, jusqu'à la fin du mois de novembre, il y a une bonne cohérence avec les observations OMI, à la fois sur l'extension spatiale et les concentrations au sein du panache (figures 6.1.12a à 6.1.12c). En revanche, le 01/12/14 à 15 h (figure 6.1.12d), le panache volcanique est légèrement décalé vers le nord comparé aux observations. De plus, les concentrations de SO<sub>2</sub> simulées sont plus faibles ; de l'ordre de 6-8 DU dans CA14 contre 7-10 DU pour OMI. De même, nous notons sur la figure 6.1.12e, que le panache volcanique simulé le 05/12/14 à 15 h est correctement situé, mais que

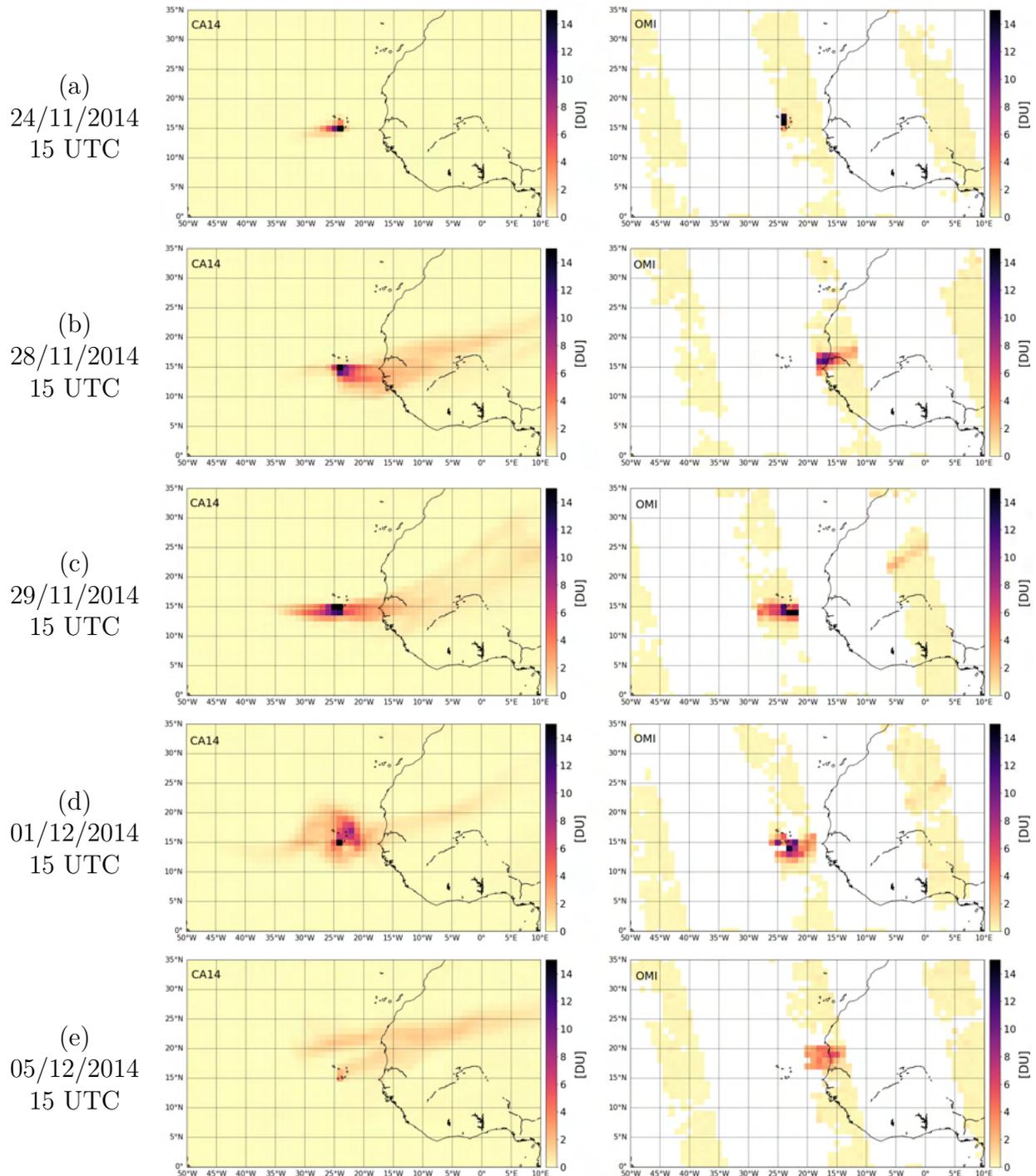


FIGURE 6.1.12 – Colonnes totales de  $\text{SO}_2$  simulées dans CA14 (gauche) et observées par OMI (droite) en dobson unit (DU). Les sorties du modèle sont extraites à l'heure de passage la plus proche du passage de OMI au-dessus du volcan. Les données OMI sont cartographiées à la même résolution spatiale que le modèle ( $1^\circ \times 1^\circ$ ).

les concentrations en SO<sub>2</sub> sont sous-estimées. Ceci peut-être dû à une sous-estimation des flux d'émissions dans l'inventaire de CARN ET AL. (2016) à partir du mois de décembre, ou bien à une forte dispersion du panache par le modèle, ou encore à une transformation rapide du SO<sub>2</sub> volcanique en aérosols sulfatés. Cependant, nous pouvons conclure que la comparaison entre la simulation CA14 et les observations OMI est très satisfaisante.

### 6.1.3.3 Conclusion de la comparaison aux observations

L'évaluation de la simulation CA14 a été réalisée à partir de différentes observations. Dans un premier temps, la validation des émissions passives a été faite avec l'utilisation des colonnes de SO<sub>2</sub> OMI et des AOD MODIS, à l'échelle globale, tout comme dans L21. La bonne représentation des espèces soufrées issues des sources passives dans le modèle (SO<sub>2</sub> et aérosols sulfatés) a été mise en évidence. Cependant, à la différence de l'année 2013, plusieurs éruptions majeures ont eu lieu en 2014. Dans un second temps, une validation complémentaire a donc été effectuée en se focalisant sur l'éruption du Holuhraun et du Fogo. La localisation du Holuhraun (volcan islandais) a permis l'utilisation complémentaire de différentes données d'observations ; à la fois des données satellitaires (colonnes SO<sub>2</sub> de OMI et IASI) et *in situ* à la surface (concentrations de SO<sub>2</sub> et PM<sub>2.5</sub> de EMEP). Nous avons pu montrer que la modélisation de l'éruption dans CA14 est globalement satisfaisante. Les colonnes de SO<sub>2</sub>, proches de la source, sont similaires aux observations IASI. En revanche, en s'éloignant, le modèle a tendance à sous-estimer les colonnes de SO<sub>2</sub>, ce qui peut être dû à différents facteurs : incertitude sur les paramètres de l'éruption (flux d'émissions et altitude d'injection) fournis par l'inventaire ou une trop grande diffusion du panache volcanique dû à la résolution verticale et au schéma de transport du modèle. Ensuite, en réalisant une comparaison à l'échelle régionale et à une échelle horaire avec les colonnes de SO<sub>2</sub> OMI et IASI, nous montrons que le transport du panache est bien représenté dans le modèle, même si ponctuellement, il y a de légers décalages temporels. À cette échelle, nous avons également remarqué que dans la simulation CA14, le panache est trop rapidement dispersé et donc que le modèle sous-estime les concentrations de SO<sub>2</sub>. Ces mêmes conclusions sont obtenues en comparant la simulation CA14 avec les concentrations de surface aux stations du réseau EMEP. Bien que les concentrations en SO<sub>2</sub> du panache volcanique atteignant la surface soient faibles et que la résolution du modèle soit relativement grossière, nous sommes capable de simuler cet impact. De la même manière, l'évaluation de l'éruption du Fogo avec les données horaires de colonnes de SO<sub>2</sub> OMI montre de bons résultats. La validation des éruptions volcaniques met en avant les difficultés de bien représenter les panaches volcaniques à l'échelle horaire avec

un inventaire fournissant des flux d'émissions avec une fréquence quotidienne [CARN ET AL., 2016]. Malgré cela, nous pouvons en conclure que le modèle simule correctement les émissions volcaniques et le transport des panaches.

## 6.2 Bilan troposphérique des espèces soufrées d'une année éruptive

Dans la partie précédente, nous avons montré la capacité de la simulation CA14 à bien représenter les émissions volcaniques. Nous pouvons donc maintenant l'utiliser pour analyser le bilan des espèces soufrées troposphériques issu du modèle MOCAGE pour l'année 2014 et évaluer l'impact des émissions volcaniques de SO<sub>2</sub>. Afin d'évaluer la contribution des émissions volcaniques, nous regardons la différence entre CA14 et NV14 (simulation sans émissions volcaniques). Plus particulièrement, nous regardons la contribution relative qui se calcule de la manière suivante :

$$Contribution_X = 100 * \frac{X_{CA14} - X_{NV14}}{X_{CA14}} \quad (6.2.1)$$

où les grandeurs  $X_{CA14}$  et  $X_{NV14}$  correspondent à l'espèce  $X$  considérée dans la simulation CA14 et NV14 respectivement.

### 6.2.1 Bilan troposphérique global des espèces soufrées

	Émissions de soufre	Charge SO <sub>2</sub>	Charge Sulfate	Dépôts de soufre		
				Humide	Sec	Sédim.
Total (Tg S)	83,39	0,35	0,76	45,96	30,22	9,08
<i>Contributions par source au bilan troposphérique (%)</i>						
Volcans	16,4	28,6	27,6	18,2	5,7	25,6
Autre	83,6	71,4	72,4	81,8	94,3	74,4

TABLE 6.2.1 – Moyenne annuelle globale dans CA14 des émissions de soufre, de la charge en SO<sub>2</sub> et sulfate et des quantités de dépôts de soufre en Tg S. La contribution des espèces soufrées due aux sources d'émissions volcaniques ou aux autres sont en %. Sédim. = Sédimentation

La table 6.2.1 présente le bilan troposphérique global de la simulation CA14 qui est composé de la moyenne annuelle et globale des émissions de soufre, de la charge en SO<sub>2</sub>, de la charge en sulfate et des dépôts de soufre (dépôts humide et sec et sédimentation).

En 2014, les émissions volcaniques de soufre sont de 13,68 Tg S ce qui représente 16,4% des émissions totales de soufre. Cette quantité d'émissions volcaniques est supérieure à celle

	Émissions	Charge	Charge	Dépôts de soufre		
	de soufre	SO <sub>2</sub>	Sulfate	Humide	Sec	Sédim.
Total (Tg S)	81,41	0,30	0,70	43,90	29,34	8,36
	<i>Contributions par source au bilan troposphérique (%)</i>					
Volcans	14,5	17,4	25,4	33,0	4,8	23,7
Autre	85,5	82,6	74,6	65,0	95,4	76,3

TABLE 6.2.2 – Table issue de la simulation LAMOTTE ET AL. (2021). Identique à la table 6.2.1 pour la simulation CARNALI pour l'année 2013 (voir chapitre 5).

trouvée pour l'année 2013 qui était de 11,8 Tg S et représentait 14,5% des émissions totales de soufre (table 6.2.2, issue de L21). Néanmoins, cette estimation reste cohérente avec des études précédentes qui évaluent la quantité d'émissions volcaniques entre 7 et 14 Tg S sur la fin du XX<sup>e</sup> et le début du XXI<sup>e</sup> siècle [BERRESHEIM AND JAESCHKE (1983), CHIN AND JACOB (1996), GRAF ET AL. (1997), SHENG ET AL. (2015), FEINBERG ET AL. (2019)].

La charge troposphérique globale de SO<sub>2</sub> est de 0,35 Tg S, une quantité 17% supérieure aux 0,30 Tg S pour l'année 2013. Comparés à d'autres études similaires qui estiment la charge en SO<sub>2</sub> entre 0,2 et 0,52 Tg S [PHAM ET AL. (1995), CHIN AND JACOB (1996), FEICHTER ET AL. (1996), GRAF ET AL. (1997), STEVENSON ET AL. (2003), FEINBERG ET AL. (2019)], les 0,35 Tg S obtenus dans la simulation CA14 sont cohérents. Cette augmentation de la charge troposphérique de SO<sub>2</sub> est due, non seulement, à l'augmentation des quantités de SO<sub>2</sub> émises par les volcans durant l'année 2014, mais également à l'augmentation de l'altitude d'injection des émissions volcaniques. En effet, les émissions volcaniques en 2014 comprennent plus d'émissions éruptives qu'en 2013. Or les éruptions émettent le SO<sub>2</sub> directement dans la moyenne à haute troposphère, où son temps de vie est plus long. En effet, le temps de vie d'une espèce chimique peut être défini comme le rapport entre la charge de cette espèce dans la troposphère et son flux d'émission. Le temps de vie du SO<sub>2</sub> volcanique à l'échelle globale dans la simulation CA14 est de 2,67 jours, ce qui est plus long que pour le temps de vie du SO<sub>2</sub> volcanique de l'année 2013, qui est de 1,55 jours. Ainsi, une plus grande quantité de SO<sub>2</sub> est émise dans la moyenne troposphère dans la simulation CA14, où il demeure plus longtemps, comparée à l'étude de L21. Ceci explique également que la contribution des volcans à la charge en SO<sub>2</sub> soit aussi forte. Elle est de 28,6%, ce qui est plus de 10% supérieure à la contribution volcanique en 2013, qui était seulement de 17,4%.

La charge troposphérique en sulfate a augmenté entre l'année 2013 et l'année 2014, mais seulement de 9%, en passant de 0,70 à 0,76 Tg S. Elle reste également cohérente avec celles des études précédemment citées qui estiment la charge troposphérique de sulfate entre 0,53 et 0,81 Tg S. La part de la charge en sulfate due aux émissions volcaniques, quant à elle,

est passée de 25,4% à 27,6%. Cette augmentation de la contribution volcanique à la charge troposphérique en sulfate est beaucoup plus faible que pour le  $\text{SO}_2$  (à peine 2%). Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe précédent, dans la simulation CA14, il y a plus de  $\text{SO}_2$  volcanique émis par des éruptions, et donc émis dans la moyenne et haute troposphère. À ces altitudes, le temps de vie du  $\text{SO}_2$  est augmenté car il y a moins de vapeur d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Or, la formation de sulfate se fait majoritairement par oxydation du  $\text{SO}_2$  en phase gazeuse. Ainsi, en 2014, les émissions éruptives ne contribuent pas beaucoup plus à former des aérosols sulfatés comparé à 2013.

Les dépôts totaux de soufre dans la simulation CA14 sont estimés à 85,3 Tg S avec une majorité de dépôt humide. Plus précisément, la répartition en fonction des types de dépôts est la suivante : 54% de dépôt humide, 35% de dépôt sec et 11% de sédimentation. Ces résultats sont quasiment identiques à ceux de L21 pour une année non-éruptive, ce qui suggère que le fait de prendre en compte plus d'émissions éruptives ne semble pas beaucoup modifier la répartition des dépôts d'espèces soufrées dans le modèle. Cependant, en dépit d'une faible augmentation des quantités de dépôts de soufre entre l'année 2013 et 2014 (respectivement de 5, 3 et 9%), les contributions volcaniques sont fortement modifiées. En effet, dans l'étude L21, les émissions volcaniques représentent 33% des dépôts humide, 5% des dépôts sec et 24% de sédimentation, contre 18%, 6% et 26% respectivement dans CA14. Il est possible que les différences dans le bilan, entre l'année 2013 et 2014, ne soient pas uniquement la conséquence des différences dans les émissions volcaniques injectées. En effet, les paramètres météorologiques peuvent jouer un rôle dans les différences entre l'étude de L21 et cette étude-ci. Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons plus particulièrement à ce point, en comparant la simulation CA14 avec la simulation CA14W13 (voir partie 6.3).

De manière générale, bien que les émissions volcaniques de soufre ne représentent qu'une part relative de 16% des émissions totales de soufre, la contribution volcanique à la charge en espèces soufrées et aux dépôts de soufre représente une part relative supérieure, à l'exception des dépôts sec. Ainsi, la contribution volcanique au bilan des espèces soufrées troposphériques est non-linéaire. Cette affirmation est d'autant plus vraie pour une année éruptive, telle que l'année 2014 étudiée ici, comparé à une année non-éruptive [L21].

### 6.2.2 Distribution spatiale et verticale

La figure 6.2.1 montre la localisation des volcans référencés dans l'inventaire de CARN ET AL. (2016, 2017) pour l'année 2014. Ceux-ci n'étant pas répartis de manière homogène dans le monde, il est évident que la distribution des espèces soufrées due aux émissions volcaniques ne

le sera pas non plus. Dans cette section, nous analysons la distribution spatiale et verticale des espèces soufrées à l'échelle globale et évaluons l'impact des émissions volcaniques sur celle-ci. Dans la suite de cette section, une distinction est faite pour la dénomination des espèces soufrées entre les sources volcaniques et les autres sources (non-volcaniques).

### 6.2.2.1 Distribution spatiale

Regardons dans un premier temps les contributions des émissions volcaniques à la surface du modèle. La contribution volcanique globale moyenne du SO<sub>2</sub> (figure 6.2.2a) est de seulement 1%, ce qui est encore moins important que dans L21 pour l'année 2013 peu éruptive (figure 10a de L21, voir chapitre 5). Ainsi, étant donné que les émissions de dégazage passif de l'année 2014 sont légèrement inférieures à celles de 2013, et bien que les émissions éruptives soient plus importantes mais émises directement dans la moyenne à haute troposphère, l'impact à la surface est moindre. Cependant, dans l'environnement proche des volcans, nous observons tout de même des fortes contributions des émissions volcaniques, particulièrement au Vanuatu, où elles peuvent atteindre 90%. Nous notons également une forte contribution de environ 60% à la surface du Groenland; contribution qui était nulle dans l'étude de L21 (figure 10a de L21, voir chapitre 5). Or, que ce soit pour l'année 2013 ou 2014, il n'y a aucune émission passive des volcans islandais. Cette différence entre les résultats de l'année 2013 et de l'année 2014 peut s'expliquer premièrement par l'occurrence d'une éruption volcanique majeure dans l'hémisphère nord au cours de l'année 2014. Sachant que l'altitude moyenne du Groenland est de plus de 1000 m, il est probable que les émissions de cette éruption aient atteint la surface du Groenland. Deuxièmement, dans cette région, l'impact relatif des émissions volcaniques est d'autant plus important que les concentrations de fond en SO<sub>2</sub> sont basses.

Concernant la contribution des émissions volcaniques aux concentrations de surface du sulfate (6.2.2b), elle est plus importante que pour le SO<sub>2</sub> avec une valeur moyenne globale de 11%. Nous notons effectivement que le sulfate volcanique a un impact spatial plus large. Nous pouvons retrouver des contributions volcaniques de plus de 50% à des distances de plusieurs centaines de kilomètres des sources d'émissions volcaniques. Sur les continents, et spécialement dans l'hémisphère nord, la contribution volcanique aux concentrations de surface du sulfate reste limitée. En effet, comme l'étude de L21 l'a montré, sur les continents, les émissions anthropiques de SO<sub>2</sub> sont prédominantes et y forment une majorité des aérosols sulfatés. Au contraire, les émissions volcaniques par dégazage passif contribuent très peu. Mais, dans la simulation CA14 contrairement à l'étude de L21 (figure 10b de L21, voir

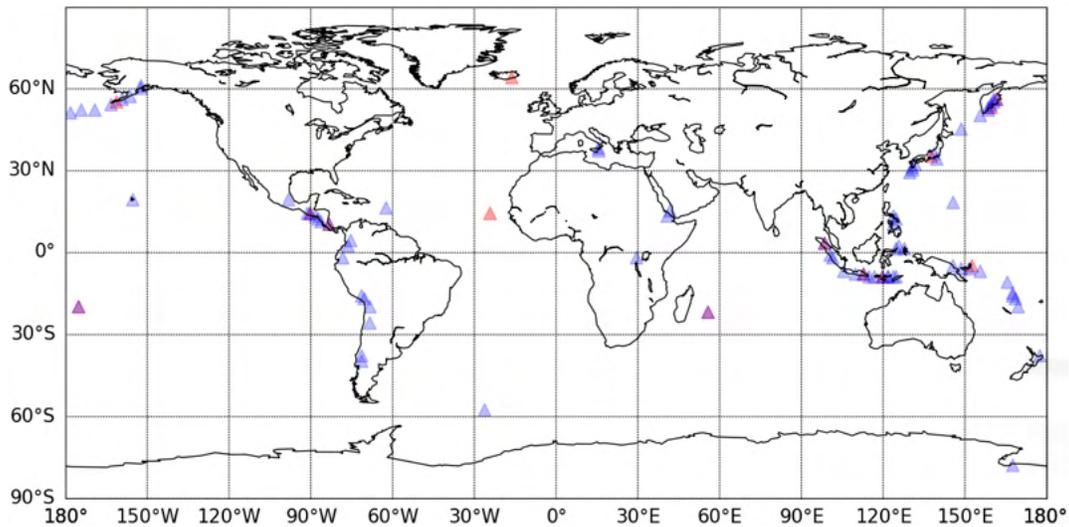


FIGURE 6.2.1 – Carte de la localisation des volcans recensés dans l'inventaire de CARN ET AL. (2016,2017) pour l'année 2014. Les volcans bleus correspondent aux volcans ayant des émissions passives, les volcans rouges correspondent à ceux ayant des émissions éruptives et les volcans violets correspondent aux volcans appartenant aux deux catégories, soit les volcans ayant des émissions passives et au moins un événement éruptif en 2014.

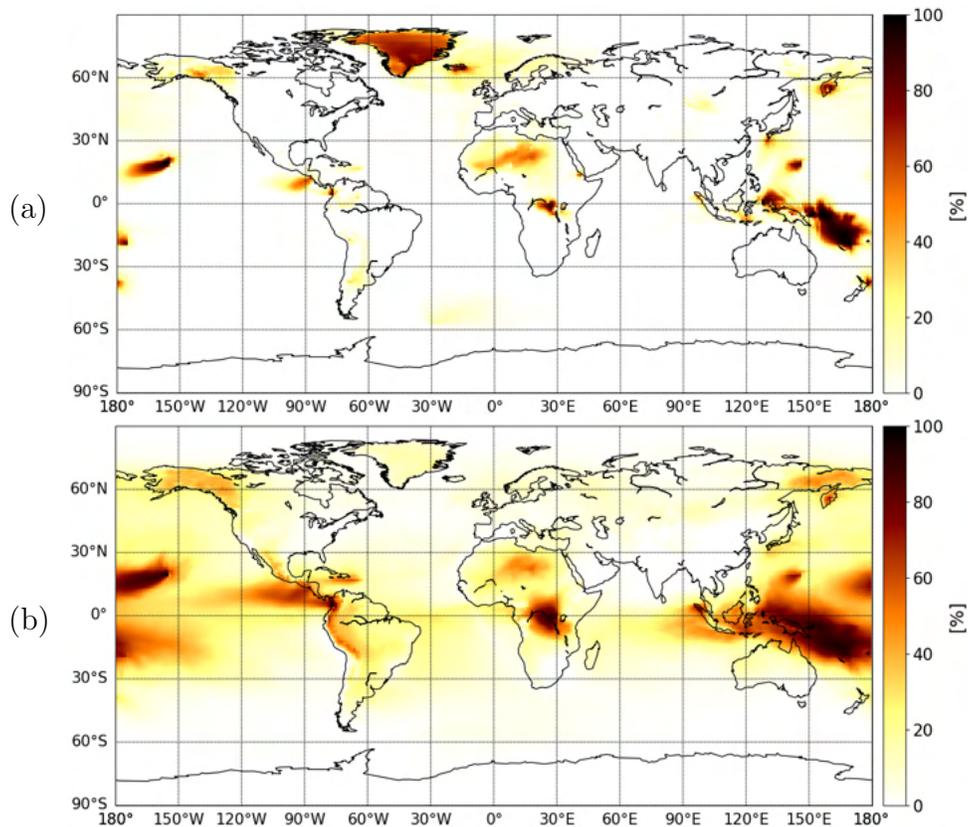


FIGURE 6.2.2 – Cartes des moyennes annuelles dans CA14 de contribution volcanique aux concentrations de surface (a) de  $\text{SO}_2$  et (b) de sulfate (en %).

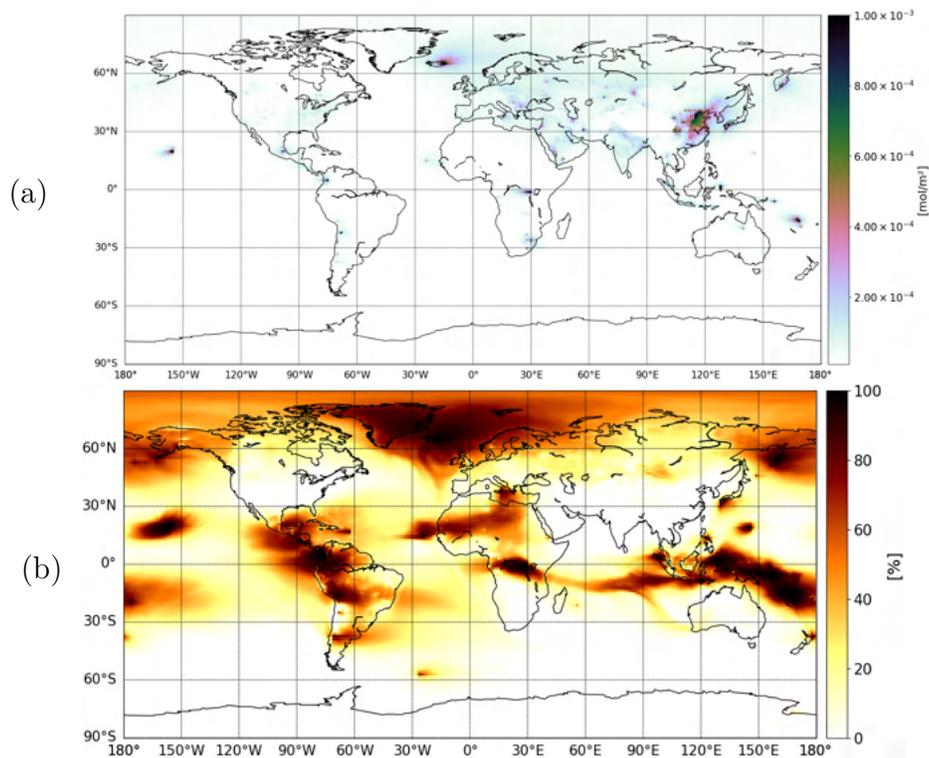


FIGURE 6.2.3 – Cartes de (a) la moyenne annuelle dans CA14 des colonnes de SO<sub>2</sub> (en mol/m<sup>2</sup>) et (b) de la contribution volcanique à celles-ci (en %).

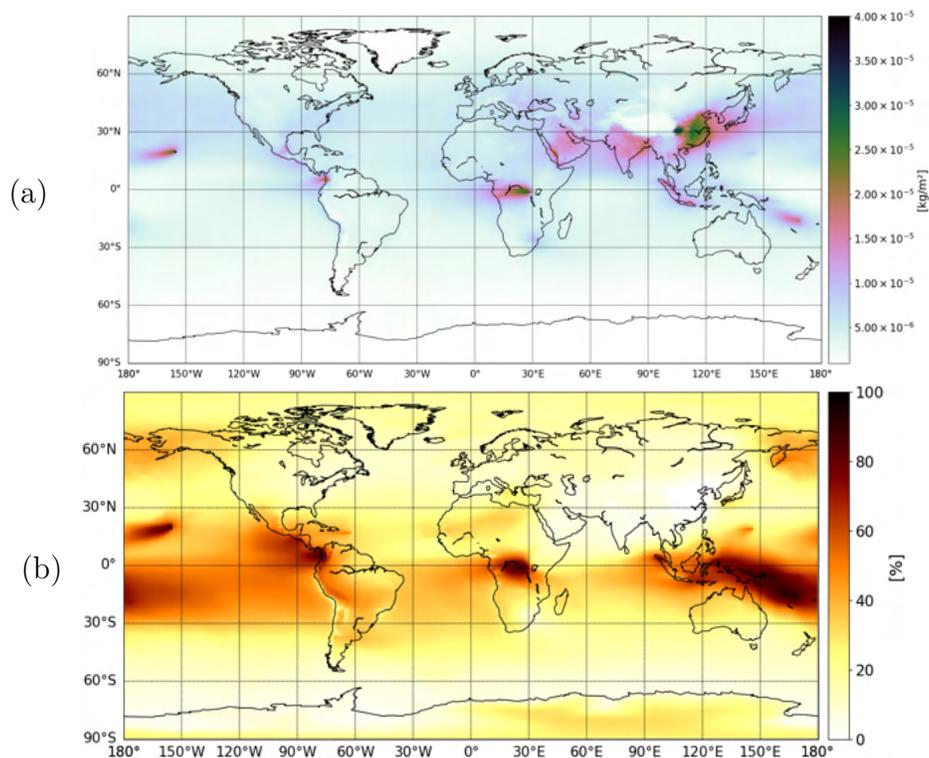


FIGURE 6.2.4 – Cartes de (a) la moyenne annuelle dans CA14 des colonnes de sulfate (en kg/m<sup>2</sup>) et (b) de la contribution volcanique à celles-ci (en %).

chapitre 5), il y a sur l'Europe du Nord et la Russie, une contribution volcanique d'environ 15% au sulfate de surface. Ce sont donc des traces d'émissions éruptives.

Ces résultats semblent montrer que, tout comme les émissions volcaniques de dégazage passif peuvent avoir un impact significatif sur les concentrations en espèces soufrées à la surface (et donc sur la qualité de l'air) dans l'environnement proche des volcans, les émissions éruptives peuvent également avoir un impact non négligeable, à la fois proche du volcan mais aussi à des distances de plusieurs centaines de kilomètres.

La figure 6.2.3a montre la distribution spatiale du  $\text{SO}_2$  troposphérique annuel moyen à l'échelle globale. À la différence des concentrations de surface, les émissions volcaniques contribuent beaucoup plus aux colonnes troposphériques des espèces soufrées. Comparée à l'étude de L21, et comme nous l'avons vu dans les tables 6.2.2 et 6.2.1, la contribution volcanique aux espèces soufrées troposphériques est également plus importante dans la simulation CA14. Les colonnes troposphérique de  $\text{SO}_2$  les plus fortes se trouvent dans les régions polluées telles que la Chine, mais également dans l'environnement proche des volcans, en particulier ceux émettant de fortes quantités par dégazage passif (Ambrym, Kilauea, Nyamuragira, ...) ou ceux ayant une éruption majeure en 2014 (Holuhraun). Concernant le sulfate troposphérique, nous retrouvons également les colonnes les plus fortes dans les régions polluées telles que la Chine ou l'Inde et autour des volcans (figure 6.2.4a). Les figures 6.2.3b et 6.2.4b montrent la contribution des émissions volcaniques respectivement aux colonnes troposphériques de  $\text{SO}_2$  et de sulfate en moyenne annuelle sur le globe. Nous notons que les contributions sont maximales autour des sources volcaniques. Cependant, une différence majeure est visible dans les hautes latitudes et plus précisément au-dessus de l'Islande. La contribution volcanique maximale au  $\text{SO}_2$  troposphérique est de 80% dans cette région, mais de seulement 20% pour le sulfate troposphérique. Or, dans l'étude de L21, les contributions volcaniques dans cette région étaient très faibles pour le sulfate et le  $\text{SO}_2$  troposphérique. Cette différence entre les résultats de L21 et la simulation CA14 peut donc s'expliquer par des différences d'émissions volcaniques, et plus particulièrement des émissions éruptives. Ainsi, la forte contribution volcanique aux colonnes troposphériques de  $\text{SO}_2$  est due à une éruption volcanique, mais cette éruption volcanique ne contribue pas beaucoup au sulfate troposphérique. Ceci confirme l'analyse que nous avons faite sur le bilan des espèces soufrées troposphériques (table 6.2.1). Les émissions éruptives de  $\text{SO}_2$ , émises à dans la moyenne troposphère, sont moins susceptibles de s'oxyder en sulfate, par manque de vapeur d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Ainsi, les émissions éruptives contribuent peu à la formation d'aérosols sulfatés.

### 6.2.2.2 Distribution verticale

La figure 6.2.5 montre les distributions verticales de la charge globale annuelle moyenne en SO<sub>2</sub> et en sulfate de la simulation CA14. Une distinction est faite entre les espèces volcaniques et non-volcaniques afin de pouvoir distinguer leurs principales différences.

La distribution verticale du SO<sub>2</sub> (figure 6.2.5) montre une forte charge en SO<sub>2</sub> non-volcanique proche de la surface. Ce sont principalement les émissions anthropiques qui dominent avec une valeur maximale de 31 Gg S près de la surface. En revanche, le SO<sub>2</sub> volcanique est dominant entre 700 et 350 hPa, soit entre environ 3 et 8 km correspondant aux altitudes d'injection des émissions volcaniques. Nous notons à ces altitudes une charge moyenne de 12 Gg S de SO<sub>2</sub> volcanique. Au-dessus de 150 hPa, dans la stratosphère, nous remarquons également que le SO<sub>2</sub> volcanique est plus important que le SO<sub>2</sub> non-volcanique. En effet, en 2014, un total de sept éruptions volcaniques avec des hauteurs d'injection supérieures à 10 km sont recensées et elles représentent 7,3% des émissions volcaniques éruptives totales dans la simulation CA14. Ces résultats sont différents de ceux obtenus de L21 où le SO<sub>2</sub> non-volcanique dominait sur toute la verticale (figure 8a de L21, voir chapitre 5). Cela prouve que ce sont les émissions éruptives, et non les émissions par dégazage passif, qui induisent ce comportement sur la distribution verticale du SO<sub>2</sub> dans la simulation CA14.

Concernant la distribution verticale du sulfate (figure 6.2.5b), nous notons des quantités de sulfate volcanique inférieures aux quantités de sulfate non-volcanique sur toute la verticale. Le sulfate non-volcanique est plus concentré dans la basse troposphère, avec un maximum de concentration de 29 Gg S vers 950 hPa. Le sulfate volcanique, en revanche, est bien réparti verticalement dans la troposphère, avec une charge moyenne de 10 Gg S, entre 900 et 400 hPa ; quasiment trois fois moins que la charge en sulfate non-volcanique. Bien que des éruptions volcaniques, dans la simulation CA14, injectent le SO<sub>2</sub> à des altitudes plus élevées que les émissions anthropiques, le sulfate volcanique n'est pas prépondérant devant le sulfate non-volcanique dans la moyenne troposphère. Ce sont les mêmes conclusions que celles trouvées pour l'année 2013 ; année dominée par les émissions passives [L21]. Il semble donc que les émissions éruptives ne constituent pas un apport supplémentaire conséquent pour la charge troposphérique globale annuelle moyenne de sulfate volcanique.

La figure 6.2.6a représente la moyenne zonale annuelle des concentrations de sulfate dans la simulation CA14. En raison des activités anthropiques, une majorité du sulfate global se trouve dans l'hémisphère nord et dans la basse troposphère (maximum à 900 hPa). Cependant, en regardant uniquement le sulfate volcanique (figure 6.2.6b), nous remarquons qu'il se situe majoritairement dans les tropiques (où se situe une grande majorité des volcans,

## 6.2. BILAN TROPOSPHÉRIQUE DES ESPÈCES SOUFRÉES D'UNE ANNÉE ÉRUPTIVE

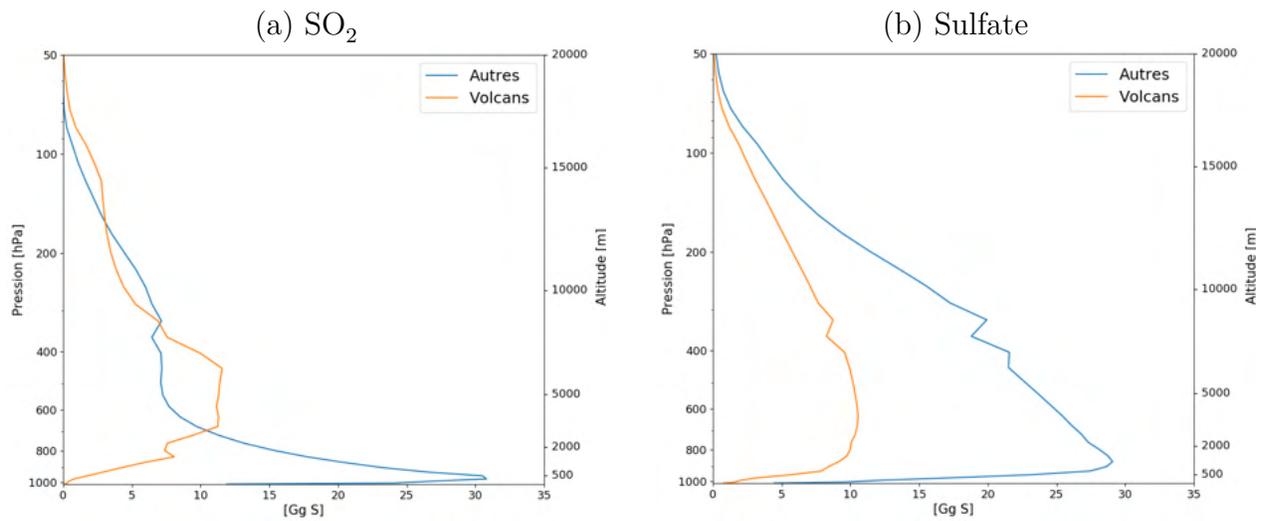


FIGURE 6.2.5 – Distributions verticales de la charge globale annuelle moyenne dans CA14 de (a)  $\text{SO}_2$  et de (b) sulfate, associées aux sources volcaniques et non-volcaniques.

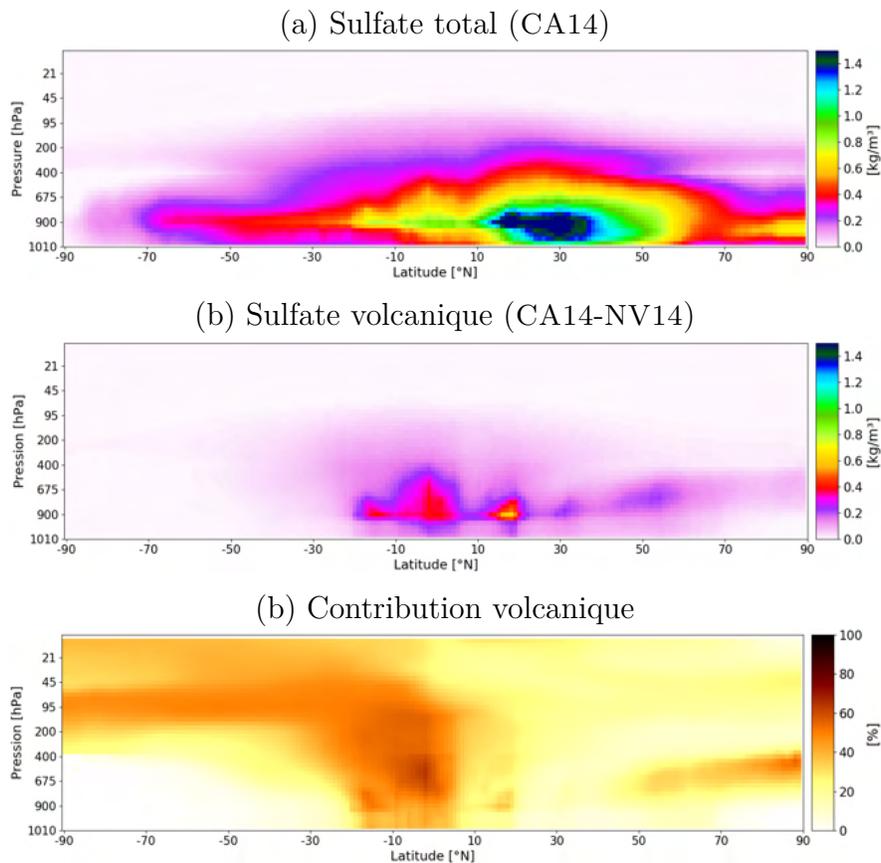


FIGURE 6.2.6 – Coupe zonale de la moyenne annuelle dans CA14 (a) des concentrations totales de sulfate (en  $\text{kg/m}^3$ ), (b) des concentrations volcaniques de sulfate (en  $\text{kg/m}^3$ ) et de la contribution volcanique aux concentrations de sulfate (en %).

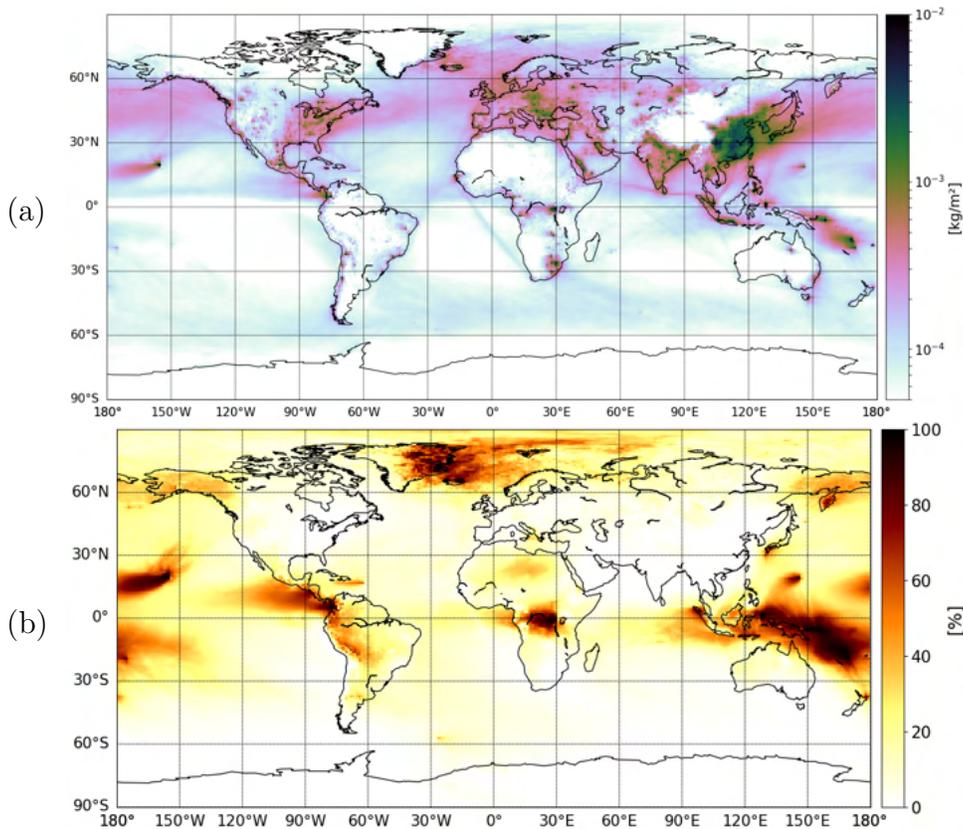


FIGURE 6.2.7 – Cartes de (a) la moyenne annuelle dans CA14 des dépôts de soufre (en  $\text{kg/m}^2$ ) et (b) de leur contribution volcanique (en %).

voir figure 6.2.1) et entre 900 et 500 hPa. Nous notons également une zone de concentration de sulfate volcanique (d'environ  $0,3 \text{ kg/m}^2$ ) au-dessus de la latitude  $50^\circ\text{N}$ , qui correspond à la latitude du Holuhraun. Ainsi, l'émission éruptive du Holuhraun, émise directement dans la troposphère et située dans une zone éloignée de toute autre source d'émission de soufre, a une contribution faible mais notable aux concentrations troposphériques de sulfate. Ceci est confirmé sur la figure 6.2.6c où nous observons une contribution volcanique relative de sulfate de 30 à 50%, entre les latitudes 50 et  $90^\circ\text{N}$ . De même, dans les tropiques la contribution volcanique de sulfate est importante; en moyenne 50% et allant jusqu'à 70% à une altitude de 600 hPa. À ces latitudes, tout comme montré dans L21 (figure 9c, voir chapitre 5), le sulfate volcanique est facilement transporté vers la haute troposphère, voire jusqu'à la stratosphère, grâce à la circulation atmosphérique générale. Ce point peut expliquer la distribution verticale quasiment uniforme visible sur la figure 6.2.5b.

### 6.2.3 Dépôts soufrés

Les dépôts de soufre totaux dans la simulation CA14 sont principalement localisés dans l'hémisphère nord et dans les régions urbanisées du monde, telles que la Chine, l'Inde, l'Europe ou l'Amérique du Nord (figure 6.2.7a). Ces dépôts correspondent à du dépôt de soufre anthropique, ce qui est prouvé sur la figure 6.2.7b où nous notons que ces régions présentent une faible contribution des volcans aux dépôts totaux de soufre (moins de 10%). En plus des régions urbanisées, nous notons aussi de fortes quantités de dépôt de soufre dans l'environnement proche des volcans (à la fois ceux ayant de fortes émissions passives et ceux ayant des émissions éruptives). Ces dépôts de soufre volcanique représentent à l'échelle globale une moyenne annuelle de 15% des dépôts totaux de soufre. Mais, la contribution des émissions volcaniques aux dépôts totaux de soufre est variable entre le dépôt sec, le dépôt humide et la sédimentation. La contribution volcanique est plus forte pour la sédimentation et le dépôt humide, avec des valeurs annuelles moyennes respectives de 26 et 18%. En revanche, le dépôt sec des émissions volcaniques ne représente que 6%. Ces résultats sont assez différents de l'année 2013, dominée par les émissions passives [L21], où la contribution des volcans au dépôts de soufre est de 33, 24 et 5% respectivement pour le dépôt humide, la sédimentation et le dépôt sec. Ainsi, tout comme nous en avons discuté dans la section 6.2.1, il est possible que ces différences, notamment pour le dépôt humide, entre les résultats de l'étude de L21 sur les émissions passives et les résultats de cette étude, soient dû aux différences de conditions météorologiques entre les années 2013 et 2014. Nous nous intéressons plus en détail à ce point dans la partie suivante.

## 6.3 Impact des conditions météorologiques

Outre les différences dues aux quantités d'émissions volcaniques injectées entre l'année 2013 et 2014, les conditions météorologiques sont également différentes. Ainsi, il est possible que les différences discutées entre l'étude de L21 et la simulation CA14 soient impactées par la variation des conditions météorologiques. Dans cette partie, nous allons donc comparer la simulation CA14, non plus avec l'étude de L21, mais avec la simulation croisée CA14W13. Ainsi, nous pourrions dissocier l'impact dû aux émissions volcaniques de celui dû aux conditions météorologiques de l'année 2014, par rapport à l'année 2013. Pour rappel, la simulation CA14W13 prend en compte les mêmes forçages que la simulation CA14 (y compris les émissions volcaniques), sauf les paramètres météorologiques (pression, température, vent, précipitation, . . .) qui sont de l'année 2013.

Pour la simulation CA14W13 uniquement, la contribution relative des émissions volcaniques doit être calculée par rapport à la simulation NV14W13, qui prend en compte les mêmes paramètres météorologiques. Ainsi, le calcul se fait de la manière suivante :

$$ContributionX = 100 * \frac{X_{CA14W13} - X_{NV14W13}}{X_{CA14W13}} \quad (6.3.1)$$

où les grandeurs  $X_{CA14W13}$  et  $X_{NV14W13}$  correspondent à l'espèce  $X$  considérée dans la simulation CA14W13 et NV14W13 respectivement.

### 6.3.1 Impact sur le bilan du soufre troposphérique

	Émissions de soufre	Charge SO <sub>2</sub>	Charge Sulfate	Dépôts de soufre		
				Humide	Sec	Sédim.
Total (Tg S)	83,39	0,35	0,72	45,66	29,58	8,43
	<i>Contributions par source au bilan troposphérique (%)</i>					
Volcans	16,4	28,3	27,4	35,6	5,3	24,3
Autre	83,6	71,7	72,6	64,4	94,7	75,7

TABLE 6.3.1 – Identique à la table 6.2.1 pour la simulation CA14W13.

Entre la simulation CA14 (table 6.2.1) et CA14W13 (table 6.3.1), les termes du bilan diffèrent très légèrement. La charge troposphérique annuelle moyenne en SO<sub>2</sub> est égale entre les deux simulations et la contribution volcanique est proche, avec 28,3% pour la simulation CA14W13 contre 28,6% pour CA14. De même, la charge troposphérique en sulfate change peu. Elle est légèrement moins forte dans la simulation CA14W13, ce qui suggère que la réaction d'oxydation du SO<sub>2</sub> en sulfate est en moyenne moins efficace dans cette simulation et/ou que le sulfate est un peu plus déposé dans la simulation CA14W13 que dans CA14. Cependant, la contribution volcanique reste quasiment identique avec 27,4% et 27,6%, respectivement pour CA14W13 et CA14. Ainsi, en moyenne annuelle, la charge troposphérique des espèces soufrées n'est pas vraiment changée entre les deux simulations, mais il est possible que leur distribution spatiale le soit.

Concernant les quantités de dépôts de soufre, elles sont réduites dans la simulation CA14W13 comparées à la simulation CA14, mais que légèrement (moins de 2%). Les dépôts humides totaux sont réduits de moins de 1%, tandis que les dépôts sec totaux et la sédimentation totale sont réduits de respectivement 2 et 7%. En revanche, nous notons que les contributions par source aux dépôts de soufre sont très différentes entre CA14W13 et CA14, surtout pour le dépôt humide. En d'autres termes, pour les dépôts humides, la contribution volcanique augmente considérablement (et donc la contribution des autres sources

diminue) entre les deux simulations. Elle est passée de 18,2% pour la simulation CA14 à 35,6% pour la simulation CA14W13, ce qui se rapproche de la valeur de contribution volcanique aux dépôts de soufre trouvée par L21 avec une valeur 33%. En terme de quantités, cela représente quasiment un doublement des quantités de dépôt humide de soufre volcanique, en passant de 8,36 Tg S à 16,25 Tg S. Pour le dépôt sec et la sédimentation, la contribution volcanique est légèrement diminuée entre la simulation CA14W13 et CA14.

De l'analyse du bilan des espèces soufrées de la simulation CA14W13 (table 6.3.1), nous avons vu que la charge annuelle globale du SO<sub>2</sub> et du sulfate troposphérique n'est quasiment pas modifiée, comparée à la simulation CA14. Cependant, la distribution spatiale peut être différente, notamment en raison des différences des paramètres du vent qui changent le transport des panaches volcaniques. De la même manière, les quantités annuelles moyennes de soufre déposées ne sont quasiment pas changées entre les deux simulations, mais la contribution volcanique l'est. Tout particulièrement, la contribution volcanique du dépôt humide est fortement augmentée. Le dépôt humide étant dépendant des précipitations, cela signifie qu'il y a des différences de précipitations entre l'année 2013 et 2014.

Dans la suite de cette section, nous nous intéresserons donc uniquement à l'impact du vent et des précipitations.

### 6.3.2 Impact sur le transport des panaches

Entre l'année 2013 et 2014, les paramètres météorologiques du vent diffèrent. Par exemple, dans la région du Holuhraun (Islande), nous notons que les vents zonaux d'ouest sont plus forts sur l'année 2013 (figure 6.3.1a), ce qui limite le transport du panache vers le Groenland et entraîne un transport plus rapide vers l'Europe en 2013 (simulation CA14W13) comparé à 2014 (CA14). De même, les vents méridiens de sud sont plus forts sur l'Europe (notamment de l'Espagne à l'Islande) en 2014 (figure 6.3.1a). Ainsi, en 2013, les vents méridiens de sud plus faibles facilitent le transport du panache volcanique du Holuhraun vers l'Europe comparé à 2014. La figure 6.3.2, qui représente la contribution volcanique annuelle moyenne des colonnes de SO<sub>2</sub> dans la simulation CA14W13, l'illustre bien. Nous notons que la contribution volcanique est légèrement plus forte sur l'Europe de l'Est et moins forte sur le Groenland dans CA14W13 que dans CA14 (figure 6.2.3b).

Ainsi, les différences de vent, entre les deux années, changent légèrement la distribution spatiale des espèces soufrées. Mais, ceci ne modifie quasiment pas la charge troposphérique annuelle globale des espèces soufrées, comme nous l'avons vu dans la section précédente.

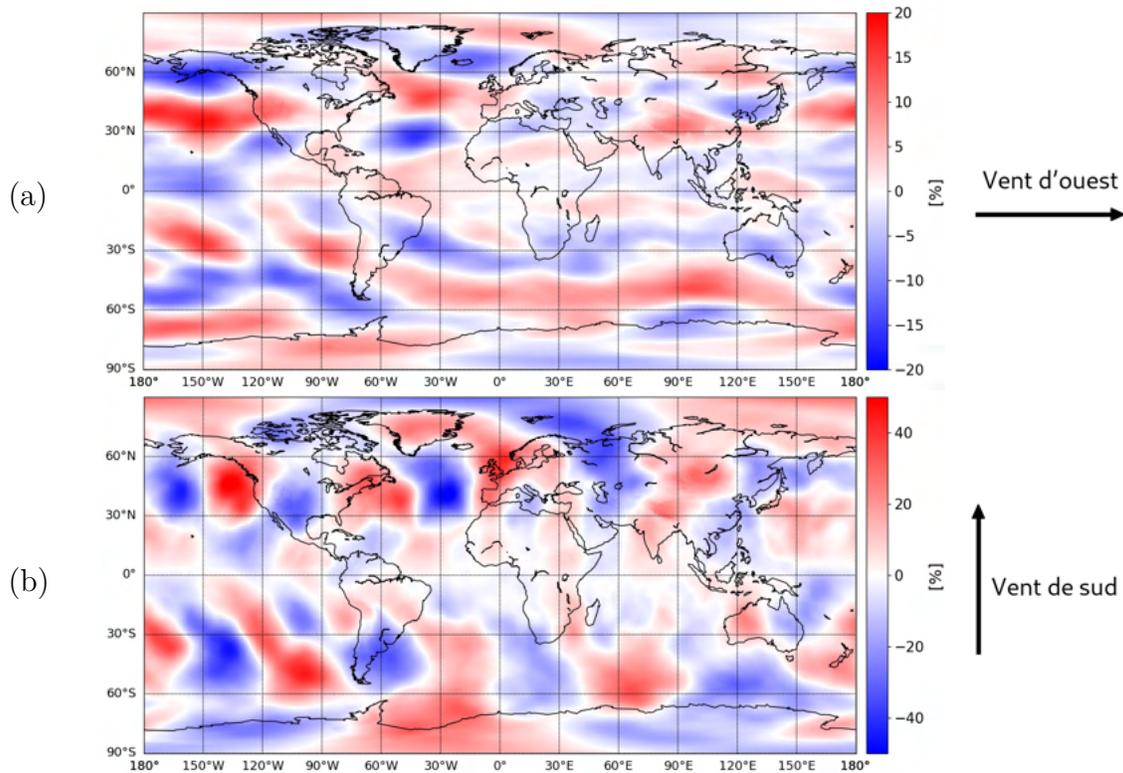


FIGURE 6.3.1 – Cartes des différences relatives (en %) entre la simulation CA14 et CA14W13 des vents troposphériques moyens, entre 1 et 13 km, (a) zonaux (Est-Ouest) et (b) méridionaux (Nord-Sud). Les zones bleues correspondent à des vents zonaux d'ouest ou méridiens de sud plus forts en 2013 qu'en 2014, tandis que les zones rouges correspondent à des vents zonaux d'ouest ou méridiens de sud plus forts en 2014 qu'en 2013.

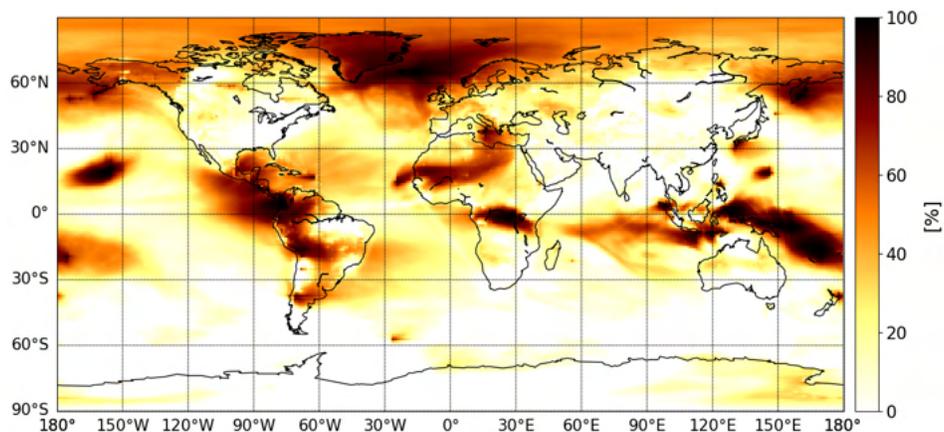


FIGURE 6.3.2 – Carte annuelle moyenne de la contribution volcanique des colonnes de SO<sub>2</sub> dans la simulation CA14W13 (en %).

### 6.3.3 Impact sur les dépôts de soufre

Comme nous l'avons vu dans la section 6.3.1, les principales différences dans les dépôts de soufre sont les différences de dépôt humide. Or, les dépôts humides sont dépendants des précipitations. Durant l'année 2014, il y a eu, en moyenne globale annuelle, légèrement plus de précipitations qu'en 2013 ; avec 945 mm par an dans la simulation CA14 contre 938 mm par an pour la simulation CA14W13. Ainsi, nous nous attendons bien à avoir quantitativement moins de dépôts humides dans la simulation CA14W13 que dans la simulation CA14.

Comme nous en avons discuté dans la section 6.3.1, les quantités annuelles moyennes totales de dépôts de soufre sont bien plus faibles dans la simulation CA14W13 que dans CA14. Cependant, nous avons plus de dépôts humides volcaniques (section 6.3.1). Ceci s'explique par la localisation des différences de précipitations entre l'année 2014 et 2013 (figure 6.3.3). En effet, nous remarquons qu'une des régions où les précipitations sont plus fortes en 2014 est autour de l'équateur sur l'océan Pacifique. Or, il n'y a pas beaucoup de volcans à cet endroit (figure 6.2.1). Au contraire, sur l'Océanie, et plus précisément du Nord de l'Australie au Sud de la Chine et de l'Est de l'île de Sumatra (Indonésie) à l'Est de la Papouasie-Nouvelle-Guinée, nous notons qu'il y a eu plus de 20% de précipitations en plus en 2013 qu'en 2014 (figure 6.3.3b). Or, dans cette région, il y a un grand nombre de volcans, dont l'Ambrym (Vanuatu ; -16,2°N et 168,1°E) qui est le plus gros émetteur passif de SO<sub>2</sub>. Ainsi, les dépôts humides de soufre dans cette région sont principalement des dépôts humides de soufre volcanique. Ceci est bien illustré sur la figure 6.3.4b, où nous notons bien que les dépôts de soufre autour des volcans dans la région de l'Océanie sont plus importants dans CA14W13 que dans CA14. L'île de Sumatra est une exception, où nous avons plus de dépôts de soufre en 2014 qu'en 2013. Mais c'est également une zone où il y a plus de précipitations en 2014 qu'en 2013 (figure 6.3.3b).

### 6.3.4 Résumé de l'impact des conditions météorologiques

Nous pouvons déduire de cette analyse de sensibilité aux paramètres météorologiques que les différences entre la simulation CA14 et CA14W13 sont principalement sur le dépôt humide. Elles sont dues aux variations des précipitations entre l'année 2014 et 2013. Bien qu'il y ait quantitativement moins de précipitations en 2013 qu'en 2014, il y a une conjonction entre les zones où il y a plus de précipitations en 2013 et les zones où il y a de grandes quantités d'émissions volcaniques. Ainsi, les quantités de dépôts de soufre volcanique sont plus importantes dans CA14W13 que dans CA14.

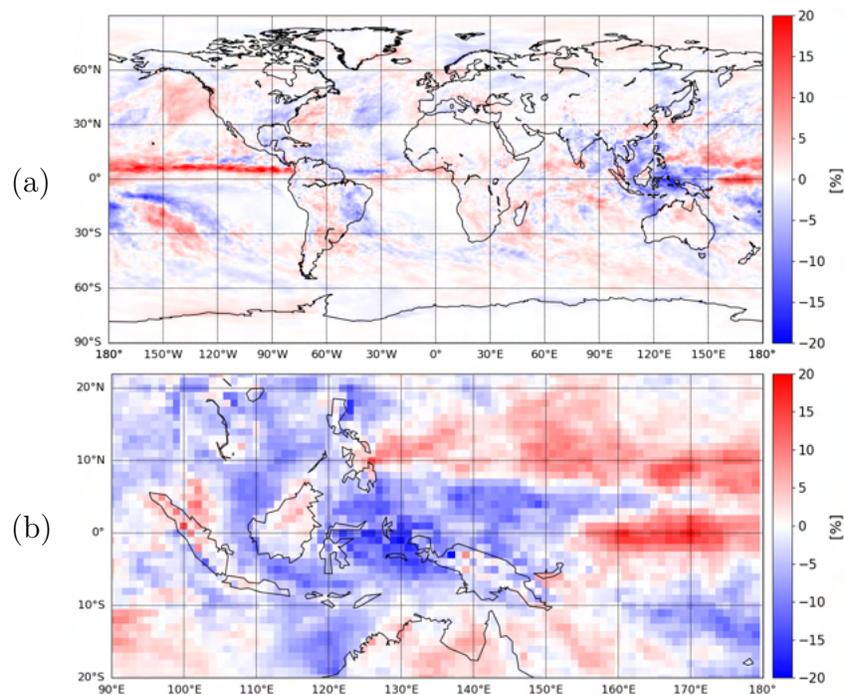


FIGURE 6.3.3 – Cartes des différences relatives de précipitations moyennes entre 2014 et 2013 (en %) à l'échelle (a) globale et (b) régionale sur l'Océanie. Les zones bleues (resp. rouges) correspondent à des précipitations plus fortes (resp. plus faibles) en 2013 qu'en 2014.

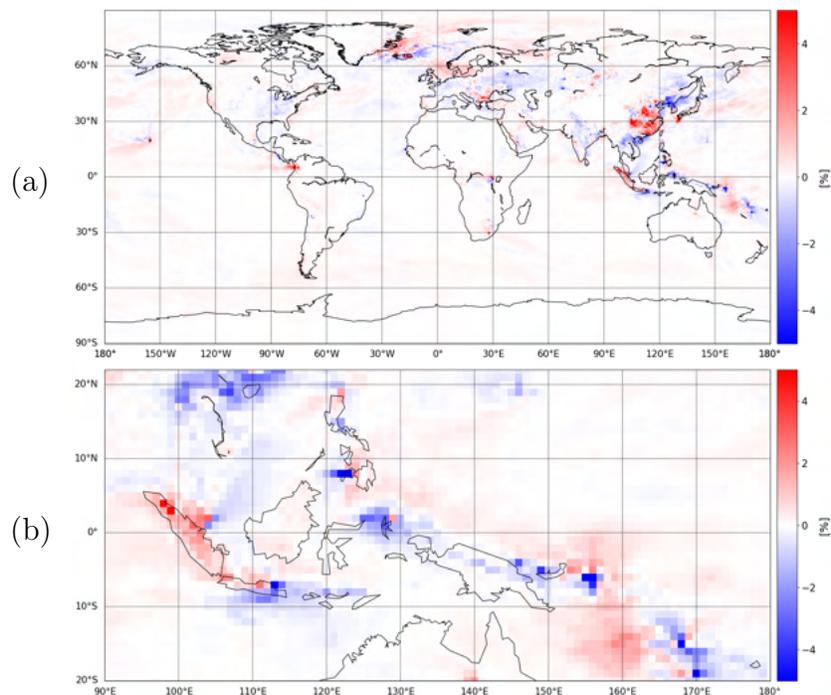


FIGURE 6.3.4 – Cartes des différences relatives entre CA14 et CA14W13 des dépôts humides de soufre annuels moyens (en %), à l'échelle (a) globale et (b) régionale sur l'Océanie. Les zones bleues (resp. rouges) correspondent à des dépôts de soufre plus importants (resp. plus faibles) dans CA14W13 que dans CA14.

En revanche, la charge troposphérique en espèces soufrées est peu changée entre les simulations CA14 et CA14W13 ; seule la distribution spatiale des espèces l'est. Ainsi, les différences de contribution volcanique à la charge en espèces soufrées, dont nous avons discuté dans la section 6.2.1, entre la simulation CA14 (pour une année très éruptive) et l'étude de L21 (pour une année non éruptive) sont peu impactées par les conditions météorologiques. Ceci signifie que le fait d'injecter plus d'émissions éruptives de SO<sub>2</sub> dans la simulation CA14, est bien la cause de la nette augmentation de la charge troposphérique en SO<sub>2</sub> dans la simulation CA14.

## 6.4 Impact de l'éruption du Holuhraun

Comme nous l'avons vu dans la partie 6.2, outre les différences de conditions météorologiques entre l'année 2013 et 2014, il y a les différences d'émissions volcaniques et particulièrement d'émissions éruptives. Parmi les éruptions de l'année 2014, celle du Holuhraun représente plus de 80% des émissions éruptives totales et a une contribution non négligeable, à la fois à l'échelle globale et à l'échelle régionale sur l'Europe. Dans cette partie, nous souhaitons quantifier l'impact de cette éruption sur le bilan et la distribution des espèces soufrées et des quantités de dépôts de soufre. Après une brève description de l'éruption et de ces particularités, nous allons comparer la simulation CA14 à la simulation CANH14, à la fois à l'échelle annuelle et globale puis à l'échelle régionale sur l'Europe sur la période de l'éruption. Pour rappel, la simulation CANH14 comprend les mêmes paramètres que la simulation CA14, à la différence que seule l'éruption du Holuhraun n'est pas prise en compte dans les émissions volcaniques de SO<sub>2</sub> (table 6.1.1). Étant donné que nous voulons uniquement évaluer l'impact de l'éruption du Holuhraun, nous ne calculerons plus la contribution volcanique (comme dans les parties précédentes), mais la contribution du Holuhraun :

$$\text{Contribution}_X = 100 * \frac{X_{CA14} - X_{CANH14}}{X_{CA14}} \quad (6.4.1)$$

où les grandeurs  $X_{CA14}$  et  $X_{CANH14}$  correspondent à l'espèce  $X$  considérée dans la simulation CA14 et CANH14 respectivement.

### 6.4.1 Description de l'éruption

Dans l'inventaire de CARN ET AL. (2016), l'éruption du Holuhraun dure du 31 août 2014 au 31 décembre 2014. Au total, une quantité de 4,3 Tg de SO<sub>2</sub> est émise sur cette période avec un flux de 35 kt de SO<sub>2</sub> par jour. L'altitude du volcan est relativement basse (800 m), mais l'altitude du panache de l'éruption est de 5 kilomètres dans CARN ET AL. (2016). Ainsi, les

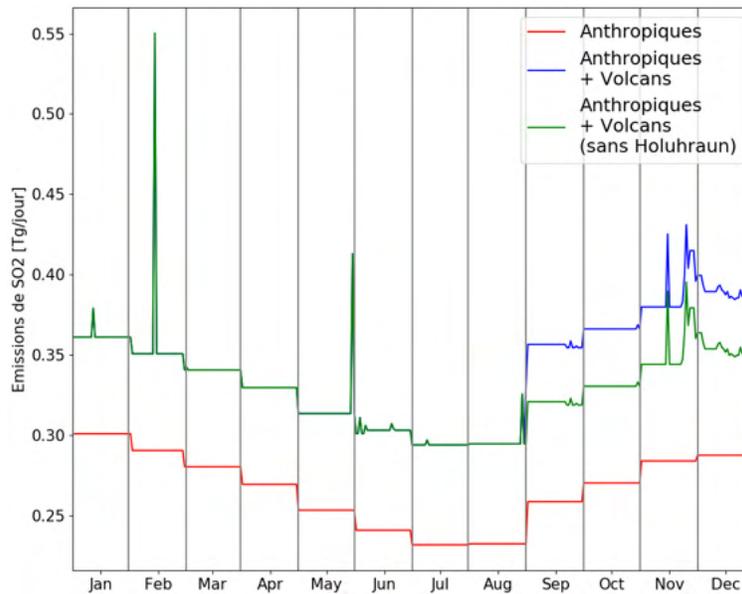


FIGURE 6.4.1 – Série temporelle des émissions de SO<sub>2</sub> en Tg par jour pour l'année 2014 ; émissions non-volcaniques (rouge), plus les émissions volcaniques avec (bleu) et sans (vert) les émissions éruptives du Holuhraun.

émissions volcaniques sont émises dans la troposphère libre. Dans l'inventaire de CARN ET AL. (2016), le flux d'émission et l'altitude du panache sont estimés être constants du début à la fin de l'éruption (figure 6.4.1).

La particularité de cette éruption est principalement sa longue durée avec des flux d'émissions quotidiens importants dans la basse et moyenne troposphère. Ainsi, elle a eu un impact considérable sur l'hémisphère nord. Quelques études se sont intéressés à cette éruption et tout particulièrement son impact sur la qualité de l'air en Europe [par exemple SCHMIDT ET AL. (2015), BOICHU ET AL. (2016, 2019)]. Ces études se concentrent plutôt sur l'impact ponctuel de quelques panaches volcaniques sur des échelles de temps de l'ordre de quelques jours. Dans notre étude, nous souhaitons étudier son impact sur les quatre principaux mois de l'éruption (septembre à décembre 2014) à l'échelle globale et régionale.

## 6.4.2 Impact à l'échelle globale

### 6.4.2.1 Impact sur le bilan du soufre troposphérique

Les émissions de SO<sub>2</sub> de l'éruption du Holuhraun représentent un peu moins de 3% des émissions totales de soufre en 2014 à l'échelle globale (table 6.4.1). Bien que cette contribution ne soit pas majeure, elle reste tout de même importante pour une seule éruption volcanique, qui pour rappel, représente 16% des émissions volcaniques totales sur 2014. Nous

	Émissions de soufre	Charge SO <sub>2</sub>	Charge Sulfate	Dépôts de soufre		
				Humide	Sec	Sédim.
Total (Tg)	83,39	0,35	0,76	45,96	30,22	9,08
	<i>Contributions par source au bilan troposphérique (%)</i>					
Holuhraun	2,6	11,4	1,3	5,8	3,1	8,2
Autre	97,4	88,6	98,7	94,2	96,9	91,8

TABLE 6.4.1 – *Moyenne annuelle globale dans CA14 des émissions de soufre, de la charge en SO<sub>2</sub> et sulfate et des quantités de dépôts de soufre en Tg S. La contribution des espèces soufrées due à l'éruption du Holuhraun ou aux autres sources (volcaniques et non-volcaniques) sont en %. Sédim. = Sédimentation*

notons que les émissions de SO<sub>2</sub> volcanique du Holuhraun contribuent beaucoup à la charge troposphérique en SO<sub>2</sub>, avec un peu plus de 11%. En comparant ces résultats avec ceux de la table 6.2.1, nous en déduisons que les émissions du Holuhraun contribuent à une quantité non négligeable de la charge troposphérique en SO<sub>2</sub> volcanique (40%). En terme de temps de vie, nous obtenons même une valeur, pour le SO<sub>2</sub> émis par l'éruption du Holuhraun, de 6,73 jours. Cette estimation est presque trois fois plus grande que celle obtenue pour l'ensemble du SO<sub>2</sub> volcanique global dans la simulation CA14 (partie 6.2.1). Ceci démontre bien que l'augmentation de la charge troposphérique en SO<sub>2</sub> dans la simulation CA14 est due aux émissions de l'éruption du Holuhraun.

En revanche, dans la moyenne troposphère, la transformation du SO<sub>2</sub> en sulfate est moins efficace car on y trouve moins de vapeur d'eau nécessaire à l'oxydation du SO<sub>2</sub> en phase aqueuse (voie d'oxydation majoritaire du SO<sub>2</sub>). Ainsi, avec une altitude d'injection du SO<sub>2</sub> à 5 kilomètres (soit dans la moyenne troposphère), cette éruption volcanique contribue moins à la formation de sulfate, que des émissions volcaniques passives dans la basse troposphère. De plus, même si ce facteur est minoritaire, l'éruption a eu lieu entre septembre et décembre 2014. Or, à cette période de l'année, il y a moins d'ensoleillement dans les hautes latitudes, ce qui se traduit par une diminution de la photochimie et donc la diminution de quantités d'oxydants disponibles pour la réaction d'oxydation du SO<sub>2</sub>. La contribution de l'éruption du Holuhraun à la charge troposphérique de sulfate est de 1,3% du sulfate total et d'un peu moins de 5% du sulfate volcanique. Dans la partie 6.2.1, nous avons vu que les émissions volcaniques contribuent à quasiment 28% de la charge troposphérique de sulfate total. Ceci signifie que ce sont majoritairement les émissions volcaniques par dégazage passif ou les petites éruptions volcaniques (injection dans la basse troposphère) qui participent le plus à la formation de sulfate volcanique.

Les dépôts de soufre dus à l'éruption du Holuhraun représentent 5% des dépôts totaux de

soufre et se font majoritairement sous forme de dépôt humide (61%) et en moindre quantité sous forme de dépôt sec (22%) et sédimentation (17%). En hiver dans l'hémisphère nord et dans les hautes latitudes, les précipitations sont plus importantes que durant le reste de l'année. Ainsi, il est logique que les dépôts de soufre de l'éruption du Holuhraun soient principalement des dépôts humides. En regardant les valeurs de la contribution de l'éruption aux dépôts totaux de soufre, nous notons qu'elles ne sont pas négligeables avec respectivement 6, 3 et 8% pour le dépôt humide, le dépôt sec et la sédimentation. En comparant avec la table 6.2.1, la contribution de l'éruption du Holuhraun aux dépôts de soufre volcanique est de 54% pour le dépôt sec et 32% pour le dépôt humide et la sédimentation, en moyenne annuelle. Tous ces résultats confirment que l'éruption volcanique du Holuhraun représente une éruption majeure de l'année 2014 et qu'elle impacte grandement le bilan des espèces soufrées troposphériques à l'échelle globale.

#### 6.4.2.2 Impact sur la distribution spatiale

La figure 6.4.2a montre la différence absolue des colonnes de SO<sub>2</sub> annuelles moyennes entre la simulation CA14 et CANH14. Les différences dans la distribution du SO<sub>2</sub> troposphérique se situent principalement dans l'environnement proche du volcan islandais. Nous notons aussi que l'éruption volcanique impacte légèrement le nord de l'Europe et tout particulièrement le nord du Royaume-Uni et les pays scandinaves. La contribution de l'éruption aux colonnes de SO<sub>2</sub> peut atteindre, en moyenne annuelle, les 60-80% (figure 6.4.2b), mais la majorité des zones impactées sont des zones peu ou pas peuplées (hautes latitudes, > 60°N). La contribution relative de l'éruption y est assez forte étant donné que les autres sources de soufre y sont rares. Sur l'Europe, où il y a beaucoup d'émissions anthropiques et des émissions passives de l'Etna, la contribution de l'éruption aux colonnes de SO<sub>2</sub> est beaucoup plus faible. La contribution de l'éruption aux concentrations de surface de SO<sub>2</sub> est encore plus limitée géographiquement (figure 6.4.2c). À l'exception de l'Islande, qui est sous l'influence directe de l'éruption, et du Groenland, dont l'altitude moyenne est de plus de 1000 m et situé dans une zone sans autre émission de SO<sub>2</sub>, l'impact à la surface ne dépasse pas, en moyenne annuelle, les 20%. En définitive, en moyenne annuelle, à la surface, l'impact relatif de l'éruption sur le dioxyde de soufre n'est pas fort. Mais nous avons vu avec la validation de la simulation CA14 (partie 6.1.3.2), mais également dans des études antérieures de cette éruption [SCHMIDT ET AL. (2015), BOICHU ET AL. (2016, 2019)], que ponctuellement, l'éruption peut avoir un impact non négligeable, même à la surface, et particulièrement au plus fort de l'éruption (au mois de septembre).

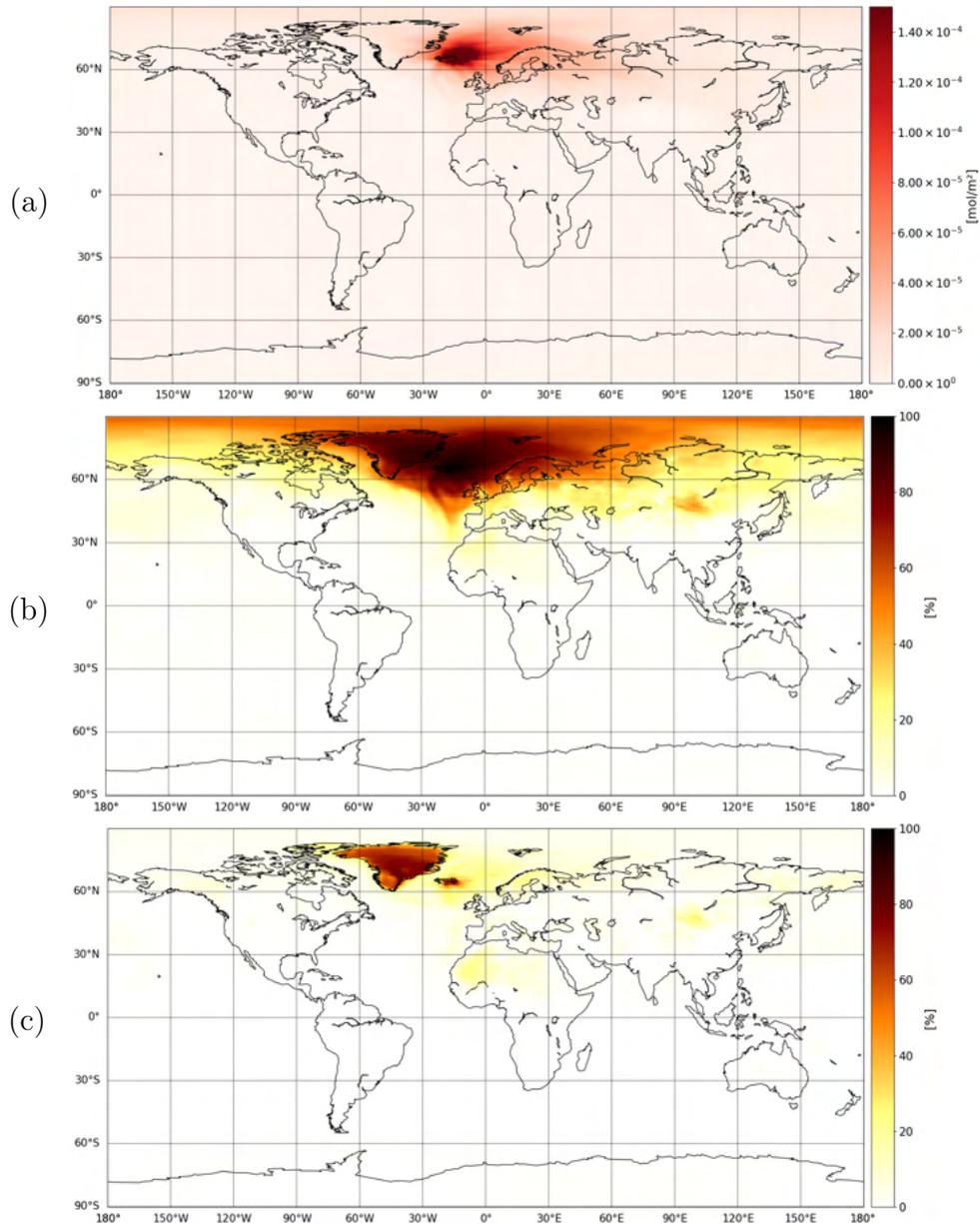


FIGURE 6.4.2 – (a) Carte de la différence absolue entre CA14 et CANH14 de la moyenne annuelle des colonnes de SO<sub>2</sub> (en mol/m<sup>2</sup>). Cartes des contribution de l'éruption du Holuhraun (b) aux colonnes et (c) aux concentrations de surface de SO<sub>2</sub> (en %).

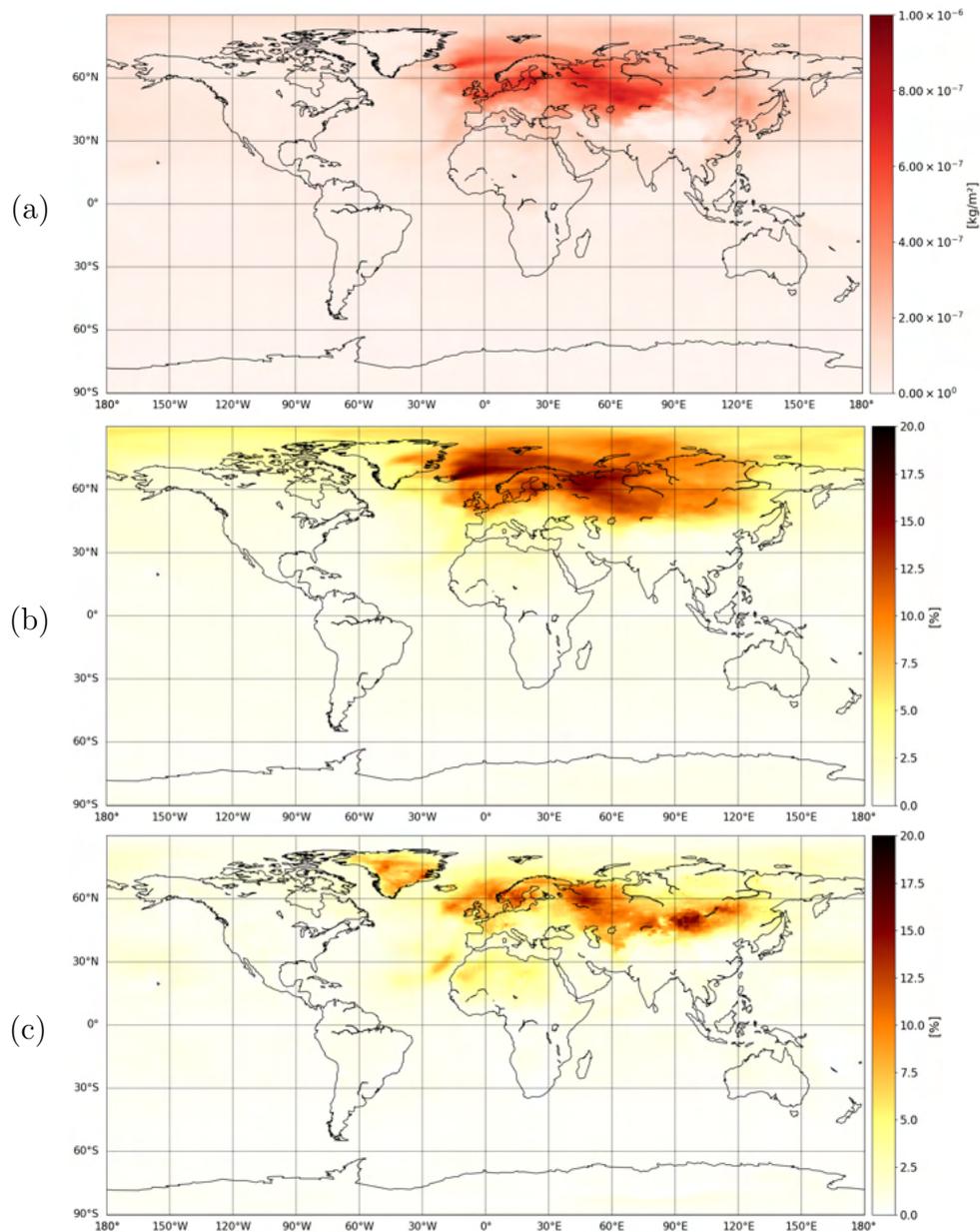


FIGURE 6.4.3 – (a) Carte de la différence absolue entre CA14 et CANH14 de la moyenne annuelle des colonnes de sulfate (en kg/m<sup>2</sup>). Cartes des contribution de l'éruption du Holuhraun (b) aux colonnes et (c) aux concentrations de surface de sulfate (en %).

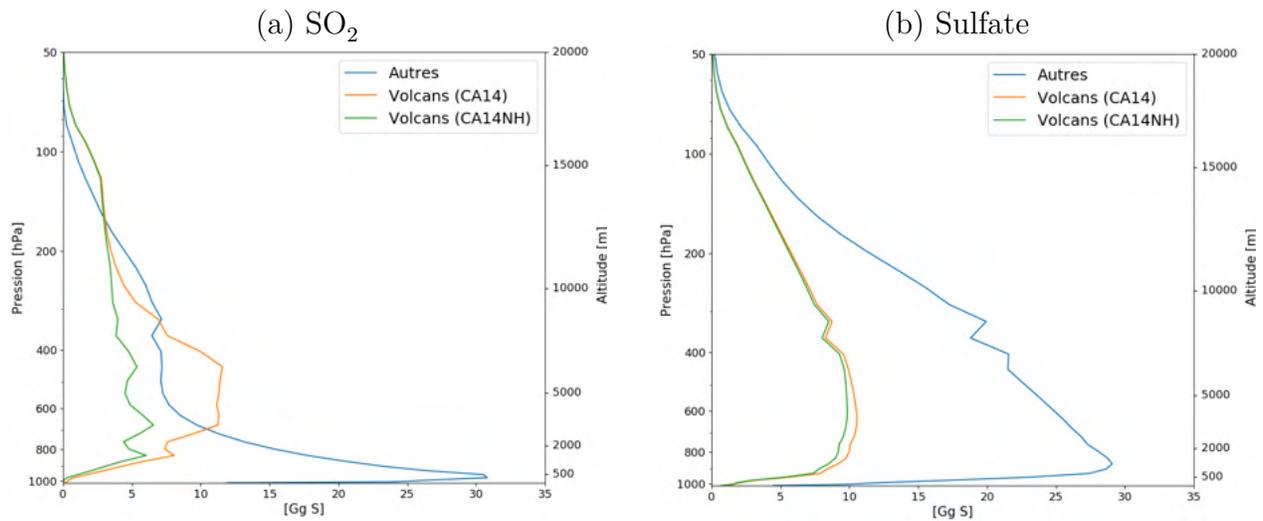


FIGURE 6.4.4 – Profils verticaux globaux moyens dans CANH14 de (a) SO<sub>2</sub> et de (b) sulfate associés aux sources volcaniques et aux autres sources. Le profil vertical de simulation CA14 est ajouté pour la comparaison.

La figure 6.4.3a présente pour le sulfate l'impact de l'éruption sur les concentrations troposphériques de sulfate moyennes annuelles. Cet impact est plus faible que pour le SO<sub>2</sub>. Cependant, la zone impactée par les aérosols sulfatés, issus de l'éruption du Holuhraun, est plus large. Elle s'étend sur la quasi-totalité de l'Europe et de la Russie. Les figures 6.4.3b et 6.4.3c montrent que la contribution relative de l'éruption aux concentrations troposphériques et de surface du sulfate sont faibles, avec un maximum sur l'Europe de respectivement 15 et 10%, en moyenne annuelle.

### 6.4.2.3 Impact sur la distribution verticale

La figure 6.4.4 montre la distribution verticale des espèces soufrées (SO<sub>2</sub> et sulfate) dans la simulation CANH14. Nous notons une grande différence entre le profil vertical de cette simulation (sans l'éruption du Holuhraun) et celui de la simulation CA14 (avec l'éruption du Holuhraun). En effet, les quantités de SO<sub>2</sub> volcanique sont fortement réduites dans la moyenne troposphère (entre 800 et 300 hPa) dans la simulation CANH14. Elles ne sont plus majoritaires devant les quantités de SO<sub>2</sub> non-volcanique. Le profil vertical global moyen de la simulation CANH14 est similaire à celui obtenu pour l'année 2013 où les émissions éruptives sont négligeables [L21]. Les émissions de SO<sub>2</sub> de l'éruption du Holuhraun, qui représentent plus de 80% des émissions éruptives totales de l'année 2014, impactent donc fortement la distribution verticale du SO<sub>2</sub> troposphérique de la moyenne troposphère.

En revanche, l'impact sur la distribution verticale du sulfate troposphérique est plus

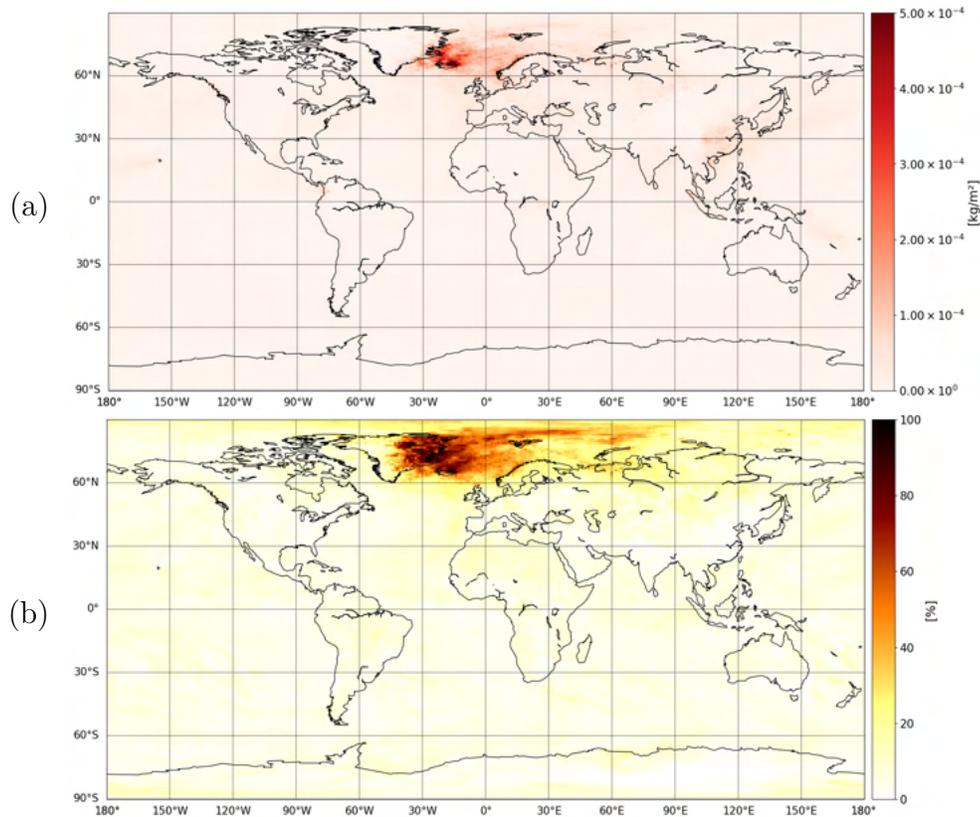


FIGURE 6.4.5 – (a) Carte de la différence absolue entre CA14 et CANH14 de la moyenne annuelle des dépôts de soufre (en kg/m<sup>2</sup>). (b) Contribution de l'éruption du Holuhraun aux dépôts totaux de soufre (en %).

faible (figure 6.4.4b). Comme nous l'avons vu dans la table 6.4.1, la charge troposphérique en sulfate dues à l'éruption est de seulement 1%, ce qui explique la faible différence entre la distribution verticale du sulfate volcanique entre les simulations CA14 et CANH14. Nous pouvons tout de même noter que bien que l'impact de l'éruption soit faible, il est bien réparti sur toute la troposphère libre (soit entre 950 et 350 hPa).

#### 6.4.2.4 Impact sur les dépôts de soufre

Les dépôts annuels moyens du soufre de l'éruption du Holuhraun se situent principalement dans les zones proches du volcan, au nord de l'océan Atlantique, allant de l'est du Groenland jusqu'aux côtes de la Norvège (figure 6.4.5a). Les mêmes conclusions que celles présentées dans la section 6.2.3, sur la répartition des types de dépôt, sont faites ici. La contribution maximale aux dépôts de soufre est celle du dépôt humide, tandis que celles du dépôt sec et de la sédimentation sont plus faibles (non montrées). Sur l'Europe et la Russie, la contribution de l'éruption aux dépôts de soufre ne dépasse pas les 10% (figure 6.4.5b). Cependant, nous

regardons ici la moyenne annuelle à l'échelle globale. Or, nous pouvons nous attendre à avoir un impact plus important de l'éruption en se focalisant sur l'échelle régionale (sur l'Europe qui est la zone la plus impactée) et sur les quatre mois de l'éruption. C'est l'objectif de la prochaine section.

### 6.4.3 Impact à l'échelle régionale sur l'Europe

Afin de regarder plus spécifiquement l'impact de l'éruption du Holuhraun à l'échelle régionale sur l'Europe, nous considérons un sous-domaine allant des latitudes  $30^{\circ}\text{N}$  à  $75^{\circ}\text{N}$  et des longitudes  $-30^{\circ}\text{E}$  à  $45^{\circ}\text{E}$  (figure 6.4.6). Afin de nous concentrer uniquement sur la période de l'éruption, nous ne regardons plus la moyenne annuelle, mais la moyenne temporelle sur les quatre mois de l'éruption en 2014 (soit de septembre à décembre). Tout comme dans la partie précédente, nous allons évaluer l'impact de l'éruption sur le bilan des espèces soufrées troposphériques et la distribution des espèces soufrées à la surface et des dépôts de soufre.

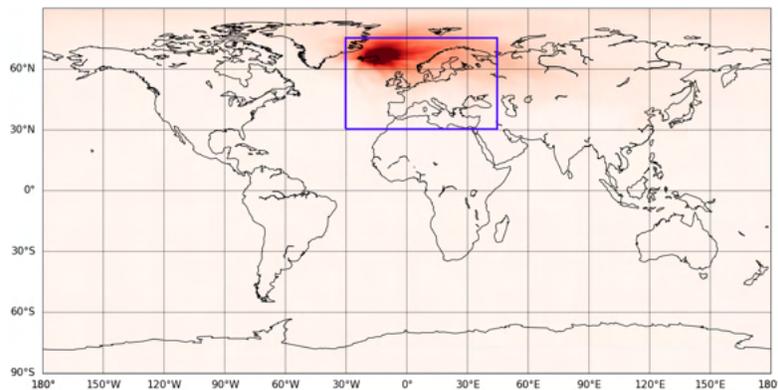


FIGURE 6.4.6 – Présentation du sous-domaine utilisé pour calculer les bilans du soufre sur l'Europe (encadré bleu). Le fond de carte correspond à la différence absolue en moyenne annuelle des colonnes de  $\text{SO}_2$  entre CA14 et CANH14 (figure 6.4.2a).

#### 6.4.3.1 Impact sur le bilan du soufre troposphérique

La table table 6.4.2 présente le bilan troposphérique moyen, sur les quatre mois de l'éruption sur l'Europe de la simulation CA14. Celui-ci est composé des émissions de soufre, de la charge en  $\text{SO}_2$ , de la charge en sulfate, des dépôts de soufre (dépôts humide et sec et sédimentation) et des quantités de soufre importées/exportées de l'Europe (une valeur positive correspond à de l'export à l'extérieur de l'Europe, tandis qu'une valeur négative correspond à de l'import à l'intérieur de l'Europe). À l'échelle régionale, nous remarquons que l'éruption du Holuhraun représente une part conséquente des émissions totales de soufre, avec plus de

	Émissions de soufre	Charge SO <sub>2</sub>	Charge Sulfate	Dépôts de soufre			Import /Export
				Humide	Sec	Sédim.	
Total (Gg S)	5048	96	46	1756	1313	177	1660
	<i>Contributions par source au bilan troposphérique (%)</i>						
Holuhraun	43,5	64,6	17,4	44,8	15,5	36,2	64,5
Autre	56,5	35,4	82,6	55,2	84,5	63,8	35,5

TABLE 6.4.2 – Moyenne sur l'Europe et la période septembre-décembre 2014 dans CA14 des émissions de soufre, de la charge en SO<sub>2</sub> et sulfate et des quantités de dépôts de soufre en Gg S. La contribution des espèces soufrées due à l'éruption du Holuhraun ou aux autres sources (volcaniques et non-volcaniques) sont en %. Une valeur positive (resp. négative) de la variable Import/Export signifie que les espèces soufrées sont exportées en-dehors du domaine (resp. importées dans le domaine). Sédim. = Sédimentation

43%. Ainsi, bien que l'Europe concentre de fortes quantités d'émissions de SO<sub>2</sub> anthropiques, le SO<sub>2</sub> émis par l'éruption volcanique contribue très fortement à la charge en SO<sub>2</sub> troposphérique. L'éruption est même majoritaire en terme de charge en SO<sub>2</sub> devant les autres sources de SO<sub>2</sub> (émissions anthropiques et émissions passives de l'Etna) avec une contribution de 65%. En revanche, l'éruption contribue moins à la charge en sulfate troposphérique, avec seulement 17% de la charge totale de sulfate troposphérique. Une large majorité des aérosols sulfatés formés sur l'Europe est donc issue des émissions anthropiques.

Au total, 1660 Tg de soufre est directement exporté en-dehors de l'Europe, ce qui représente 32,9% des émissions totales de soufre du domaine d'étude. Et sur l'ensemble du soufre exporté, les émissions du Holuhraun en représentent une large majorité (64,5%). Étant donné que les émissions éruptives du Holuhraun sont injectées dans le modèle, directement dans la troposphère (à une altitude 5 km), le panache volcanique est plus facilement transporté par les vents d'altitude en-dehors du domaine étudié.

Outre les espèces soufrées transportées en-dehors du domaine ou contribuant à la charge troposphérique sur l'Europe, plus de la moitié des émissions totales de soufre ont été déposées (64%). Sur l'ensemble de ces dépôts, plus de la moitié est déposé sous forme de dépôt humide (54%). Une grande part, représentant 40% des dépôts totaux, se fait aussi sous forme de dépôt sec. Enfin, seule une petite partie des dépôts se fait sous forme de sédimentation (6%). Cette distribution est logiquement différente de celle obtenue à l'échelle annuelle globale (table 6.4.1), où la répartition entre le dépôt humide, le dépôt sec et la sédimentation était respectivement de 61, 22 et 17%. En effet, regarder spécifiquement une région du monde et se focaliser sur quelques mois de l'année fait que les paramètres qui influencent les dépôts (précipitations pour le dépôt humide ou type de sol pour le dépôt sec) sont différents. En regardant spécifiquement la contribution de l'éruption du volcan islandais aux dépôts de

soufre, nous notons qu'elle est plutôt forte pour le dépôt humide et la sédimentation et plutôt faible pour le dépôt sec, avec respectivement une valeur de 44,8, 36,2 et 15,5%. Ces valeurs sont bien supérieures à celles obtenues à l'échelle globale (table 6.4.1), ce qui montre qu'une part non négligeable des dépôts de soufre dus à l'éruption du Holuhraun se fait dans le domaine d'étude.

### 6.4.3.2 Impact à la surface

Étant donné que dans cette partie nous nous concentrons sur l'Europe, nous allons particulièrement analyser les cartes de concentrations de surface des espèces soufrées et des dépôts de soufre. En effet, l'Europe est une région densément peuplée, il est donc important de pouvoir évaluer l'impact d'une éruption volcanique majeure à la surface.

La figure 6.4.7 montre les cartes de contribution de l'éruption du Holuhraun sur les concentrations moyennes de surface en (a)  $\text{SO}_2$  et (b) en sulfate et (c) les dépôts de soufre sur la période d'étude (de septembre à décembre 2014).

Concernant le  $\text{SO}_2$  de surface (figure 6.4.7a), la contribution de l'éruption du Holuhraun reste limitée sur l'Europe, à l'exception des pays scandinaves, où un grand nombre de panaches volcaniques y ont été transportés. Sur cette région, nous trouvons des contributions volcaniques moyennes allant jusqu'à 50-60%. Cependant, les concentrations de fond de surface en  $\text{SO}_2$  étant initialement très faibles, l'impact de l'éruption y reste très limité, en moyenne sur les quatre mois de l'éruption. Néanmoins, la littérature montre que ponctuellement des panaches volcaniques ont dégradé la qualité de l'air au cours de l'éruption [par exemple SCHMIDT ET AL. (2015), BOICHU ET AL. (2016, 2019)]. Sur le reste de l'Europe, la contribution de l'éruption reste en-dessous de 20%.

La contribution de l'éruption sur les concentrations de surface de sulfate est plus faible, mais couvre une zone plus large (figure 6.4.7b). Elle atteint une valeur de 30-40% sur l'Europe du nord. En France, la contribution atteint même 20%, ce qui n'est pas négligeable. Les aérosols sulfatés formés par du  $\text{SO}_2$  volcanique déjà transporté loin de la source, peuvent se retrouver à des distances encore plus éloignées de la source. Nous remarquons qu'ils impactent de manière non négligeable une large partie de l'Europe, ce qui peut également entraîner une dégradation de la qualité de l'air européenne.

Enfin, concernant les dépôts de soufre (figure 6.4.7c), nous notons que comme le  $\text{SO}_2$ , l'influence de l'éruption du Holuhraun est principalement localisée sur l'Europe du nord, avec une contribution maximale de 70% sur les côtes de la Norvège, ce qui n'est pas négligeable. En terme de quantité de dépôts, cela signifie que les dépôts de soufre de l'éruption

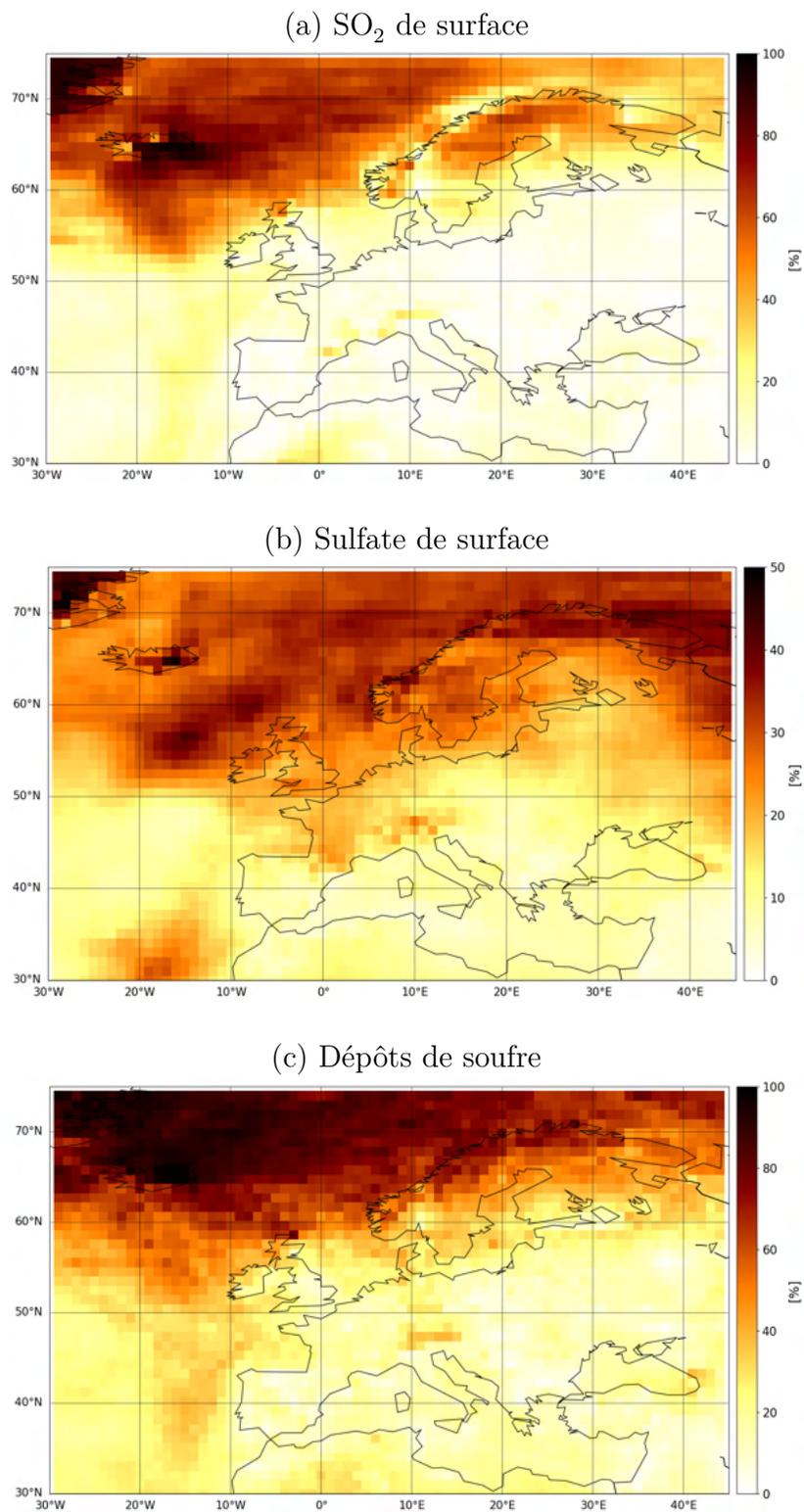


FIGURE 6.4.7 – Cartes des contributions de l'éruption du Holuhraun sur la période de septembre à décembre 2014 pour (a) les concentrations de surface SO<sub>2</sub>, (b) les concentrations de surface de sulfate et (c) les quantités de dépôts de soufre (en %).

du Holuhraun (principalement sur les côtes norvégiennes) sont équivalents à des quantités normales de dépôts de soufre anthropique des pays de l'Est de l'Europe, soit  $3 \times 10^{-4}$  kg/m<sup>2</sup>. Ce sont quasiment exclusivement les dépôts humides qui contribuent aux dépôts de soufre dans cette zone (non montrés). De manière générale, l'éruption volcanique du Holuhraun a une contribution très importante, supérieurs à 20%, sur l'ensemble du domaine d'intérêt.

#### 6.4.4 Résumé de l'impact de l'éruption du Holuhraun

Dans l'ensemble de cette partie, nous avons évalué l'impact de l'éruption du Holuhraun sur le bilan en soufre troposphérique, la distribution des espèces soufrées et les dépôts de soufre, à l'échelle globale et régionale sur l'Europe. En comparant les différences de résultats entre la simulation CA14 et la simulation CANH14, nous avons pu mettre en évidence l'impact important de l'éruption volcanique. Pour rappel, le Holuhraun a émis entre septembre et décembre 2014, 2,15 Tg S, soit 81,5% des émissions volcaniques éruptives totales de l'année 2014 et 16% des émissions volcaniques totales. Cette éruption représente donc un apport conséquent de soufre dans la troposphère.

L'étude à l'échelle annuelle et globale a permis de mettre en évidence que l'éruption du Holuhraun a impacté les concentrations des espèces soufrées sur une large partie de l'hémisphère nord. Le SO<sub>2</sub> émis lors de l'éruption étant injecté directement dans la troposphère libre (5 km), il contribue fortement à la charge troposphérique en SO<sub>2</sub> et moins à la charge troposphérique en sulfate. À ces altitudes, le temps de vie du SO<sub>2</sub> est plus long et la réaction d'oxydation en sulfate y est plus lente par manque de vapeur d'eau. Bien qu'il y ait de plus faibles quantités de sulfate dans la troposphère qui sont issues de l'éruption, par rapport au SO<sub>2</sub>, ces aérosols sulfatés sont plus facilement transportés à de longues distances. En revanche, l'impact sur les concentrations des espèces soufrées à la surface est très limité et les dépôts de soufre restent localisés dans les hautes latitudes.

L'étude à l'échelle régionale sur l'Europe et en moyenne sur la période de l'éruption a permis de montrer que l'éruption du Holuhraun joue un rôle important dans la composition troposphérique en soufre. En effet, les émissions de SO<sub>2</sub> de l'éruption représentent un peu moins de la moitié des émissions totales de soufre (44%). Parmi ces quantités émises par l'éruption du volcan, plus de la moitié est directement transportés en dehors du domaine d'intérêt. Ainsi, l'injection en altitude des émissions éruptives facilite le transport des émissions volcaniques loin de la source d'émission. Sur la période de l'éruption, les concentrations de surface en espèces soufrées sont également fortement impactées, en particulier sur le nord de l'Europe avec des conséquences néfastes pour la qualité de l'air. Enfin, nous avons égale-

ment montré qu'une part non négligeable des dépôts de soufre, dues à l'éruption, se situe sur l'Europe du Nord, ce qui suppose que la majorité des dépôts de l'éruption volcanique se font proche de la source. Par exemple, en Scandinavie, l'éruption volcanique contribue à 70% des dépôts de soufre totaux.

# Chapitre 7

## Modélisation à l'échelle régionale de l'éruption de l'Etna de Noël 2018

Dans le chapitre 6, nous avons vu, à l'aide du modèle de chimie-transport MOCAGE, que l'impact des émissions volcaniques et plus particulièrement l'impact d'une éruption volcanique majeure peut être non négligeable sur les bilans en espèces soufrées à l'échelle globale et régionale. Cependant, nous avons également noté que la représentation des panaches volcaniques pouvait être améliorée, notamment en affinant la résolution spatiale du modèle et en définissant correctement la source d'émission (quantités de  $\text{SO}_2$  émis, variabilité temporelle du flux ou encore hauteur d'injection du panache). Pour ce faire, il est important de prendre en compte les flux et les hauteurs d'émissions les plus réalistes possibles, à une fréquence temporelle la plus fine possible. En effet, dans le chapitre précédent, nous avons montré qu'avec uniquement une information de quantité totale d'émission quotidienne pour l'éruption du Holuhraun, la représentation du panache volcanique n'était pas toujours bonne comparée aux observations (transport et concentrations en  $\text{SO}_2$ ). Nous avons également vu qu'en fonction de l'instrument satellitaire utilisé et/ou de l'algorithme de restitution choisi, il existe des différences dans l'estimation des concentrations de  $\text{SO}_2$  dans les panaches volcaniques qui servent à l'évaluation du modèle ou pour les estimations de flux d'émission. D'ailleurs, depuis l'année 2018, la disponibilité des mesures de colonnes de  $\text{SO}_2$  de l'instrument TROPOMI, embarqué sur le satellite Sentinel-5 Precursor, permet de disposer d'une source d'information supplémentaire pour étudier les panaches volcaniques. TROPOMI dispose d'une résolution spatiale plus fine que les précédents satellites de ce type existants ( $3,5 \times 7,2 \text{ km}^2$ ) et d'une sensibilité au  $\text{SO}_2$  accrue.

Partant de ces constatations, l'étude présentée dans ce chapitre se propose de se focaliser

sur un cas d'étude très bien documenté par divers types d'observations pour discuter ces différents points plus en détail. Le choix est fait d'étudier l'éruption de l'Etna du 24 au 30 décembre 2018, pour laquelle les flux d'émissions ont été restitués par deux types d'instruments [CORRADINI ET AL., 2020-2021]. De plus, des estimations de colonnes troposphériques de SO<sub>2</sub> issues de divers instruments satellites sont disponibles, en particulier celles de TROPOMI. Pour les simulations, nous utilisons une version de MOCAGE à l'échelle régionale sur la Méditerranée avec une résolution horizontale de 0,2°x 0,2°, pour une représentation plus fine du transport du panache que dans les simulations présentées dans les chapitres 5 et 6.

## 7.1 Présentation du cas d'étude : éruption de l'Etna de Noël 2018

### 7.1.1 Description de l'éruption

L'Etna est un stratovolcan<sup>1</sup> avec plusieurs cratères, situé sur la côte est de la Sicile, dans le sud de l'Italie. C'est l'un des volcans les plus actifs du monde et le plus actif d'Europe, et l'une des plus importantes sources de SO<sub>2</sub> pendant et entre les éruptions [CARN ET AL., 2017]. Son type d'émission est majoritairement effusif, autrement dit en dégazage passif, mais depuis 2011, il est ponctué de plus de phases éruptives (allant de l'éruption strombolienne à des fontaines de lave). Il culmine à une hauteur de 3330 m au-dessus du niveau de la mer.

L'éruption de Noël 2018 de l'Etna a été précédée d'une période d'activité explosive modérée et de petites coulées de lave au niveau des cratères sommitaux [LAILOLO ET AL. (2019), CALVARI ET AL. (2020)]. Puis, au matin du 24 décembre, l'activité s'est accrue formant une large brèche éruptive sur le flanc sud-est du volcan, entre 2400 et 2900 m au-dessus du niveau de la mer. À 11 h 15 UTC (*Universal Time Coordinated*, dans le suite du manuscrit, l'ensemble des heures données sont en UTC), une large colonne de cendre et de SO<sub>2</sub> a été injectée dans la troposphère à une altitude maximale de 8 km au-dessus du niveau de la mer. La phase d'activité éruptive majeure a duré jusque dans l'après-midi du 24 décembre, mais les émissions de cendre et principalement de SO<sub>2</sub> ont continuées jusqu'au 30 décembre [plus de détails dans CORRADINI ET AL. (2020, 2021)].

Cette éruption volcanique a été choisie comme cas d'étude pour différentes raisons. Tout d'abord, cette éruption a injecté des quantités importantes de SO<sub>2</sub> directement dans la tro-

---

1. Édifice volcanique le plus commun, qui s'est constitué par l'accumulation de coulées de lave et de cendres au fur et à mesure des éruptions. Son sommet ressemble souvent à un dôme, composé de lave très visqueuse et emplie de gaz.

posphère durant plusieurs jours, mais avec de faibles quantités de cendres (à l'exception du 24), ce qui facilite la mesure du  $\text{SO}_2$  par les instruments satellitaires. Ensuite, en raison de conditions variables des vents atmosphériques, l'évolution temporelle du transport du panache est très complexe (changement de direction et cisaillement vertical du vent). De plus, sur l'ensemble de la période de l'éruption, un grand nombre de données, issues d'instruments variés, sont disponibles (voir la section suivante).

Enfin, les jeux d'émission de cette éruption sont très bien documentés et ont été étudiés en détails par CORRADINI ET AL. (2020, 2021). Dans ces études, l'estimation des différents paramètres de l'éruption (hauteurs du panache, cendres, concentrations de  $\text{SO}_2$ ,...) faite à l'aide des mesures de l'instrument SEVIRI est comparée avec celle du réseau FLAME (voir section suivante). Malgré un bon accord entre les deux estimations de concentrations totales de  $\text{SO}_2$ , des différences notables existent dans la restitution des flux. Ces différences sont principalement dues à la présence de cendre volcanique au début de l'éruption et d'une interruption de service du réseau FLAME le 25 décembre [CORRADINI ET AL., 2020]. L'estimation du flux d'émission de  $\text{SO}_2$  volcanique par SEVIRI est également comparée à plusieurs estimations faites avec les mesures d'autres satellites (Aqua/Terra-MODIS, NPP/NOAA20-VIIRS, Sentinel5P-TROPOMI, MetopA/MetopB-IASI et Aqua-AIRS) [CORRADINI ET AL., 2021]. De manière générale, les restitutions de l'ensemble des instruments sont comparables entre elles. Cependant, quelques différences sont visibles. Elles sont dues à la sensibilité intrinsèque des instruments ou aux paramètres d'entrée (hauteur du panache ou vitesse du vent au-dessus du cratère) pris en compte dans les algorithmes de restitution du flux d'émission.

### 7.1.2 Outils d'observations disponibles

Comme nous l'avons vu, l'une des particularités de cette éruption volcanique est la disponibilité d'un grand nombre d'observations du panache. Dans cette section, nous ne présentons que celles considérées pour cette étude. Dans un premier temps, afin de définir la source des émissions de l'éruption (flux de  $\text{SO}_2$  et hauteur du panache), les données suivantes sont utilisées (fournies par l'INGV ; *Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia* en italien) :

- Le réseau au sol FLAME (*FLux Automatic MEasurements*) comprend un ensemble de 9 spectromètres DOAS mesurant le  $\text{SO}_2$  dans l'ultraviolet (UV) [SALERNO ET AL., 2009]. Ce réseau de mesure est exploité par l'observatoire de l'Etna de l'INGV. Les spectromètres sont répartis tout autour du volcan, sur ses flancs (à une altitude approximative de 900 m) et distants les uns des autres d'environ 7 km (points bleus sur la figure 7.1.1). Chaque instrument mesure le ciel durant environ 9 h, croisant le panache

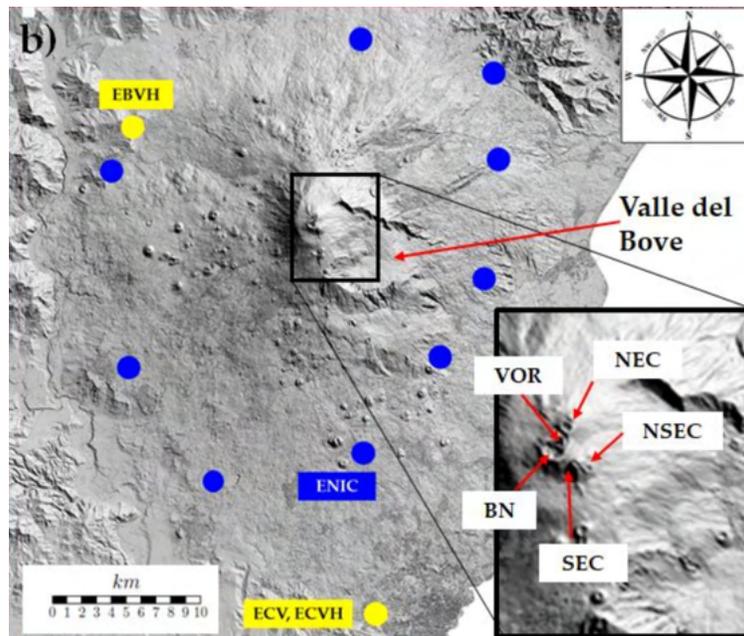


FIGURE 7.1.1 – Carte de la localisation des spectromètres du réseau FLAME (points bleus) et des caméras visibles (points jaunes) sur les flans de l'Etna. L'encadré indique les principaux cratères : Voragine (VOR), Bocca Nuova (BN), North East Crater (NEC), South East Crater (SEC) et New SEC (NSEC). Extraite de la figure 1 de CORRADINI ET AL. (2020).

à une distance moyenne d'environ 14 km des cratères sommitaux. Le balayage complet de tout les instruments fourni une mesure de spectre UV toutes les 5 min, quasiment en temps réel. Les spectres transmis sont ensuite traités par la technique du DOAS avec un étalon de spectre de ciel clair (voir la section 3.4). À partir de ces données, les flux d'émissions de  $\text{SO}_2$  peuvent être calculés. L'incertitude sur les flux est estimée entre -22 et +36% [CORRADINI ET AL., 2020]. Dans cette étude, nous disposons des restitutions des flux d'émissions de  $\text{SO}_2$ , sur une période allant du 24 décembre à 8 h 10 au 30 décembre à 12 h 41, à une fréquence temporelle variable entre 3 et 15 minutes, quelques heures par jour.

- L'instrument SEVIRI (*Spinning Enhanced Visible and InfraRed Imager*) embarqué sur le satellite géostationnaire MSG (*Meteosat Second Generation*) possède 12 canaux spectraux allant du visible à l'infrarouge thermique (TIR). Pour restituer le  $\text{SO}_2$ , les canaux utilisés sont ceux se trouvant dans le TIR. Sa résolution spatiale au nadir est de 3 km x 3 km. Sa résolution temporelle va de 5 min (en mode de balayage rapide sur l'Europe et l'Afrique du Nord) à 15 min (disque complet, centré sur le méridien de Greenwich) selon les paramètres restitués. La hauteur du panache volcanique est obtenue en appliquant la procédure du "dark pixel" [PRATA ET AL., 2001] qui est basée sur la comparaison

entre la température minimale de brillance à  $10,8 \mu\text{m}$  d'un pixel contenu dans une zone fixe au-dessus des cratères sommitaux et le profil de température atmosphérique mesuré dans la même zone et au même moment que l'acquisition du satellite. Le calcul des flux d'émissions de  $\text{SO}_2$  se fait à partir de la valeur de vitesse du vent, simulée par le modèle hydro-météorologique de l'ARPA (*Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale*) puis interpolée à la hauteur du panache, et de la quantité de  $\text{SO}_2$  observée pour chaque pixel de l'instrument SEVIRI [détails de la restitution des données dans CORRADINI ET AL. (2020,2021)]. L'incertitude sur les flux d'émission est estimée à 45% [CORRADINI ET AL., 2021]. Dans cette étude, nous disposons des restitutions des flux d'émissions de  $\text{SO}_2$ , fournies environ toutes les 15 min sur une période allant du 24 décembre à 10 h 49 au 30 décembre à 14 h 57. Nous utilisons également l'estimation quotidienne de la hauteur du panache du 24 décembre. Entre le 25 et le 30 décembre, le nuage volcanique était trop transparent, même proche du cratère, pour pouvoir appliquer la procédure du "*dark pixel*".

- Le réseau au sol de caméras visibles calibrées permet de fournir une estimation des hauteurs de panache complémentaire à SEVIRI. Il comporte deux stations : une à Catania (ECV) au sud du volcan et une à Bronte (EBVH) sur le flanc ouest du volcan (points jaunes sur la figure 7.1.1). En connaissant la vitesse du vent, il est possible de restituer la hauteur du panache sur les images enregistrées par les caméras visibles [CORRADINI ET AL., 2020]. L'incertitude sur la hauteur du panache mesurée par les caméras est une incertitude nominale de  $\pm 500$  m [SCOLLO ET AL., 2014].

Dans un second temps, des observations de colonnes de  $\text{SO}_2$  par des instruments satellitaires sont utilisées pour réaliser des comparaisons avec les colonnes de  $\text{SO}_2$  simulées dans MOCAGE. Ces observations sont utilisées pour estimer la bonne représentation du transport du panache et évaluer les concentrations en  $\text{SO}_2$  dans le panache. Nous présentons ci-après la liste des données utilisées :

- Les données de colonne totale de  $\text{SO}_2$  de TROPOMI [THEYS ET AL., 2019], embarqué sur Sentinel-5 Precursor (S5P) sont disponibles à l'échelle globale depuis 2018. L'instrument TROPOMI mesure dans l'UV. Sa résolution spatiale est de  $3,5 \text{ km} \times 7,2 \text{ km}$  au nadir. La résolution temporelle au-dessus de l'Etna est de 1 à 2 passages par jour (vers 11-12 h). L'incertitude sur la restitution des colonnes de  $\text{SO}_2$  est estimée à 35% [THEYS ET AL., 2019]. Il existe différents produits de colonnes de  $\text{SO}_2$  : un produit de colonne totale de  $\text{SO}_2$  et des produits de colonnes de  $\text{SO}_2$  à des hauteurs hypothétiques (à 5, 7, 10, 13, 16, 19, 25 et 30 km). Deux jeux de données différents sont utilisés dans

ces travaux. Un premier, que nous nommons TROPOMI\_OP, correspond aux données opérationnelles restituées par l'algorithme de THEYS ET AL. (2017)<sup>2</sup>. L'algorithme de restitution utilisé est le DOAS (*differential optical absorption spectroscopy*). Le produit considéré est la colonne de SO<sub>2</sub> interpolée à 7 km, soit le produit conseillé pour regarder le SO<sub>2</sub> volcanique. De plus, seules les observations labellisées comme SO<sub>2</sub> volcanique sont prises en compte. Les *averaging kernels*, qui reflètent la sensibilité de la mesure de SO<sub>2</sub> sur la verticale, sont connus et fournis. Le second jeu de données, que nous nommons TROPOMI\_MPIC, correspond à une communication personnelle de Simon Warnach du MPIC (*Max Planck Institute for Chemistry*). L'algorithme de restitution est similaire à celui utilisé dans le rapport de vérification S5P [THEYS ET AL., 2017] et basé sur HÖRMANN ET AL. (2013). Pour ce produit, la colonne de SO<sub>2</sub> correspond à la colonne totale extraite jusqu'à 8 km, ce qui est comparable avec le premier jeu de données.

- Les données de colonne totale de SO<sub>2</sub> de IASI, embarqué sur Metop A et Metop B, sont les mêmes que celles présentées dans la section 6.1.2 [CLARISSE ET AL., (2012, 2019)]. Le SO<sub>2</sub> est mesuré dans le TIR. Les instruments ont donc une limite de détection sur la verticale ; ils ne sont que très peu sensibles pour des altitudes en-dessous de 5 km. La résolution spatiale de l'instrument est un cercle de 12 km de diamètre au nadir et quotidiennement, nous disposons de environ 4 passages de l'instrument au-dessus du volcan (deux passages vers 08-09 h et deux passages vers de 19-21 h). L'incertitude sur la restitution des colonnes de SO<sub>2</sub> est estimée à 50% [CLARISSE ET AL., 2012].
- Les données de colonne totale de SO<sub>2</sub> de OMI, embarqué sur Aura, sont les mêmes que celles présentées dans la section 6.1.2 [LI ET AL., (2013, 2020)]. Le SO<sub>2</sub> est mesuré dans l'UV. La résolution spatiale de l'instrument est de 13 km x 24 km au nadir. La résolution temporelle au-dessus de l'Etna est de 1 à 2 passages par jour (vers 11-12 h). La technique de l'algorithme de restitution est différente de celle des produits TROPOMI. C'est une restitution par Analyse en Composantes Principales (ACP) [LI ET AL., 2013]. L'incertitude sur la restitution des colonnes de SO<sub>2</sub> est estimée à environ 30% [KRUEGER ET AL., 2002].

---

2. Le produit TROPOMI SO<sub>2</sub> est disponible publiquement sur le centre de données Copernicus Sentinel-5P (<https://s5phub.copernicus.eu>)

## 7.1. PRÉSENTATION DU CAS D'ÉTUDE : ÉRUPTION DE L'ETNA DE NOËL 2018

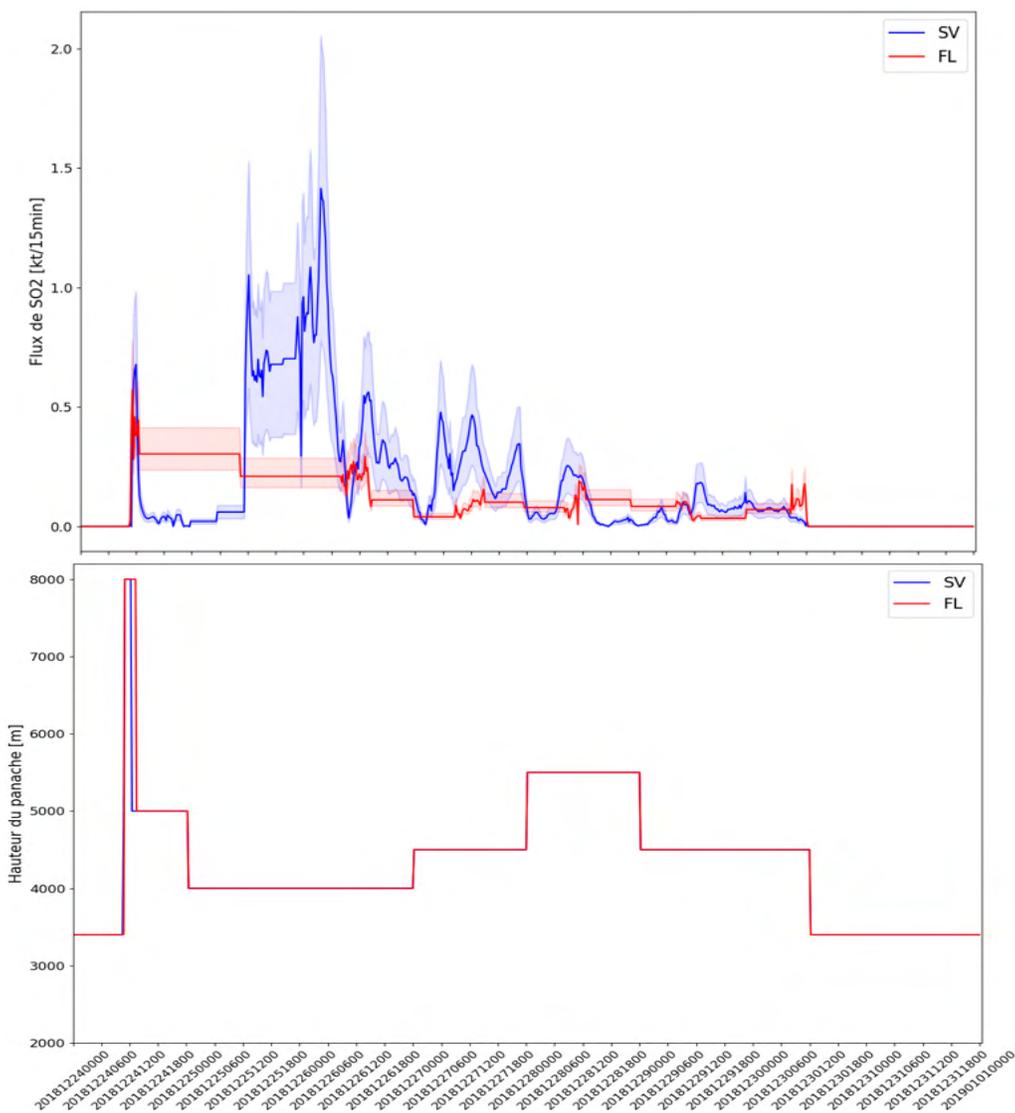


FIGURE 7.1.2 – Variation temporelle entre le 24/12/18 00 h et le 01/01/19 00 h (a) du flux d'émission de SO<sub>2</sub> et de l'incertitude associée (en kt/15min) et (b) de la hauteur du panache (en km), implémentés dans les simulations FL (rouge) et SV (bleu).

Jour	Hauteur du panache (en km)
24	8.0, 5.0 à partir de 13 h (FL) 8.0, 5.0 à partir de 12 h (SV)
25	4.0
26	4.0
27	4.5
28	5.5
29	4.5
30	4.5

TABLE 7.1.1 – Résumé des hauteurs de panache (en km) entre le 24 10 h 45 et le 30 12 h 30 dans les simulations FL et SV, basé sur CORRADINI ET AL. (2020).

## 7.2 Description des simulations

Nous réalisons notre étude avec le modèle MOCAGE sur la région méditerranéenne (de 16 à 52°N et de 19°O à 40°E) avec une résolution de 0,2°x 0,2°. Les simulations sont réalisées du 24 au 31 décembre 2018. Nous réalisons deux simulations qui permettent d'évaluer l'impact de l'incertitude d'estimation des flux de SO<sub>2</sub> sur la modélisation du panache.

La première simulation, nommée FL, prend en compte l'estimation des flux de SO<sub>2</sub> de FLAME, tandis que la seconde simulation, nommée SV, prend en compte l'estimation des flux de SEVIRI (figure 13 de CORRADINI ET AL. (2021), à partir du 26 décembre). Pour chacune des deux simulations, les flux d'émissions éruptifs sont injectés du 24 décembre à 10 h 45 au 30 décembre à 12 h 30, à une fréquence temporelle de 15 minutes (soit à 00, 15, 30 et 45 min toutes les heures). En d'autres termes, nous prenons en compte dans le modèle, les valeurs de flux de SO<sub>2</sub> dont nous disposons aux heures les plus proches des heures d'injection dans le modèle. Notons que dans les données FLAME, les données de flux ne sont disponibles que quelques heures par jour. Ainsi, afin de conserver une continuité des émissions dans la simulation FL, nous interpolons les valeurs de flux entre chaque jeu de données quotidien. De plus, la présence d'un nuage météorologique, sur l'Etna le 25 décembre, a perturbé les mesures des spectromètres et n'a pas permis d'obtenir les restitutions des flux d'émissions de SO<sub>2</sub> sur la journée du 25 décembre. Les flux d'émissions injectés dans la simulation FLAME le 25 correspondent à une interpolation entre la dernière valeur du flux restitué le 24 et la première valeur du flux restitué le 26. La figure 7.1.2a montre la série temporelle des flux d'émissions de SO<sub>2</sub> pour les deux simulations (FL et SV).

Dans les simulations, les émissions éruptives sont injectées avec la paramétrisation présentée dans la section 4.2.2, depuis l'altitude du volcan jusqu'à la hauteur maximale du panache. Les hauteurs maximales d'injection du panache volcanique prises en compte sont celles présentées dans la table 7.1.1 et visualisées sur la figure 7.1.2b. L'estimation de la hauteur du panache du 24 décembre fournie dans CORRADINI ET AL. (2020) ne varie pas sur l'ensemble de la journée. Pourtant, la hauteur de 8 km pour le 24 représente la hauteur maximale d'injection du panache au plus fort de l'éruption. Nous avons donc corrigé cette hauteur dans nos simulations, en prenant en compte une injection à 8 km, uniquement au plus fort de l'éruption, soit pour des valeurs de flux d'émission de SO<sub>2</sub> supérieures à 350 kg/s (ou 315 kt/15min). Sur le reste de la journée du 24 décembre, une hauteur de 5 km est prise en compte (à partir de 13 h dans FL et à partir de 12 h dans SV). La hauteur de 5 km a été choisie d'après la figure 5 de CORRADINI ET AL. (2020) qui montre qu'après le pic de l'érup-

tion, le panache volcanique retombe à une hauteur située entre 4 et 6 km. De même, dans l'étude de CORRADINI ET AL. (2020), en raison de la présence d'un nuage météorologique au-dessus de l'Etna le 25 décembre, l'estimation de la hauteur du panache n'a pas pu être restituée ce jour-là. Nous avons choisi de prendre en compte la même hauteur du panache que celle du 26 décembre.

Les données de flux d'émission de  $\text{SO}_2$  fournies par FLAME et SEVIRI concernent uniquement la période éruptive (du 24 décembre à 10 h 45 au 30 décembre à 12 h 30). Néanmoins, les simulations sont réalisées du 24 décembre 2018 à 00 h au 01 janvier 2019 à 00 h. Ainsi, sur le reste de la période de la simulation, soit la période non éruptive (avant 10 h 45 le 24 décembre et à partir de 12 h 30 le 30 décembre), un flux d'émission correspondant aux émissions passives de l'année 2015 dans CARN ET AL. (2017) est injecté, soit 21 kg/s de  $\text{SO}_2$  (figure 7.1.2a). Le choix de l'année 2015 se justifie du fait que c'est l'année la plus récente pour laquelle nous disposons des données de flux d'émission passives de l'Etna dans l'inventaire. De la même manière, la hauteur d'injection du panache volcanique correspond à la hauteur des émissions passives, soit une hauteur de 3400 m [CARN ET AL., 2017].

## 7.3 Comparaison avec les observations satellitaires

### 7.3.1 Méthodologie de la comparaison

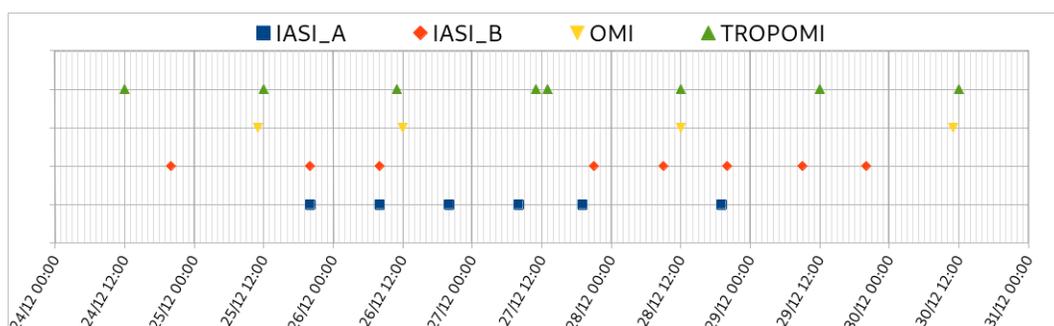


FIGURE 7.3.1 – Heures de passage des instruments de mesure sur la région méditerranéenne.

Afin d'évaluer la représentation du panache volcanique dans les simulations FL et SV (suivi temporelle du transport et concentrations de  $\text{SO}_2$ ), nous comparons les colonnes de  $\text{SO}_2$  simulées avec celles observées par les différents instruments (IASI\_A, IASI\_B, OMI, TROPOMI\_OP et TROPOMI\_MPIC) à leurs heures de passage au-dessus de la région méditerranéenne. Sur la période de l'éruption, nous disposons entre deux et cinq fauchées

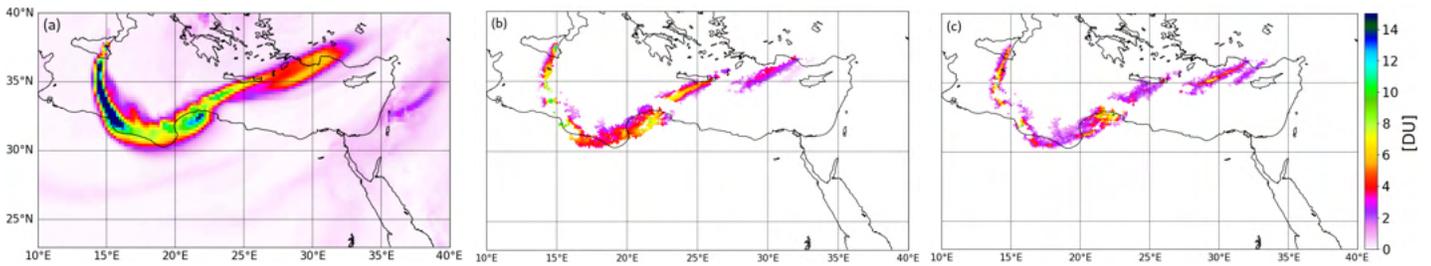


FIGURE 7.3.2 – Colonnes totales de  $\text{SO}_2$  (a) simulées dans SV, (b) extraites de la simulation SV aux points d’observation de TROPOMI\_OP en appliquant les averaging kernels appliquées e et (c) observées par TROPOMI\_OP, le 26 décembre à 11 h.

d’observations par jour (figure 7.3.1). Afin de faciliter la comparaison, nous séparons la comparaison avec les instruments mesurant dans l’IR (IASI\_A et IASI\_B) de ceux mesurant dans l’UV (OMI, TROPOMI\_OP et TROPOMI\_MPIC). De même, pour clarifier la lecture des figures, les différentes parties de panache volcanique détecté sont numérotées. La numérotation est réinitialisée pour chaque comparaison horaire, car elle n’a pas vocation à suivre l’évolution temporelle du panache. Pour certains jours, le nombre de données d’observation des colonnes de  $\text{SO}_2$  de certains instruments est faible. Nous ne discuterons donc pas de ces jeux de données dans le corps du texte, mais les figures sont disponibles dans l’annexe C.

Bien que les *averaging kernels*, fournissant de l’information sur la sensibilité verticale des mesures de  $\text{SO}_2$ , soient disponibles pour le produit TROPOMI\_OP, nous ne les prenons pas en compte dans nos comparaisons, pour différentes raisons. Premièrement, en ne les prenant pas en compte, cela nous permet de mettre toutes les observations au même niveau. Ainsi, la comparaison entre les simulations MOCAGE et l’ensemble des produits d’observation est équitable. Deuxièmement, nous ne disposons pas de beaucoup de points d’observations du panache volcanique avec les données TROPOMI\_OP. Enfin, il est possible qu’une partie du panache volcanique simulé soit manqué dans les observations. Or, l’un des objectif de cette étude est d’évaluer la bonne représentation du transport du panache volcanique par MOCAGE. La comparaison avec le produit TROPOMI\_OP utilisant les *averaging kernels* ne paraît donc pas la plus appropriée pour répondre à cet objectif.

Sur la figure 7.3.2, nous illustrons l’impact de la prise en compte des *averaging kernels* dans la comparaison. Nous choisissons le passage de TROPOMI du 26 décembre à 11 h qui correspond à un cas d’étude optimal pour la comparaison entre le modèle et le satellite. Le panache est quasiment détecté dans son intégralité et nous disposons d’un grand nombre de points d’observation. Cette figure présente les colonnes de  $\text{SO}_2$  simulées dans SV (panel (a)), ainsi que les colonnes de  $\text{SO}_2$  extraites de la simulation SV aux points d’observations de

TROPOMI\_OP en y appliquant les *averaging kernels* (panel (b)) et les colonnes de SO<sub>2</sub> mesurées par TROPOMI\_OP (panel (c)). La localisation du panache observé et simulé présente de légers décalages. Par exemple, l'extrémité Est du panache simulé est légèrement décalée vers le Nord, ce qui se traduit par une non-détection du panache sur la figure 7.3.2b. De plus, même si la localisation du panache simulé coïncide avec celle du panache observé, les maxima au sein même du panache peuvent être décalés. Par exemple, sur la figure 7.3.2b, le maximum simulé sur la Libye (33°N, 22°E) est légèrement décalé vers le Sud par rapport au maximum observé par TROPOMI\_OP, et qui se situe plus sur la côte. De manière générale, la prise en compte des *averaging kernels* tend à diminuer l'estimation des colonnes de SO<sub>2</sub> simulées par MOCAGE. En effet, le maximum de SO<sub>2</sub> passe de 15 à 10 DU.

### 7.3.2 24 décembre

Le 24 décembre, nous disposons des observations de TROPOMI\_OP et TROPOMI\_MPIC à 12 h et de IASI\_B à 20 h. Étant donné que l'éruption volcanique a débutée à 11 h 15, les instruments UV n'ont pas réellement détecté de panache volcanique, qui était à peine initié (Annexe C : figure C.0.1).

La figure 7.3.3 présente les colonnes de SO<sub>2</sub> simulées dans les simulations FL (gauche) et SV (centre) et observées par IASI\_B (droite). Dans les deux simulations, nous observons trois parties du panache volcanique. Le panache 1, le plus à l'Est, présent dans les deux simulations, a des quantités de SO<sub>2</sub> d'environ 1-2 DU et correspond au panache volcanique des émissions passives émises au début de la journée du 24. L'instrument IASI\_B ne le détecte pas en raison de sa faible sensibilité aux altitudes en-dessous de 5 km. Le second panache, caractérisé par un pic de quantités de SO<sub>2</sub> d'environ 15 DU correspond aux émissions du début de l'éruption. La quantité de SO<sub>2</sub> et la localisation sont concordantes entre les deux simulations et cohérentes avec les observations de IASI\_B. Cependant, concernant le panache numéro 3, prolongeant le numéro 2, nous notons une différence dans les quantités de SO<sub>2</sub> simulées. Dans FL, les quantités de SO<sub>2</sub> sont plus fortes (entre 8 et 15 DU) que dans SV (autour de 2 DU), mais nous notons sur la figure 7.1.2a que l'estimation des flux de SO<sub>2</sub> dans FL est bien supérieure à celle restituée par SEVIRI. Plusieurs facteurs, en lien avec les flux d'émissions injectés, peuvent expliquer ces différences. Le premier est la présence de cendre volcanique au début de l'éruption [CORRADINI ET AL., 2020]. Cette cendre a possiblement perturbé la restitution de l'instrument SEVIRI au cours de la journée du 24, ce qui aurait entraîné une sous-estimation des flux de SO<sub>2</sub>. De même, la présence de cendre le 24 décembre et d'un nuage météorologique le 25 décembre, ont fait qu'il n'y a pas de valeur de flux dans

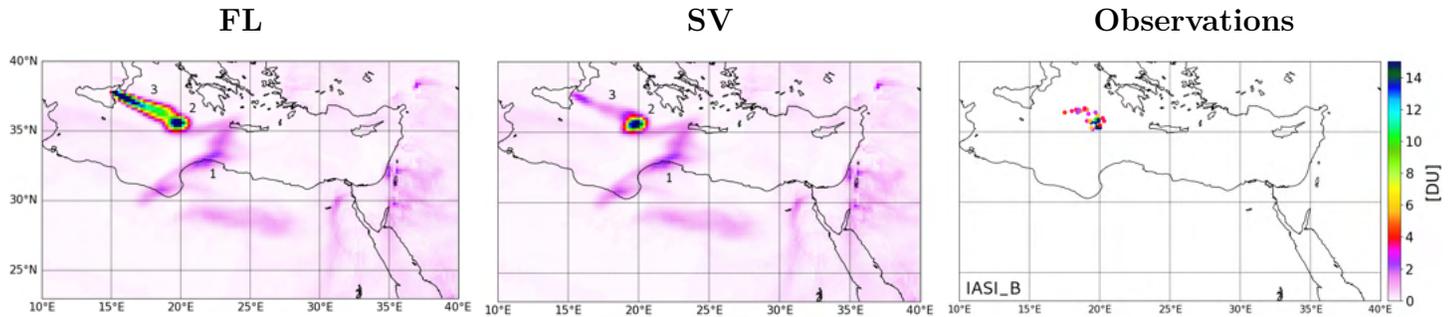


FIGURE 7.3.3 – Colonnes totales de  $\text{SO}_2$  simulées dans FL et SV et observées par les instruments IR, le 24 décembre à 20 h.

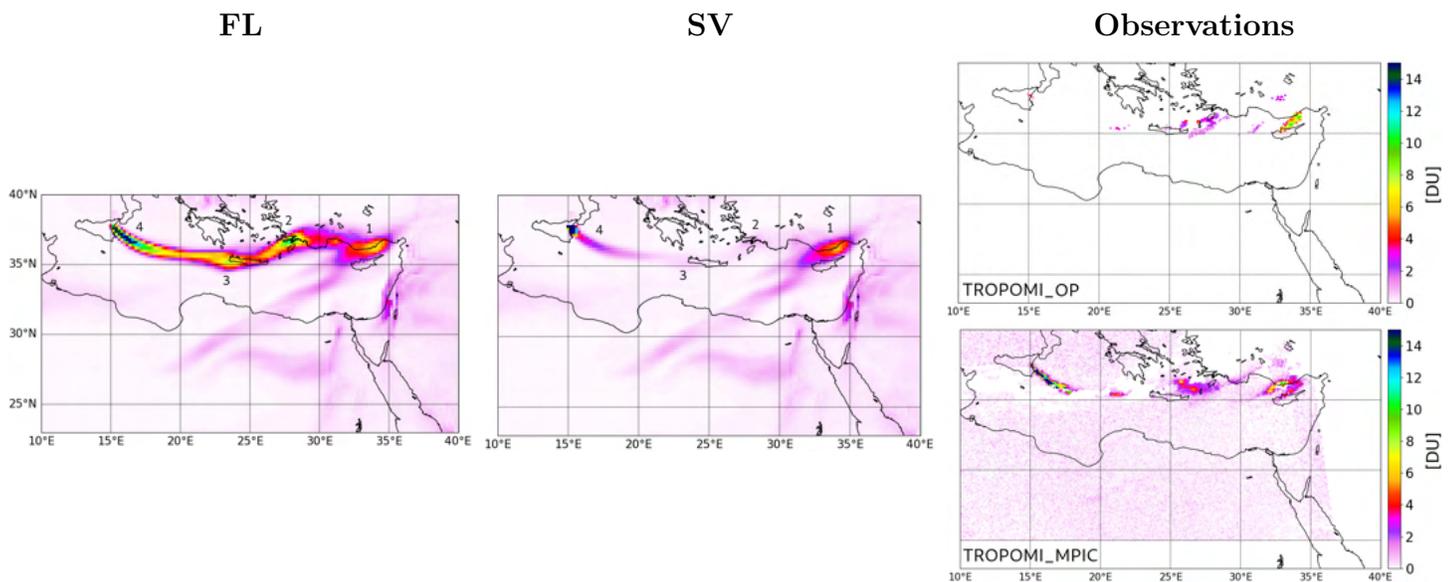


FIGURE 7.3.4 – Colonnes totales de  $\text{SO}_2$  simulées dans FL et SV et observées par les instruments UV, le 25 décembre à 12 h.

les données FLAME entre le 24 décembre à 12 h 25 et le 26 décembre à 07 h 51. Le second facteur est l'interpolation que nous avons alors appliquée dans les flux de la simulation FL, pour compléter le manque de données. Il est probable qu'ils soient sur-estimés. Ce dernier panache volcanique n'est pas entièrement détecté par IASI\_B ; soit car les quantités de SO<sub>2</sub> sont en-deçà de la limite de détection de l'instrument, soit car l'altitude du panache est trop basse pour qu'il soit correctement détecté.

### 7.3.3 25 décembre

Le 25 décembre, nous disposons de quatre fauchées d'observation. Les passages de IASI\_A et IASI\_B à 20 h et de OMI à 11 h sont donnés dans l'annexe C (figures C.0.2 et C.0.3).

La figure 7.3.4 présente les colonnes de SO<sub>2</sub> simulées dans les simulations FL (gauche) et SV (centre) et observées par TROPOMI\_OP et TROPOMI\_MPIC à 12 h (droite). Tout d'abord, nous constatons que tout comme la journée du 24, les quantités de SO<sub>2</sub> dans le panache volcanique de la simulation FL sont plus importantes que dans la simulation SV. En effet, bien que les estimations de quantités de SO<sub>2</sub> sont similaires dans le panache 1 pour la simulation FL et SV, et en concordance avec les observations, les panaches 2 et 3 ne sont quasiment pas visibles dans SV, comparé à FL. Ceci suppose que les faibles flux d'émissions injectés dans la simulation SV pourraient être dus à une sous-estimation des mesures de concentrations de SO<sub>2</sub> par SEVIRI. En comparant avec les observations de TROPOMI\_OP et TROPOMI\_MPIC, bien que parcellaires de par la présence du nuage météorologique le 25 décembre, nous notons que les panaches 2 et 3 sont bien détectés par le satellite. De plus, les colonnes de SO<sub>2</sub> observées sont similaires, bien que légèrement plus faibles, à celles de la simulation FL. En ce qui concerne le quatrième panache, il n'est pas détecté dans le produit TROPOMI\_OP, comparé à TROPOMI\_MPIC. Outre la présence du nuage météorologique, qui peut gêner les restitutions du satellite, de légères différences dans l'estimation des quantités de SO<sub>2</sub> existent entre les deux algorithmes de restitution de TROPOMI. TROPOMI\_OP voit des quantités légèrement plus fortes dans le panache 1, comparé à TROPOMI\_MPIC. Ainsi, même avec le même instrument de mesure et l'utilisation du même type d'algorithme de restitution (DOAS), de petites différences dans l'algorithme de restitution peuvent changer les estimations de SO<sub>2</sub>. Ceci traduit bien la difficulté de quantifier les concentrations de SO<sub>2</sub> à partir des mesures satellitaires.

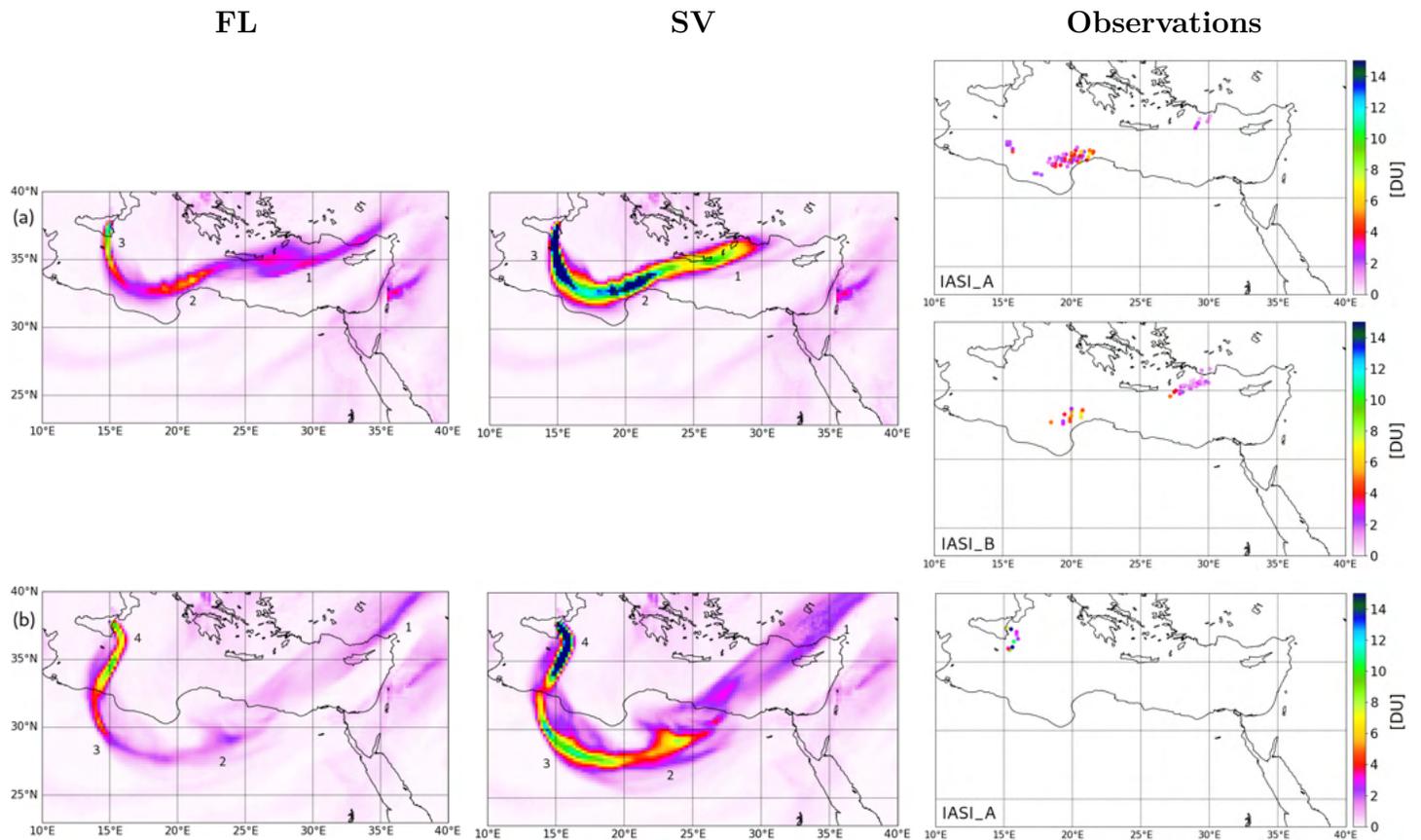


FIGURE 7.3.5 – Colonnes totales de  $\text{SO}_2$  simulées dans FL et SV et observées par les instruments IR, le 26 décembre à (a) 08 h et (b) 20 h.

### 7.3. COMPARAISON AVEC LES OBSERVATIONS SATELLITAIRES

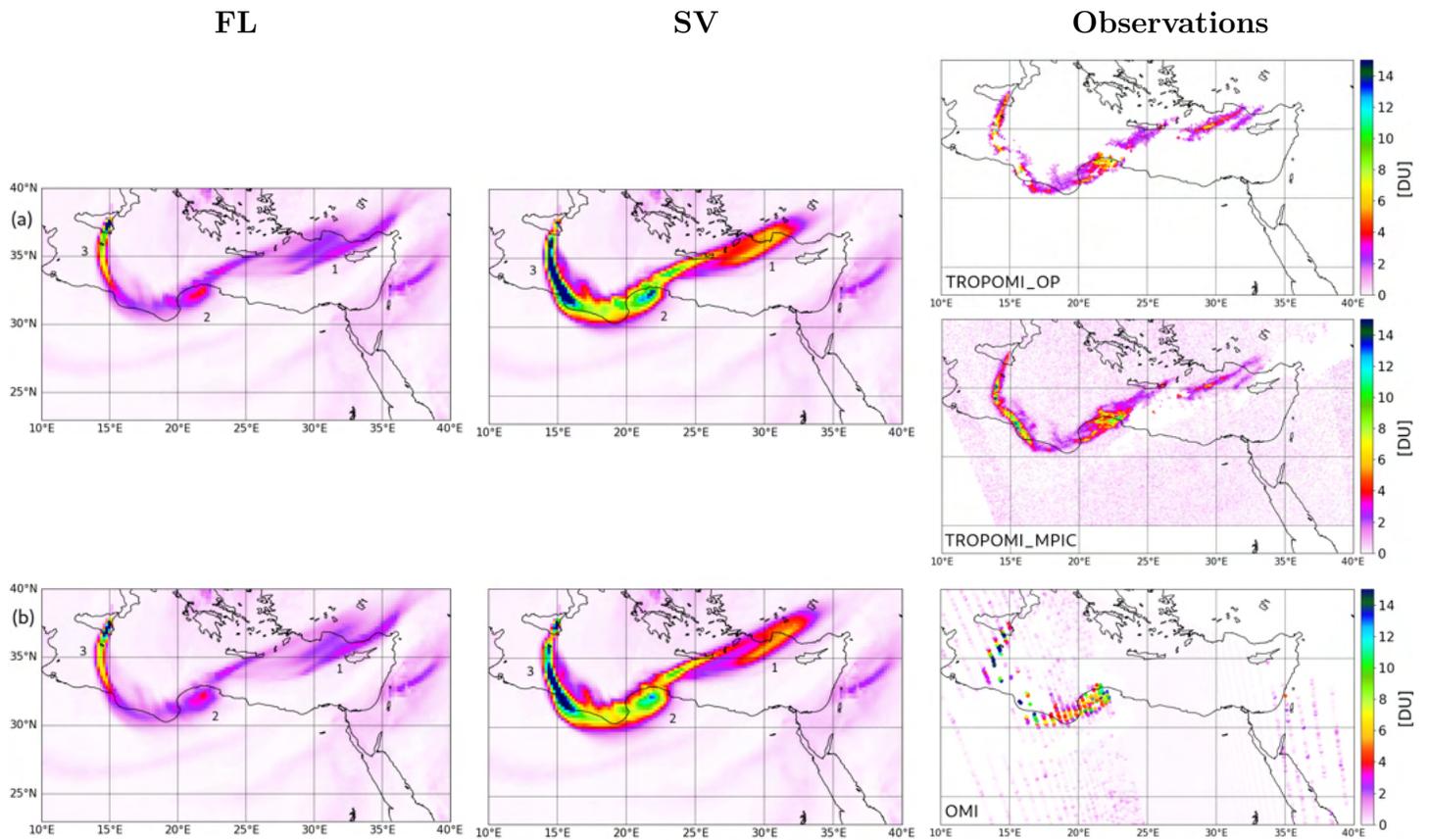


FIGURE 7.3.6 – Colonnes totales de SO<sub>2</sub> simulées dans FL et SV et observées par les instruments UV, le 26 décembre à (a) 11 h et (b) 12 h.

### 7.3.4 26 décembre

Le 26 décembre correspond à la journée avec le plus d'observations disponibles. Nous disposons de cinq passages des instruments satellitaires ; chacun comportant un nombre suffisant de points d'observation exploitables.

La figure 7.3.5 montre la comparaison entre les colonnes de  $\text{SO}_2$  dans les simulations FL et SV et les observations des instruments IR. Dans la matinée du 26, à 08 h (figure 7.3.5a), la modélisation du panache volcanique dans les deux simulations est concordante. La localisation des panaches 1 et 2 coïncide avec les observations. Mais en terme de quantités de  $\text{SO}_2$ , les différences entre FL et SV sont encore importantes, avec une estimation plus forte dans SV. Ceci est cohérent avec les flux d'émissions injectés dans les deux simulations le 25 décembre. Nous notons bien sur la figure 7.1.2a que les flux d'émissions sont plus forts dans la simulation SV, avec une moyenne de environ 0,8 kt de  $\text{SO}_2$  toutes les 15 min. Au contraire, dans FL, les flux d'émissions sont de environ 0,2 kt de  $\text{SO}_2$  toutes les 15 min (soit 4 fois moins). La comparaison avec les observations des instruments IASI semble être meilleure pour la simulation FL en terme de quantités de  $\text{SO}_2$  dans le panache. Ceci suggère que l'estimation des flux d'émission par l'instrument SEVIRI est sur-estimée, ce qui est possible étant donné que la valeur d'incertitude de l'instrument sur les restitutions des flux est assez forte (45%, figure 7.1.2a). En revanche, sur la figure 7.3.5b, la comparaison se fait à 20 h avec les observations de IASI\_A. À cette heure-ci, les données d'observations sont disponibles seulement au plus près de la source d'émission. Il semble y avoir une meilleure représentation du panache 4 dans la simulation SV (quantités plus fortes, environ 12-15 DU), ce qui suggère que l'estimation des flux sur la fin de la journée du 26 décembre est meilleure dans SV que dans FL, avec respectivement un maximum de flux d'émission de 0,6 et 0,3 kt/15min.

En comparant avec les instruments UV (figure 7.3.6), nous constatons que quasiment la totalité du panache volcanique est détecté (particulièrement par les produits de TROPOMI). Ceci nous permet d'évaluer précisément le transport du panache volcanique dans les simulations FL et SV. Nous pouvons en conclure que le transport est très bien représenté par le modèle. Seul le panache 1 est légèrement décalé, vers le Nord, dans la simulation SV par rapport aux observations, tandis qu'il est mieux localisé dans FL.

En revanche, en nous intéressant aux quantités de  $\text{SO}_2$ , nous notons des différences entre les simulations et les observations. Regardons dans un premier temps, la comparaison avec les produits TROPOMI\_OP et TROPOMI\_MPIC, qui ont des estimations quasiment identiques. Les quantités de  $\text{SO}_2$  volcanique dans la simulation FL sont plus faibles que les quan-

tités observées, à l'exception du panache 3. Au contraire, dans la simulation SV, les quantités de SO<sub>2</sub> volcanique sont similaires à celles observées pour les panaches 1 et 2. Par exemple, pour le panache 2, le maximum de quantités de SO<sub>2</sub> simulé dans SV est de 13 DU contre 11 DU par les estimations des deux produits TROPOMI. Pour le panache 3, les colonnes de SO<sub>2</sub> simulées dans SV sont bien plus importantes que celles observées. Néanmoins, nous avons vu dans la section 7.3.1, que le fait d'appliquer les *averaging kernels* sur les colonnes de SO<sub>2</sub> simulées entraînait une diminution de l'estimation du SO<sub>2</sub>. Mais, dans notre méthodologie de comparaison, nous choisissons de ne pas les appliquer. Dans un second temps, la figure 7.3.6b présente une comparaison des colonnes de SO<sub>2</sub> simulées dans FL et SV avec les observations de l'instrument OMI, à 12 h. Ici, nous notons que les panaches 2 et 3 dans la simulation SV sont similaires avec les observations OMI (localisation et quantités de SO<sub>2</sub>). Ainsi, il semble bien que la modélisation du panache volcanique soit meilleure dans la simulation SV pour le 26 décembre. Les différences d'estimation du SO<sub>2</sub> entre OMI et TROPOMI s'expliquent principalement par les différences de sensibilité entre les deux instruments et les différents algorithmes de restitution appliqués.

### 7.3.5 27 décembre

Le 27 décembre, un total de 5 passages des instruments satellitaires est comptabilisé. Cependant, les instruments de mesure dans l'IR ne disposent que de peu de points d'observations, donc les résultats sont présentés dans l'annexe C (figure C.0.4).

En revanche, l'instrument TROPOMI est passé deux fois sur la région méditerranéenne ; à 11 h et à 13 h. La figure 7.3.7 présente les colonnes totales de SO<sub>2</sub> simulées dans FL et SV et les restitutions des deux algorithmes TROPOMI\_OP et TROPOMI\_MPIC. Tout d'abord, nous remarquons que la représentation du transport du panache volcanique est plutôt correcte dans les deux simulations. Mais, avec une résolution spatiale de 0,2°x 0,2°, le modèle MOCAGE n'est pas aussi précis que ce que nous pouvons voir sur les observations de TROPOMI ; notamment pour les panaches 1 et 2. En effet, le panache volcanique simulé par le modèle est plus lisse et étalé.

En terme de quantités de SO<sub>2</sub> dans le panache volcanique, la simulation FL est plus faible que les observations. Au contraire, la simulation SV montre des quantités de SO<sub>2</sub> plus proches des observations, à l'exception du panache 1. En effet, avec une quantité maximale de SO<sub>2</sub> de 14 DU dans SV, l'estimation par le modèle est supérieure à celle des observations (entre 8 DU pour TROPOMI\_MPIC et 10 DU pour TROPOMI\_OP). Ces différences peuvent être dues à la présence de cendres volcaniques, même en faibles quantités, qui peuvent masquer

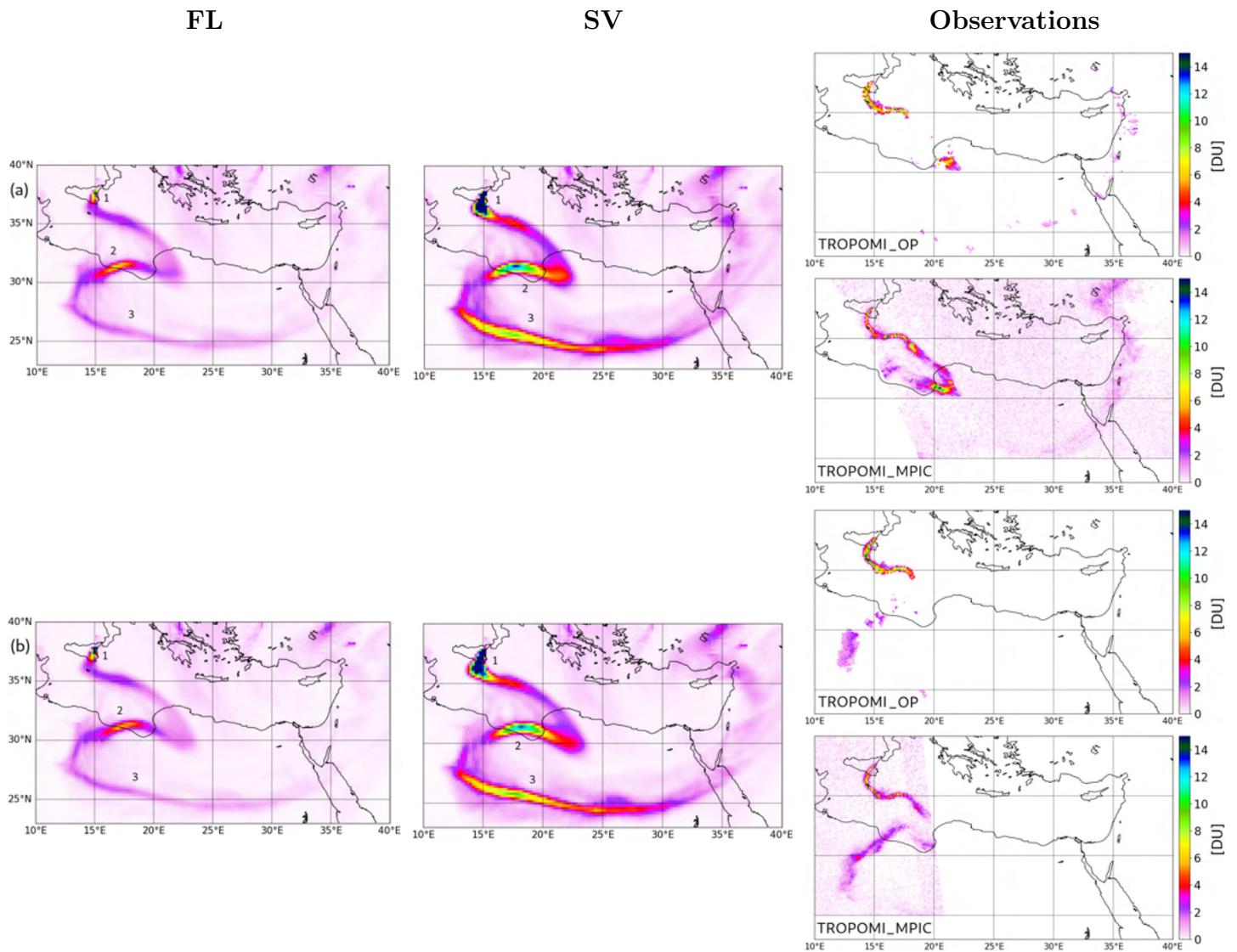


FIGURE 7.3.7 – Colonnes totales de  $\text{SO}_2$  simulées dans FL et SV et observées par les instruments UV, le 27 décembre à (a) 11 h et (b) 13 h.

une partie du signal de  $\text{SO}_2$  et affecter les restitutions des algorithmes [THEYS ET AL. (2013, 2017), HEDELT ET AL. (2019)]; les différences étant principalement proches de la source. Cependant, nous savons qu’il y a des sources d’incertitudes, à la fois dans l’estimation des flux d’émissions et dans la restitution des concentrations de  $\text{SO}_2$  par les satellites. En recoupant les valeurs d’incertitudes, la comparaison peut être bonne. Enfin, nous notons que dans la simulation SV, le panache 3 comprend des quantités de  $\text{SO}_2$  bien plus fortes que dans FL. Ce troisième panache n’est pas détecté par TROPOMI\_OP et TROPOMI\_MPIC. Il correspond aux émissions du 25 décembre. Or, nous avons déjà discuté de la possibilité que les estimations du flux d’émission de  $\text{SO}_2$  dans la simulation SV soient sur-estimées le 25. Ces résultats semblent le confirmer.

#### 7.3.6 28 décembre

Le 28 décembre, nous disposons de 5 passages. Mais, seul celui de l’instrument IASI\_A à 19 h, qui contient peu d’observations, est présenté dans l’annexe C (Figure C.0.5).

Les figures 7.3.8 et 7.3.9, qui présentent les comparaisons entre les simulations FL et SV et les observations respectivement dans l’IR et dans l’UV, montrent que le transport du panache est de plus en plus complexe, mais que le modèle réussit relativement bien à le représenter. Nous notons sur les sorties modèles, et plus particulièrement dans la simulation SV, que le panache volcanique est transporté dans les directions différentes selon l’altitude (présence de plusieurs bandes du panache volcanique faisant comme un balayage du sud-ouest au sud-est). Sur les colonnes de  $\text{SO}_2$  observées par IASI\_B, à 09 h et 20 h, cette structure complexe du panache n’est pas bien détectée. Étant donné que cet instrument mesure dans l’IR, il est peu sensible en-dessous de 5 km et il est probable que le cisaillement vertical du panache volcanique se fasse à des altitudes plus basses. Ceci expliquerait également que les estimations des colonnes de  $\text{SO}_2$  par IASI\_B soient inférieures aux colonnes simulées par les deux simulations.

En revanche, en comparant avec les restitutions des instruments UV, les colonnes de  $\text{SO}_2$  dans SV sont plus fortes et semblent meilleures par rapport à celles dans FL (figure 7.3.9). Comme nous pouvons le voir sur la figure 7.1.2a, les flux d’émissions de  $\text{SO}_2$  du 27 décembre sont environ trois fois plus forts dans SV (avec un maximum de 0,5 kt/15min) que dans FL (avec un maximum de 0,15 kt/15min). La comparaison avec l’instrument OMI, en particulier, les restitutions des quantités de  $\text{SO}_2$  volcanique dans le panache 1, est meilleure avec SV. De plus, dans la simulation SV, nous retrouvons une trace du second panache sur les côtés

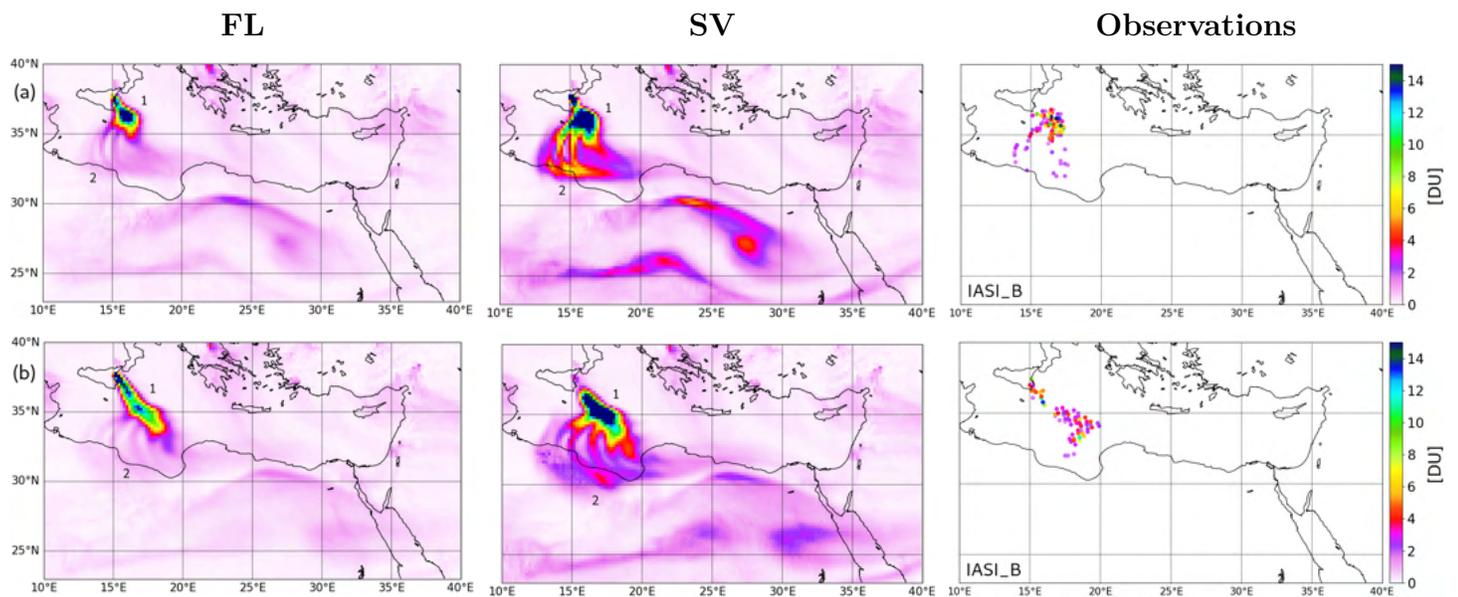


FIGURE 7.3.8 – Colonnes totales de SO<sub>2</sub> simulées dans FL et SV et observées par les instruments IR, le 28 décembre à (a) 09 h et (b) 20 h.

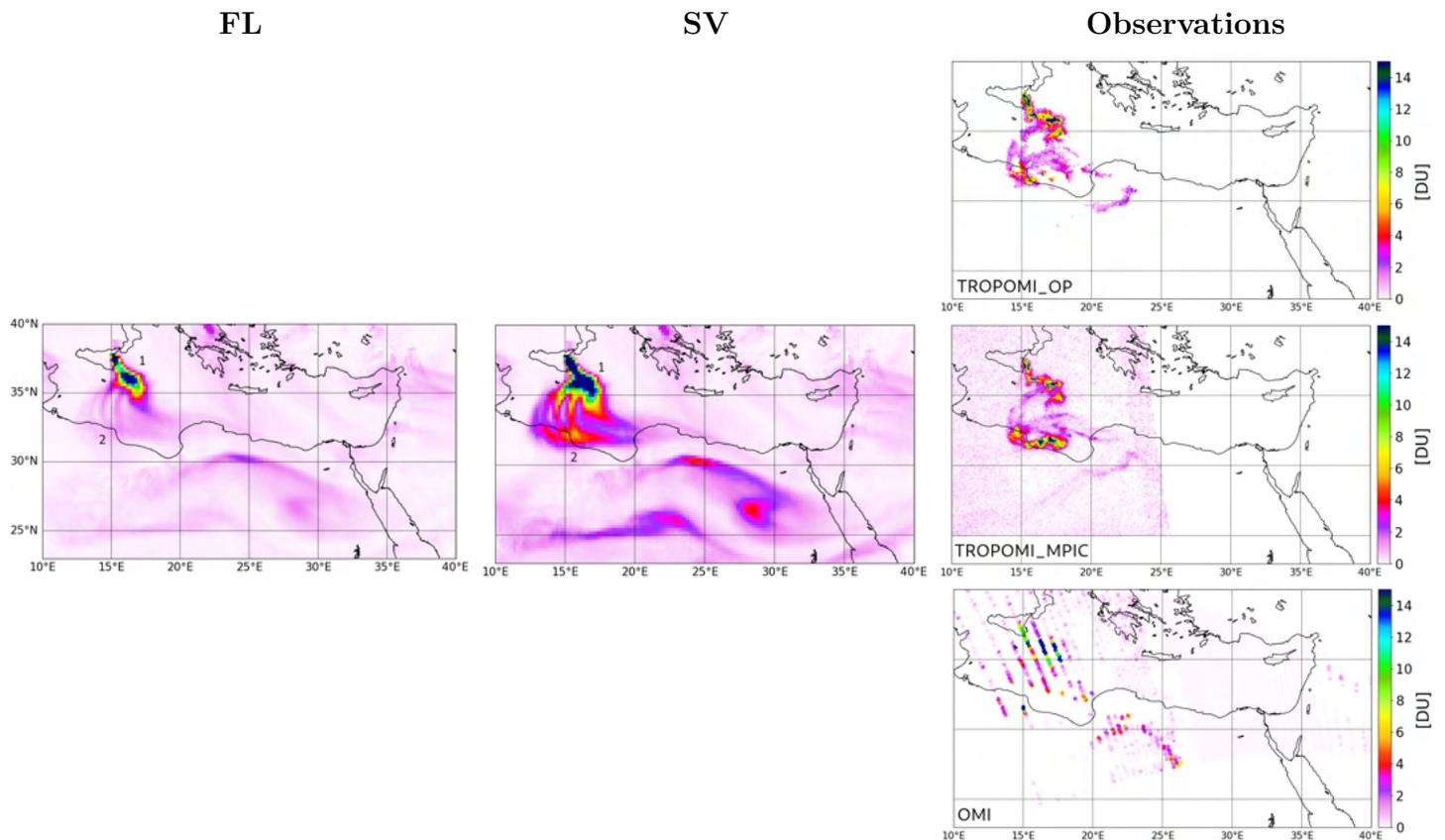


FIGURE 7.3.9 – Colonnes totales de SO<sub>2</sub> simulées dans FL et SV et observées par les instruments UV, le 28 décembre à 12 h.

libyennes, bien que l'estimation des quantités de  $\text{SO}_2$  du panache 2 soit plus faible (environ 5 DU) par rapport aux observations (entre 8 et 15 DU selon le produit). Dans la simulation FL, le panache n'est quasiment pas visible. Encore une fois, les estimations de l'instrument OMI sont supérieures à celles de TROPOMI\_OP et TROPOMI\_MPIC.

### 7.3.7 29 décembre

Le 29 décembre, la figure 7.3.10 montre la comparaison entre les colonnes de  $\text{SO}_2$  simulées dans FL et SV et les colonnes de  $\text{SO}_2$  observées par IASI\_B à 20 h. Par manque de données d'observations, le passage de IASI\_B à 09 h est montré dans l'Annexe C (Figure C.0.6).

Tout d'abord, nous constatons des différences dans la représentation du panache volcanique entre les deux simulations. Dans la simulation FL, les panaches 1 et 2 sont quasiment un prolongement l'un de l'autre. En revanche, dans la simulation SV, les panaches 1 et 2 sont bien séparés. Cette différence est due à une baisse du flux des émissions de  $\text{SO}_2$  estimé par l'instrument SEVIRI, entre le 28 décembre à 12 h et le 29 décembre à 06 h (figure 7.1.2a), qui est alors comparable à des émissions passives. Il est possible que les concentrations de  $\text{SO}_2$  soient au niveau de la limite de détection de l'instrument SEVIRI. Au contraire, la valeur interpolée du flux des émissions de  $\text{SO}_2$  dans les données FLAME, entre la journée du 28 et du 29, est beaucoup plus forte. Cependant, en dehors de cette période, les flux injectés dans la simulation SV sont supérieurs à ceux injectés dans FL, d'où les différences de maxima de  $\text{SO}_2$  dans les panaches volcaniques. En comparant les colonnes de  $\text{SO}_2$  modélisées dans MOCAGE avec les restitutions de IASI\_B, nous remarquons que, proche de la source, la meilleure simulation est la simulation SV. En effet, les quantités de  $\text{SO}_2$  du panache 1 sont similaires (8-10 DU) entre SV et IASI\_B.

En comparant les simulations avec les observations TROPOMI\_OP et TROPOMI\_MPIC, à 12 h (figure 7.3.11), nous notons que le transport complexe du panache est difficilement représenté dans le modèle. Que ce soit dans la simulation FL ou SV, la représentation du panache volcanique est plus grossière et ne montre pas clairement les petites cassures du panache dues à des cisaillements de vent. Étant donnée ses résolutions verticale et horizontale, les structures complexes et de petites échelles ne sont pas simulées par le modèle.

En terme de quantités de  $\text{SO}_2$ , à l'exception des estimations dans le panache 1, qui sont quasiment identiques entre la simulation SV et les observations, les estimations de la simulation FL, comprises entre 4 et 8 DU, semblent plus proches de celles des restitutions de TROPOMI\_OP et TROPOMI\_MPIC.

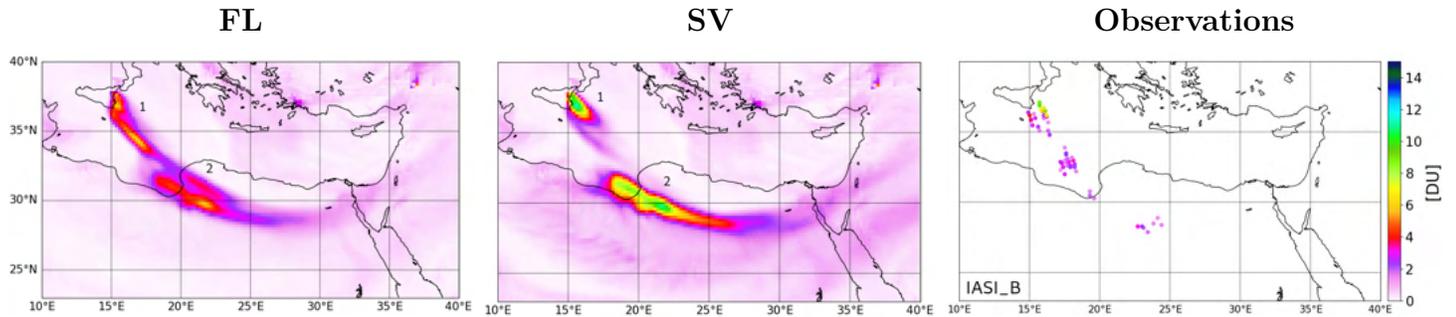


FIGURE 7.3.10 – Colonnes totales de SO<sub>2</sub> simulées dans FL et SV et observées par les instruments IR, le 29 décembre à 20 h.

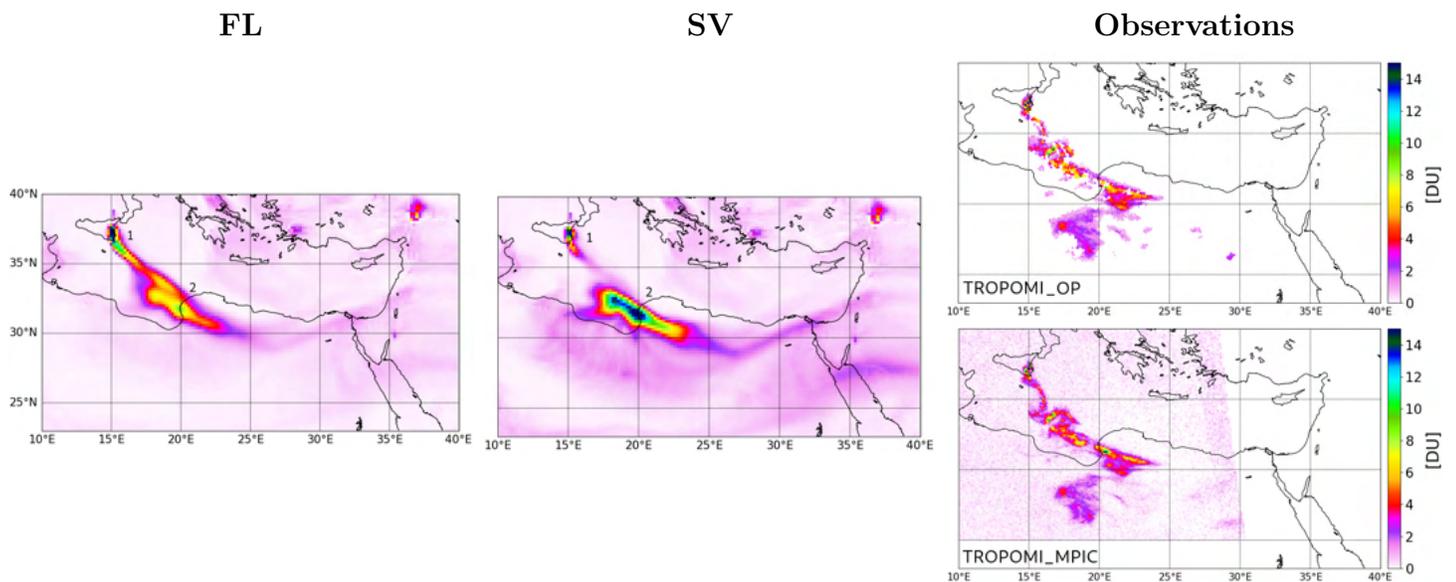


FIGURE 7.3.11 – Colonnes totales de SO<sub>2</sub> simulées dans FL et SV et observées par les instruments UV, le 29 décembre à 12 h.

### 7.3. COMPARAISON AVEC LES OBSERVATIONS SATELLITAIRES

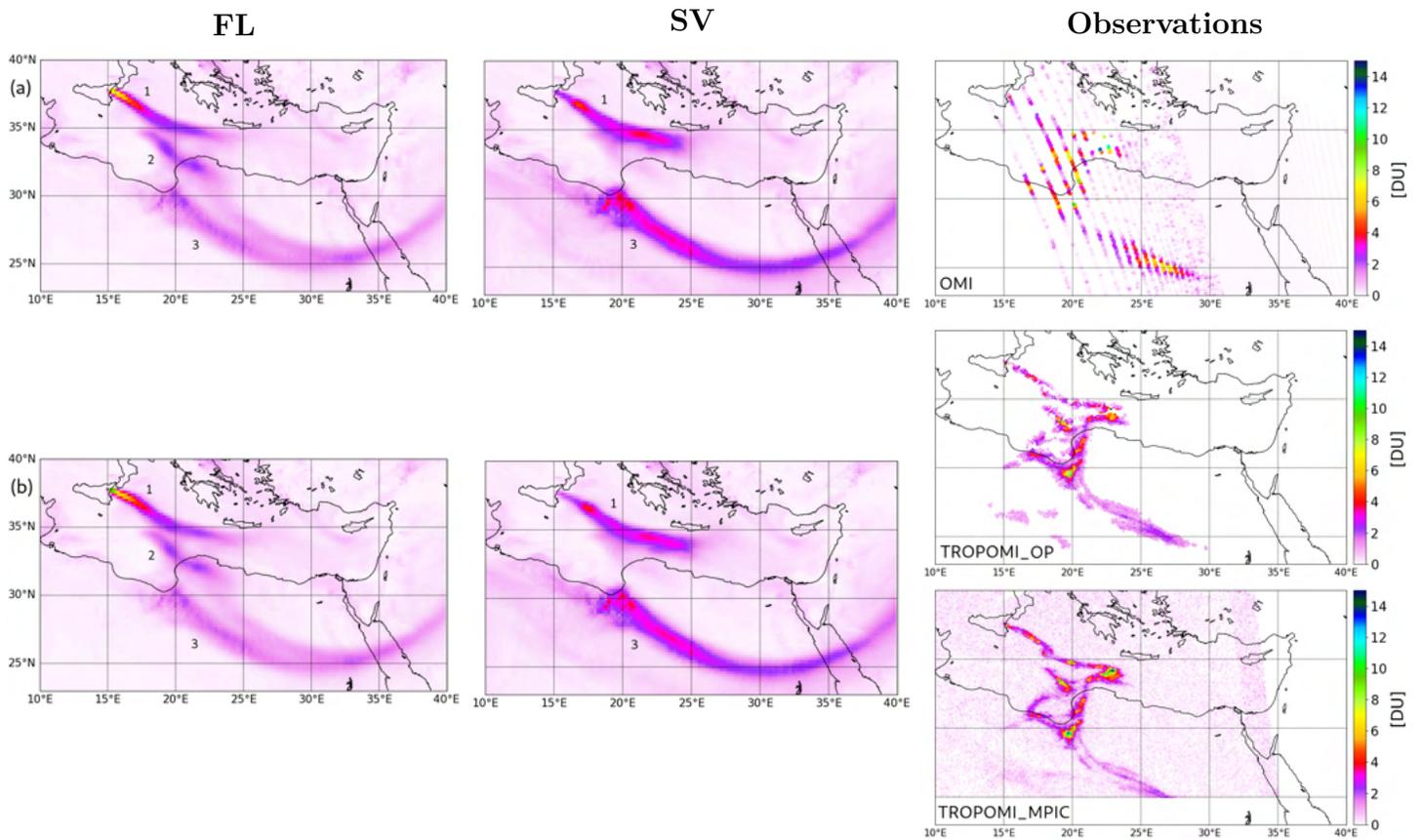


FIGURE 7.3.12 – Colonnes totales de  $\text{SO}_2$  simulées dans FL et SV et observées par les instruments UV, le 30 décembre à (a) 11 h et (b) 12 h.

### 7.3.8 30 décembre

Le 30 décembre, nous ne disposons que des observations des instruments mesurant dans l'UV. Sur la figure 7.3.12 qui présente la comparaison entre les colonnes de  $\text{SO}_2$  simulées par FL et SV et observées par les instruments UV à 11 h et 12 h, nous notons que les panaches volcaniques dans les deux simulations ne sont plus aussi bien représentés par le modèle. Malgré une bonne localisation des panaches 1 et 3 dans les deux simulations, le panache 2 manque ; en particulier, dans la simulation SV, où il n'est pas visible. Ce panache manquant correspond aux émissions du 28 décembre qui sont très faibles dans SV (figure 7.1.2a).

En terme de quantités de  $\text{SO}_2$  simulées, pour les deux simulations, elles sont bien plus faibles que celles observées par les différents instruments. Les flux d'émission du 29 décembre semblent donc sous-estimés, à la fois par les estimations basées sur FLAME et SEVIRI.

### 7.3.9 Discussion

Deux simulations MOCAGE, qui prennent en compte différentes estimations des flux d'émissions de  $\text{SO}_2$  de l'Etna lors de son éruption de Noël 2018, l'une du réseau FLAME (FL) et la seconde de l'instrument SEVIRI (SV), ont été comparées à plusieurs données d'observations satellitaires. L'un des objectifs de cette comparaison est d'évaluer la bonne représentation du transport du panache volcanique dans le modèle. Bien que la résolution spatiale du modèle soit de  $0,2^\circ \times 0,2^\circ$  et qu'il y ait eu beaucoup de changements de direction du vent et du cisaillement vertical de vent, la localisation du panache volcanique dans les deux simulations est généralement cohérente avec les observations des différents instruments. Seules les structures complexes de petites échelles ne sont pas bien représentées, principalement à cause de la résolution verticale trop grossière de MOCAGE, en moyenne et haute troposphère, de sa résolution horizontale qui étale le panache et de la diffusivité de son schéma de transport. La possibilité d'augmenter le nombre de niveaux verticaux ou d'améliorer la représentation du transport vertical pourrait améliorer la représentation du transport du panache, comme montré dans LACHATRE ET AL., 2020.

Le second objectif est de discuter l'incertitude sur l'estimation des flux d'émissions dans les deux simulations. De manière générale, les flux d'émissions injectés dans FL sont plus faibles que dans SV. Néanmoins, l'incertitude relative aux flux est assez importante dans les deux simulations, surtout sur les premiers jours de l'éruption. Le 24 décembre, jour du début de l'éruption, la présence de cendres volcaniques semble avoir contribué à masquer une partie du signal de l'émission, tout particulièrement pour l'instrument SEVIRI. Le 25 décembre, c'est

la présence d'un nuage météorologique au-dessus d'une large partie de la Méditerranée qui a totalement masqué le signal de l'émission pour le réseau FLAME et perturbé la restitution de l'instrument SEVIRI. En effet, la comparaison des colonnes de  $\text{SO}_2$  simulées dans SV avec les données d'observation a montré que les flux d'émissions dans la simulation étaient sur-estimés. Néanmoins, sur le reste de la période de l'éruption, l'évaluation des deux simulations tend à montrer que les flux d'émissions injectés dans SV sont meilleurs que ceux dans FL. Dans la simulation SV, les quantités de  $\text{SO}_2$  volcanique proches de la source sont souvent supérieures à celles observées. Mais, la présence de cendres volcaniques, même en faible quantité, peut entraîner une sous-estimation des mesures de  $\text{SO}_2$  par les satellites [THEYS ET AL. (2013, 2017), HEDELT ET AL. (2019)]. En revanche, plus loin de la source, les comparaisons entre les colonnes de  $\text{SO}_2$  simulées et observées sont plus cohérentes. Mais surtout, les données restituées par l'instrument SEVIRI sont plus complètes, nous disposons des estimations du flux sur l'ensemble de la période de l'éruption, contrairement aux estimations du réseau FLAME qui ne sont disponibles que quelques heures par jour (et pas tous les jours).

Enfin, l'incertitude sur les restitutions des instruments satellitaires IR et UV ne permet pas de faire une complète évaluation quantitative des simulations. Premièrement, les instruments mesurant dans l'IR (IASI\_A et IASI\_B) disposent de moins de points d'observation et restituent des quantités plus faibles de  $\text{SO}_2$  volcanique par rapport à l'UV. Étant donné que ces instruments ne sont que très peu sensibles en-dessous d'une altitude de 5 km, ils manquent une partie du panache, d'autant plus que les hauteurs d'injection du panache volcanique de cette éruption se situent principalement entre 4 et 5,5 km. Deuxièmement, pour les instruments mesurant dans l'UV, les différences de sensibilité de mesure du  $\text{SO}_2$  et l'utilisation d'algorithmes de restitution différents, entraîne des différences de restitution. Les estimations de l'instrument OMI, qui utilisent un algorithme de restitution ACP, sont plus fortes que celles de TROPOMI, qui utilise un algorithme DOAS. Enfin, même à partir du même instrument, l'utilisation d'un algorithme similaire mais avec quelques différences peut engendrer de légères modifications dans les restitutions. Les restitutions de TROPOMI\_OP sont légèrement plus fortes que celles de TROPOMI\_MPIC.

En définitive, cette étude a permis de montrer les difficultés de faire une simulation réaliste d'un événement éruptif, même très bien documenté, avec de la variabilité dans les flux et les hauteurs d'émission. Nous ne disposons que d'une donnée journalière de hauteur maximale d'injection. Or, le transport complexe du panache démontre qu'il y a du cisaillement et des changements de direction du vent et donc que la détermination de l'altitude d'émission peut être déterminante. Avec cette étude, nous montrons aussi les difficultés à faire une évaluation

quantitative des simulations par rapport aux observations étant donné les différences entre les produits satellitaires. D'autres études ont également discuté des difficultés de correctement estimer les émissions d'une source de  $\text{SO}_2$  ; à la fois de par les incertitudes de mesure des concentrations de  $\text{SO}_2$  dont les émissions sont dérivées, mais aussi de par la diversité d'algorithmes de restitution existants [par exemple RODGERS AND CONNOR (2003), FIOLETOV ET AL. (2013, 2016), THEYS ET AL. (2017)]. L'étude de THOMAS ET AL. (2011) conclue que l'utilisation en synergie de plusieurs instruments permet d'obtenir les meilleures estimations des flux d'émissions volcaniques.

# Conclusion et perspectives

Le dioxyde de soufre est un polluant atmosphérique qui impacte l'environnement, le climat ou encore la santé. Il participe à la formation de pluies acides qui sont néfastes pour la végétation ou encore à la formation d'aérosols sulfatés qui affectent le bilan radiatif. Sur le court terme, l'exposition au  $\text{SO}_2$  et aux sulfates peut entraîner des problèmes respiratoires et cardio-vasculaires, mais pour une exposition sur le long terme, ces polluants peuvent aussi causer des maladies chroniques. Le  $\text{SO}_2$  fait donc partie des nombreux polluants surveillés et réglementés pour la qualité de l'air. Une réduction des émissions anthropiques de  $\text{SO}_2$  est observée à l'échelle globale depuis la fin du  $\text{XX}^{\text{e}}$  siècle. En plus des émissions anthropiques, les volcans constituent des sources naturelles importantes de  $\text{SO}_2$ . Les émissions volcaniques passives représentent une large majorité des émissions volcaniques totales et sont plutôt stables à l'échelle globale depuis les dernières décennies. En revanche, les émissions éruptives varient beaucoup temporellement et peuvent représenter un apport supplémentaire conséquent de  $\text{SO}_2$  volcanique dans l'atmosphère. Toutefois, il existe encore des sources d'incertitudes dans l'estimation des émissions volcaniques.

Le développement des instruments de mesure du  $\text{SO}_2$  volcanique, et plus particulièrement des instruments satellitaires, a permis de réaliser des inventaires d'émissions de  $\text{SO}_2$  volcanique de plus en plus précis et complets sur les dernières décennies.

À partir de ce constat, ces travaux de thèse répondent à plusieurs objectifs. Le premier objectif consiste à intégrer les inventaires des émissions volcaniques les plus récents dans le modèle de chimie-transport MOCAGE afin d'étudier le bilan troposphérique des espèces soufrées. Le second objectif est d'évaluer l'impact des émissions volcaniques sur ce bilan. Enfin, le dernier objectif est de discuter des sources d'incertitudes existantes dans les estimations des concentrations de  $\text{SO}_2$  dans la troposphère et les restitutions des flux d'émissions volcaniques.

Le modèle de chimie-transport MOCAGE est l'outil principal de ce travail. Dans sa version initiale, les émissions de  $\text{SO}_2$  volcanique étaient déjà prises en compte, à partir de l'inventaire de ANDRES AND KASGNOC (1998), mais étaient injectées à la surface du modèle. Afin

d'améliorer la représentation des émissions volcaniques dans le modèle, un nouvel inventaire est implémenté. Cet inventaire fournit les moyennes annuelles des émissions passives de  $\text{SO}_2$  d'environ 90 volcans, sur la période 2005-2015 [CARN ET AL., 2017], et les quantités totales quotidiennes de  $\text{SO}_2$  émises par des éruptions volcaniques, sur la période 1978-2015 [CARN ET AL., 2016]. De plus, les informations sur les altitudes des volcans et les hauteurs des panaches sont fournies. Ainsi, une nouvelle paramétrisation de l'injection des émissions volcaniques a été développée au cours de ces travaux de thèse. Cette paramétrisation, basée sur les travaux de STUEFER ET AL. (2013) permet d'appliquer un profil d'injection des émissions volcaniques en altitude en forme de parapluie.

Dans un premier temps, une évaluation exhaustive est faite sur l'année 2013 [LAMOTTE ET AL., 2021], sur la base de deux simulations réalisées à l'échelle globale avec une résolution de  $1^\circ \times 1^\circ$ ; l'une correspondant à la version initiale du modèle MOCAGE, et l'autre correspondant à sa nouvelle version. L'année 2013 a été choisie car c'est l'année récente recensant le moins d'événements éruptifs dans le nouvel inventaire des émissions volcaniques [CARN ET AL., 2016]. Ainsi, l'année 2013 est représentative d'une année dominée par les émissions passives.

Premièrement, une évaluation avec les colonnes de  $\text{SO}_2$  de l'instrument OMI est réalisée à l'échelle globale. L'augmentation des concentrations globales en  $\text{SO}_2$  dans la nouvelle version de MOCAGE induit une nette amélioration des scores statistiques, en particulier pour les colonnes interpolées, où la corrélation est augmentée de 0,12 à 0,71 et le biais est réduit ; entre les simulations et les observations il passe de 0,29 à 0,10. Deuxièmement, une évaluation avec les épaisseurs optiques de l'instrument MODIS est réalisée à l'échelle globale et à l'échelle locale sur trois zones volcaniques d'intérêt. Ceci permet l'évaluation indirecte des aérosols sulfatés formés par les émissions volcaniques. À l'échelle globale, les différences entre les deux simulations sont faibles, mais la sous-estimation du contenu en aérosols est réduite dans les tropiques. Les améliorations les plus importantes sont visibles à l'échelle locale, et plus particulièrement dans l'environnement proche des volcans. Par exemple, le MNMB (biais normalisé) est réduit de -0,47 à -0,34 sur la région du Nyamuragira (Afrique centrale).

À partir de cette nouvelle version, le bilan troposphérique annuel moyen des espèces soufrées à l'échelle globale est calculé. Il recense les quantités annuelles d'émissions de soufre, les charges annuelles moyennes en  $\text{SO}_2$  et en sulfate et les quantités annuelles de dépôts de soufre (humide, sec et sédimentation). Bien que les émissions volcaniques de  $\text{SO}_2$  ne représentent que 15% des émissions globales totales de soufre, leur contribution à la charge troposphérique en espèces soufrées est plus importante ; de 17% pour le  $\text{SO}_2$  et de 25% pour le sulfate.

L'augmentation de la charge troposphérique en  $\text{SO}_2$  dans les simulations MOCAGE est due à l'injection des émissions volcaniques directement dans la moyenne et haute troposphère, où le temps de vie du  $\text{SO}_2$  augmente, en particulier en raison de la réduction des concentrations en vapeur d'eau avec l'altitude. Trois simulations supplémentaires sont réalisées afin d'étudier la sensibilité du modèle aux incertitudes d'estimations des émissions volcaniques passives fournies par l'inventaire. Deux simulations représentent l'estimation basse et haute des émissions volcaniques passives et une dernière simule une variabilité temporelle aléatoire des émissions volcaniques passives. L'analyse des résultats montre que les modifications dans les quantités de  $\text{SO}_2$  volcanique émises n'impactent pas de manière linéaire les bilans troposphériques en espèces soufrées, et plus particulièrement les dépôts de soufre. Par exemple, malgré la prise en compte de l'estimation la plus faible des émissions volcaniques passives dans le modèle, la contribution volcanique aux dépôts humides de soufre n'est pas réduite par rapport à l'estimation moyenne, mais légèrement augmentée.

Dans un second temps, une étude similaire est faite sur l'année 2014, avec l'objectif d'évaluer l'impact spécifique des éruptions volcaniques dans le bilan troposphérique des espèces soufrées. Le choix de l'année 2014 est fait comme étant l'année récente recensant le plus de quantités de  $\text{SO}_2$  émises par des éruptions dans le nouvel inventaire des émissions volcaniques [CARN ET AL., 2016]. Une simulation est réalisée sur l'année 2014, avec la nouvelle version de MOCAGE à une résolution spatiale de  $1^\circ \times 1^\circ$ . Dans cette simulation, seules les émissions volcaniques et les paramètres météorologiques diffèrent par rapport à la simulation de l'année 2013. Les résultats obtenus pour l'année 2013 (peu éruptive) sont comparés à ceux de l'année 2014 (très éruptive).

Une première étape d'évaluation de cette simulation est réalisée, en distinguant les émissions passives, des émissions éruptives. Pour les émissions passives, la même stratégie d'évaluation que celle utilisée pour l'année 2013 est appliquée [LAMOTTE ET AL., 2021]. Les scores statistiques obtenus sont similaires à ceux de l'année 2013. L'évaluation des émissions éruptives complète la caractérisation de la simulation, à l'échelle globale et régionale, avec l'évaluation spécifique de quelques événements éruptifs majeurs de l'année 2014 ; et en particulier, l'éruption du Holuhraun (volcan islandais) qui a eu lieu de septembre à décembre 2014. Une première comparaison, sur l'hémisphère nord, entre les colonnes maximales de  $\text{SO}_2$  observées par IASI et simulées par MOCAGE, sur toute la période de l'éruption, montre que la représentation du panache volcanique (localisation et concentrations) dans le modèle est satisfaisante. Il y a néanmoins quelques différences qui peuvent s'expliquer par la résolution spatiale du modèle, relativement grossière, et par le schéma de transport utilisé, qui

entraînent une diffusion trop rapide du panache volcanique, mais aussi par les incertitudes existantes dans l'estimation des sources d'émissions volcaniques. Une seconde comparaison de la simulation, cette fois à l'échelle régionale sur l'Europe et à l'échelle horaire, avec les colonnes de SO<sub>2</sub> observées par OMI et IASI, montre que le transport du panache volcanique est bien représenté, malgré quelques décalages ponctuels. En terme de quantités de SO<sub>2</sub> au sein des panaches volcaniques, les mêmes conclusions que l'évaluation à l'échelle globale sont faites. Cette évaluation des éruptions volcaniques met en avant les difficultés de bien représenter les panaches volcaniques à l'échelle horaire avec un inventaire fournissant des flux d'émissions avec une fréquence quotidienne.

Le bilan troposphérique des espèces soufrées de l'année 2014 présente quelques différences avec celui de l'année 2013. Tout d'abord, la charge troposphérique globale en SO<sub>2</sub> est plus forte par rapport à l'année 2013, mais surtout la contribution volcanique à la charge troposphérique en SO<sub>2</sub> est passée de 17,4% à 28,6%. Le SO<sub>2</sub> volcanique est même dominant dans la moyenne troposphère par rapport au SO<sub>2</sub> issu d'autres sources. Cette nette augmentation s'explique par l'injection à des altitudes plus élevées des émissions éruptives comparées aux émissions passives. En revanche, bien que la charge troposphérique en sulfate soit également plus forte en 2014, par rapport à 2013, la contribution volcanique n'est passée que de 25,4% à 27,6%. Ceci s'explique par le fait que le SO<sub>2</sub> volcanique émis directement dans la troposphère est moins efficacement transformé en sulfates par manque de vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O) ; la vapeur d'eau étant nécessaire pour réaliser l'oxydation du SO<sub>2</sub> en phase aqueuse qui est la voie majoritaire de formation du sulfate. En terme de contribution volcanique aux dépôts de soufre, il y a des différences importantes selon le type de dépôt, entre les deux années. En 2014, la contribution volcanique est de 18,2%, 5,7% et 25,6% pour respectivement le dépôt humide, le dépôt sec et la sédimentation, alors qu'ils étaient de 33,0%, 4,8% et 23,7% en 2013. Ainsi, les dépôts humides ont diminués tandis que les dépôts secs et la sédimentation ont augmentés. À l'aide d'une simulation croisée, prenant en compte les émissions volcaniques de l'année 2014 mais les paramètres météorologiques de l'année 2013, il est montré que les différences de contribution volcanique aux dépôts humides de soufre sont dues aux différences de paramètres météorologiques entre les deux années.

Sur la totalité des émissions éruptives référencées dans l'inventaire de CARN ET AL. (2016) pour l'année 2014, l'éruption du Holuhraun, qui a duré du 31 août au 31 décembre 2014, en représente 80%. À l'échelle globale, l'éruption volcanique impacte une large partie de la charge troposphérique en SO<sub>2</sub>, mais moins la charge troposphérique en sulfate. Ceci confirme que le SO<sub>2</sub> émis lors d'une éruption volcanique est moins propice à former du sulfate.

En revanche, sur l'Europe pendant les quatre mois de l'éruption, la contribution de l'éruption est majoritaire pour la charge troposphérique en  $\text{SO}_2$ , avec une valeur de 64,6%. Étant donné que le  $\text{SO}_2$  du Holuhraun est émis à une altitude de 5 km dans le modèle, son temps de vie est allongé. L'impact à la surface de l'éruption est non négligeable, tout particulièrement sur le nord de l'Europe, où de nombreux panaches volcaniques y ont été transportés, ce qui a ponctuellement dégradé la qualité de l'air.

La modélisation de l'éruption du Holuhraun sur l'année 2014 a montré qu'une éruption volcanique a un impact significatif sur la composition troposphérique en soufre, à l'échelle globale et locale. Néanmoins, il existe encore de nombreuses sources d'incertitudes sur les estimations des flux et des hauteurs des émissions éruptives de  $\text{SO}_2$ , ce qui rend assez difficile la modélisation d'une éruption. Ainsi, le dernier objectif de ce manuscrit a été de discuter de ces sources d'incertitudes sur la base d'un cas d'étude. Le choix a été fait de travailler sur l'éruption de l'Etna de Noël 2018 (du 24 au 30 décembre) qui est un cas très bien documenté [CORRADINI ET AL., 2020-2021]. Deux estimations des flux d'émissions de  $\text{SO}_2$  sont disponibles. La première est celle faite avec le réseau de mesure de surface FLAME, constitué de 9 spectromètres DOAS mesurant le  $\text{SO}_2$  dans l'ultraviolet. La seconde estimation est celle utilisant les données de l'instrument SEVIRI, embarqué sur MSG (satellite géostationnaire), et mesurant le  $\text{SO}_2$  dans l'infrarouge. À partir de ces deux estimations, deux simulations sont réalisées avec le modèle MOCAGE sur un domaine méditerranéen, à une résolution spatiale de  $0,2^\circ \times 0,2^\circ$ . La disponibilité d'un grand nombre d'observations du panache volcanique, par plusieurs instruments satellitaires (IASI\_A, IASI\_B, OMI et TROPOMI) permet de comparer les résultats des deux simulations avec différents jeux de données d'observation.

Tout d'abord, la comparaison quotidienne des deux simulations, avec les colonnes de  $\text{SO}_2$  des différents produits, aux heures de passage des instruments sur la région méditerranéenne, montre que le panache est correctement transporté dans le modèle. Cependant, des conditions de cisaillement vertical du vent engendrent des structures complexes, qui sont parfois difficilement simulées par MOCAGE. En effet, les résolutions horizontale et verticale sont limitantes pour la modélisation du panache volcanique. En terme de quantités de  $\text{SO}_2$  simulées, il y a des différences entre les deux simulations, mais qui restent dans l'intervalle d'incertitude sur l'estimation des flux d'émissions. Celle prenant en compte les estimations de l'instrument SEVIRI, qui sont plus fortes que celle de FLAME, semble meilleure. Néanmoins, les fortes incertitudes dans les estimations des flux pour les deux simulations démontrent qu'il demeure des difficultés pour faire une simulation réaliste d'un événement éruptif (même très bien documenté) avec une variabilité de flux et d'altitude d'émission. En particulier, la difficulté

de mesurer les concentrations de  $\text{SO}_2$  par les satellites, mais également la disponibilité de plusieurs d'algorithmes de restitution, fait qu'il existe des différences dans les estimations disponibles, ce qui complexifie l'évaluation quantitative des simulations.

De manière générale, ces travaux de thèse ont permis, par l'intermédiaire de la modélisation numérique, de déterminer l'impact des émissions volcaniques sur les bilans troposphériques en espèces soufrées, aux échelles globale et régionale. De plus, ces travaux ont permis de discuter sur un cas d'étude bien documenté des sources d'incertitudes pour modéliser les éruptions volcaniques. Toutefois, il existe encore des questionnements ou des perspectives d'études complémentaires à ces travaux qui sont exposés ici.

Dans un premier temps, des améliorations dans la modélisation des émissions volcaniques à l'échelle globale sont possibles. Ces améliorations peuvent concerner l'utilisation des inventaires dans les modèles de chimie-transport, des ajustements à prendre en compte dans les inventaires ou encore des développements à faire dans le modèle MOCAGE.

Tout d'abord, l'utilisation des inventaires peut être approfondie en tenant compte de la variabilité temporelle des émissions volcaniques. Nous avons vu que l'étude d'une année spécifique n'est pas vraiment représentative des émissions volcaniques sur des périodes plus longues (de plusieurs décennies par exemple). Le fait d'étudier à la fois l'année 2013 (année très peu éruptive) et l'année 2014 (année très éruptive) nous a permis d'évaluer les estimations basse et haute de l'impact des émissions volcaniques sur la période 2005-2015. Cependant, l'inventaire de CARN ET AL. (2016, 2017) fournit des données d'émissions passives et éruptives sur toute la période 2005-2015. Ainsi, il serait nécessaire de réaliser une simulation sur ces dix années afin d'évaluer l'impact moyen des émissions volcaniques à l'échelle globale et estimer leur tendance et leur variabilité inter-annuelle. De même, sachant que les émissions passives de  $\text{SO}_2$  volcanique ont été relativement stables sur les dernières décennies, il serait envisageable d'utiliser les données de l'inventaire de CARN ET AL. (2017) pour réaliser des simulations longues avec MOCAGE. Ainsi, nous pourrions évaluer l'impact de ces émissions passives sur le bilan en espèces soufrées dans un climat futur.

Ensuite, concernant les ajustements possibles dans l'inventaire des émissions volcaniques de CARN ET AL. (2016, 2017), nous avons montré qu'il n'est pas forcément représentatif de la réalité. En particulier, nous avons vu que pour l'éruption du Holuhraun, des valeurs constantes de flux d'émission et de hauteurs de panache sont fournies sur les quatre mois de l'éruption. Or, l'étude de CARBONI ET AL. (2018), qui a réalisée une estimation des paramètres de l'éruption volcanique, montre qu'il y a de la variabilité temporelle. Les flux d'émissions de  $\text{SO}_2$  sont en moyenne trois fois plus forts durant le mois de septembre par

rapport au reste de l'éruption. Il serait donc intéressant de réaliser une nouvelle simulation à partir des estimations de CARBONI ET AL. (2018) et de comparer les résultats avec ceux de cette thèse.

De manière générale, étant donné la variabilité temporelle des émissions volcaniques, il est nécessaire de continuellement remettre à jour les inventaires. La disponibilité de l'instrument TROPOMI, dont la sensibilité au  $\text{SO}_2$  est accrue par rapport aux instruments utilisés dans les inventaires les plus récents [THEYS ET AL., 2019], pourrait représenter un atout majeur pour y parvenir.

Enfin, en ce qui concerne l'amélioration de la modélisation des émissions volcaniques par MOCAGE, nous avons noté que le transport des panaches volcaniques éruptifs ne peut pas être finement représenté, notamment en raison de la résolution spatiale (horizontale et verticale) du modèle qui est limitante. Afin d'y remédier, une piste d'amélioration serait de réaliser des simulations numériques à une résolution spatiale plus fine. Par exemple, il serait possible de réaliser des simulations à une résolution de  $0,5^\circ \times 0,5^\circ$  à l'échelle globale et d'augmenter le nombre de niveaux verticaux.

Dans un second temps, l'étude de l'éruption de l'Etna de Noël 2018 a également montré que la modélisation des éruptions volcaniques peut être améliorée à l'échelle régionale. Sur ce cas d'étude particulier, le panache volcanique a été transporté dans plusieurs directions différentes et du cisaillement de vent vertical a également contribué à former des structures complexes dans le panache volcanique. Il existe plusieurs possibilités pour mieux modéliser les panaches volcaniques par MOCAGE. Une première est de prendre en compte une résolution horizontale et verticale plus fine. Une seconde possibilité est de faire de l'assimilation de données dans le modèle. L'assimilation de données permet de corriger, à l'aide d'observations, l'état chimique de l'atmosphère ; en corrigeant un décalage spatiale du panache volcanique dans le modèle ou encore en ajustant les quantités de  $\text{SO}_2$  simulées dans le panache. Dans MOCAGE, il est possible d'assimiler plusieurs jeux de données simultanément, ce qui est intéressant, d'autant plus qu'il existe un grand nombre d'instruments d'observations du  $\text{SO}_2$  volcanique (UV et IR) disponibles. De tels travaux ont déjà été initiés dans le modèle MOCAGE par le biais d'un stage<sup>3</sup> et qui ont montré des résultats encourageants. Les travaux que nous avons fait sur l'éruption de l'Etna de Noël 2018 ont servis de cas d'étude pour les tests d'assimilation de ce stage. Cependant, les résultats du stage ont aussi montré qu'il subsiste quelques difficultés dans l'assimilation du  $\text{SO}_2$ , notamment liées à la localisation des points d'observations.

---

3. Stage de niveau Master 2 effectué, de mars à août 2021, par Jonathan Améric.

L'Etna culmine à une altitude de 3330 m, donc ses émissions, émises directement dans la troposphère libre, ont en général peu d'impact sur la qualité de l'air méditerranéenne ; une région très peuplée et industrialisée. Néanmoins, plusieurs cas d'études font état de l'influence des émissions de l'Etna à la surface [par exemple AIUPPA ET AL. (2004), AZZOPARDI ET AL. (2013), SELBITTO ET AL. (2016)]. Ainsi, une étude complémentaire spécifique à l'éruption de l'Etna de Noël 2018 pourrait évaluer son impact sur la qualité de l'air méditerranéenne. Afin de distinguer spécifiquement l'impact de l'éruption sur les concentrations en espèces soufrées à la surface et les dépôts de soufre, une comparaison avec une simulation supposant des conditions normales de l'Etna, c'est-à-dire émettant en dégazage passif, pourrait être faite.

De manière plus générale, ces travaux de thèse se sont focalisés sur les émissions de  $\text{SO}_2$  volcanique. Pourtant, les gaz émis par les volcans ne sont pas uniquement composés de  $\text{SO}_2$ . La vapeur d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) est le gaz majoritairement émis. Cependant, les émissions volcaniques de  $\text{H}_2\text{O}$  ne sont pas prises en compte dans le modèle. Une piste d'amélioration de la modélisation serait d'en injecter, en plus du  $\text{SO}_2$  ; la vapeur d'eau étant essentielle dans l'oxydation du  $\text{SO}_2$  et pouvant ainsi changer les équilibres chimiques au sein des panaches volcaniques. De même, de nombreux composés halogénés sont émis par les volcans. Le bromure d'hydrogène ( $\text{HBr}$ ), par exemple, bien qu'il soit émis en quantités très faibles, est une espèce très réactive dans les panaches volcaniques et qui contribue à la destruction de l'ozone. Enfin, les volcans peuvent aussi émettre des cendres (principalement lors des éruptions) qui contribuent à la formation d'aérosols, y compris d'aérosols sulfatés. Il est donc envisageable de prendre en compte plus d'espèces chimiques dans les émissions volcaniques qui changeraient la réactivité du panache volcanique et donc la composition atmosphérique.

Enfin, le propos principal de cette thèse portait sur l'étude de l'impact des émissions volcaniques sur la composition troposphérique en espèces soufrées. Les émissions volcaniques forment de grandes quantités d'aérosols sulfatés dans la troposphère qui ont des effets sur le bilan radiatif. Il serait donc intéressant d'évaluer l'impact des émissions volcaniques sur le bilan radiatif, à l'échelle globale et régionale, comme cela a déjà été fait par des études précédentes [par exemple SCHMIDT ET AL. (2015), GE ET AL. (2016)]. Pour ce faire, l'application d'un modèle de transfert radiatif aux sorties du modèle de chimie-transport est nécessaire.

# Bibliographie

- [1] W. Aas, A. Mortier, V. Bowersox, R. Cherian, G. Faluvegi, H. Fagerli, J. Hand, Z. Klimont, C. Galy-Lacaux, C. M. B. Lehmann, C. Lund Myhre, G. Myhre, D. Olivie, K. Sato, J. Quaas, P. S. P. Rao, M. Schulz, D. Shindell, R. B. Skeie, A. Stein, T. Takemura, S. Tsyro, R. Vet, and X. Xu. Global and regional trends of atmospheric sulfur. *Scientific Report*, 953, 2019.
- [2] A. Aiuppa, S. Bellomo, W. D’Alessandro, C. Federico, M. Ferm, and M. Valenza. Volcanic plume monitoring at mount etna by diffusive (passive) sampling. *Journal of Geophysical Research*, 109(D21308), 2004.
- [3] R.J. Andres and A.D. Kasgnoc. A time-averaged inventory of subaerial volcanic sulfur emissions. *Journal of Geophysical research*, 103(D19) :25251–25261, 1998.
- [4] F. Azzopardi, R. Ellul, M. Prestifilippo, S. Scollo, and M. Coltelli. The effect of etna volcanic ash clouds on the maltese islands. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 260 :13–26, 2013.
- [5] H. Bardouki, M. Barcellos da Rosa, N. Mihalopoulos, W.-U. Palm, and C. Zetzsch. Kinetics and mechanism of the oxidation of dimethylsulfoxide (dms) and methanesulfinate (msi-) by oh radicals in aqueous medium. *Atmospheric environment*, 36 :4627–4634, 2002.
- [6] J. Baxter. *Impacts of eruptions on human health*, pages 1035–1043. Academic Press, Encyclopedia of volcanoes, 2000.
- [7] P. Bechtold, E. Bazile, F. Guichard, P. Mascart, and E. Richard. A mass-flux convection scheme for regional and global models. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 127(573) :869–886, 2001.
- [8] H. Berresheim and W. Jaeschke. The contribution of volcanoes to the global atmospheric sulfur budget. *Journal of Geophysical Research*, 88(C6) :3732–3740, 1983.

- [9] P. Boffetta, L/ Memeo, D. Giuffrida, M. Ferrante, and S. Sciacca. Exposure to emissions from mount etna (sicily, italy) and incidence of thyroid cancer : a geographic analysis. *Scientific Reports*, 10(1), 2020.
- [10] M. Boichu, I. Chiapello, C. Brogniez, J-C. Péré, F. Thieuleux, B. Torres, L. Blarel, A. Mortier, T. Podvin, P. Goloub, N. Söhne, L. Clarisse, S. Bauduin, F. Hendrick, N. Theys, M. Van Roozendael, and D. Tanré. Current challenges in modelling far-range air pollution induced by the 2014-2015 bádðarbunga fissure eruption (iceland). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(17) :10831–10845, 2016.
- [11] M. Boichu, O. Favez, V. Riffault, J-E. Petit, Y. Zhang, C. Brogniez, J. Sciare, I. Chiapello, L. Clarisse, S. Zhang, N. Pujol-Söhne, E. Tison, H. Delbarre, and P. Goloub. Large-scale particulate air pollution and chemical fingerprint of volcanic sulfate aerosols from the 2014-2015 holuhraun flood lava eruption of bádðarbunga volcano (iceland). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(22) :14253–14287, 2019.
- [12] O. Boucher. *Aérosols atmosphériques : Propriétés et impacts climatiques*. Springer Science and Business Media, 2012.
- [13] R. D. Brook, B. Franklin, W. Cascio, Y. Hong, G. Howard, M. Lipsett, R. Luepker, M. Mittleman, J. Samet, S. C. Smith, and I. Tager. Air pollution and cardiovascular disease : A statement for healthcare professionals from the expert panel on population and prevention science of the american heart associations. *Circulation*, 109(21) :2655–2671, 2004.
- [14] S. Calvari, G. Bilotta, A. Bonaccorso, T. Caltabiano, A. Cappello, C. Corradino, C. Del Negro, G. Ganci, M. Neri, and E. Pecora. The vei 2 christmas 2018 etna eruption : A small but intense eruptive event or the starting phase of a larger one? *Remote Sensing*, 12(905), 2020.
- [15] E. Carboni, R. Grainger, J. Walker, A. Dudhia, and R. Siddans. A new scheme for sulphur dioxide retrieval from iasi measurements : application to the eyjafjallajökull eruption of april and may 2010. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12 :11417–11434, 2012.
- [16] E. Carboni, T. Mather, A. Schmidt, R. Grainger, M. Pfeffer, and I. Ialongo. Satellite-derived sulphur dioxide (so<sub>2</sub>) emissions from the 2014-2015 holuhraun eruption (iceland). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012.
- [17] S.A. Carn, L. Clarisse, and A.J. Prata. Multi-decadal satellite measurement of global volcanic degassing. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 311 :99–134, 2016.

- [18] S.A. Carn, V.E. Fioletov, C.A. McLinden, C. Li, and N.A. Krotkov. A decade of global volcanic  $\text{so}_2$  emissions measured from space. *Scientific Reports*, 7, 2017.
- [19] S.A. Carn, A.J. Krueger, G.J.S. Bluth, S.J. Schaefer, N.A. Krotkov, I.M. Watson, and S. Datta. Volcanic eruption detection by the total ozone mapping spectrometer (toms) instruments : a 22-year record of sulphur dioxide and ash emissions. *Geological Society, London, Special Publications*, 213(1) :177–202, 2003.
- [20] S.A. Carn, K. Yang, A.J. Prata, and N.A. Krotkov. Extending the long-term record of volcanic  $\text{so}_2$  emissions with the ozone mapping and profiler suite nadir mapper. *Geophysical Research Letters*, 42 :925–932, 2015.
- [21] M. Chin and D. Jacob. Anthropogenic and natural contributions to tropospheric sulfate : A global model analysis. *Journal of Geophysical Research*, 101(D13) :18691–18699, 1996.
- [22] M. Chin, R. B. Rood, S.-J. Lin, J.-F. Muller, and A. M. Thompson. Atmospheric sulfur cycle simulated in the global model gocart : Model description and global properties. *Journal of Geophysical Research*, 105(D20) :24671–24687, 2000.
- [23] L. Clarisse. Daily iasi/metop-a ulb-latmos sulphur dioxide ( $\text{so}_2$ ) l2 product (columns and altitude), 2019. Accessed [01/08/2021].
- [24] L. Clarisse, P-F. Coheur, N. Theys, D. Hurtmans, and C. Clerbaux. The 2011 nabro eruption, a  $\text{so}_2$  plume height analysis using iasi measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14 :3095–3111, 2014.
- [25] L. Clarisse, P.F. Coheur, S. Chefdevill, J.-L. Lacour, D. Hurtmans, and C. Clerbaux. Infrared satellite observations of hydrogen sulfide in the volcanic plume of the august 2008 kasatochi eruption. *Geophysical Research Letters*, 38(L10804), 2011.
- [26] L. Clarisse, P.F. Coheur, A.J. Prata, D. Hurtmans, A. Razavi, T. Phulpin, J. Hadji-Lazaro, and C. Clerbaux. Tracking and quantifying volcanic  $\text{so}_2$  with iasi, the september 2007 eruption at jebel at tair. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8 :7723–7734, 2008.
- [27] L. Clarisse, D. Hurtmans, C. Clerbaux, J. Hadji-Lazaro, Y. Ngadi, and P-F. Coheur. Retrieval of sulphur dioxide from the infrared atmospheric sounding interferometer (iasi). *Atmospheric Measurement Techniques*, 5 :581–594, 2012.
- [28] S. Corradini, L. Guerrieri, H. Brenot, L. Clarisse, L. Merucci, F. Pardini, A. J. Prat, V. J. Realmuto, D. Stelitano, and N. Theys. Tropospheric volcanic  $\text{so}_2$  mass and flux retrievals from satellite. the etna december 2018 eruption. *Remote Sensing*, 13(2225), 2021.

- [29] S. Corradini, L. Guerrieri, D. Stelitano, G. Salerno, S. Scollo, L. Merucci, M. Prestifilippo, M. Musacchio, M. Silvestri, V. Lombardo, and T. Caltabiano. Near real-time monitoring of the christmas 2018 etna eruption using seviri and products validation. *Remote Sensing*, 12(1336), 2020.
- [30] M. Cussac, V. Marécal, V. Thouret, B. Josse, and B. Sauvage. The impact of biomass burning on upper tropospheric carbon monoxide : A study using mocage global model and iagos airborne data. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(15) :9393–9417, 2020.
- [31] B. de Foy, N. Krotkov, N. Bei, S. Herndon, L. Huey, A. Martinez, L. Ruiz-Suarez, E. Wood, M. Zavala, and L. Molina. Hit from both sides : tracking industrial and volcanic plumes in mexico city with surface measurements and omi so<sub>2</sub> retrievals during the milagro field campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9 :9599–9616, 2009.
- [32] R. Delmas, G. Mégie, and V-H. Peuch. *Physique et chimie de l’atmosphère*. Belin, 2005.
- [33] P. Delmelle, T. Delfosse, and B. Delvaux. Sulfate, chloride and fluoride retention in andosols exposed to volcanic acid emissions. *Environmental Pollution*, 126 :445–457, 2003.
- [34] P. Delmelle, J. Stix, C. Bourque, P. Baxter, J. Garcia-Alvarez, and J Barquero. Dry deposition and heavy acid loading in the vicinity of masaya volcano, a major sulfur and chlorine source in nicaragua. *Environmental Science Technology*, 7 :1289–1293, 2001.
- [35] M. Descheemaeker, M. Plu, V. Marécal, M. Claeys, F. Olivier, Y. Aoun, P. Blanc, L. Wald, J. Guth, B. Sič, J. Vidot, A. Piacentini, and B. Josse. Monitoring aerosols over europe : an assessment of the potential benefit of assimilating the vis04 measurements from the future mtg/fci geostationary imager. *Atmospheric Measurement Techniques*, 12(2) :1251–1275, 2019.
- [36] T. Diehl, A. Heil, M. Chin, X. Pan, D. Streets, M. Schultz, and S. Kinne. Anthropogenic, biomass burning, and volcanic emissions of black carbon, organic carbon, and so<sub>2</sub> from 1980 to 2010 for hindcast model experiments. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 12 :24895–24954, 2012.
- [37] L. K. Emmons, S. Walters, P. G. Hess, J.-F. Lamarque, G. G. Pfister, D. Fillmore, C. Granier, A. Guenther, D. Kinnison, T. Laepple, J. Orlando, X. Tie, G. Tyndall, C. Wiedinmyer, S.L. Baughcum, and S. Kloster. Description and evaluation of the model for ozone and related chemical tracers, version 4 (mozart-4). *Geoscientific Model Development*, 3(1) :43–67, 2010.

- [38] J. Feichter, E. Kjellström, H. Rodhe, F. Dentener, J. Lelieveldi, and G.-J. Roelofs. Simulation of the tropospheric sulfur cycle in a global climate model. *Atmospheric Environment*, 30(10-11) :1693–1707, 1996.
- [39] A. Feinberg, T. Sukhodolov, B-P. Luo, E. Rozanov, L. H. E. Winkel, T. Peter, and Stenke; A. Improved tropospheric and stratospheric sulfur cycle in the aerosol–chemistry–climate model socol-aerv2. *Geoscientific Model Development*, 12 :3863–3887, 2019.
- [40] S. Fiddes, M. Woodhouse, Z. Nicholls, T. Lane, and R. Schofield. Cloud, precipitation and radiation responses to large perturbations in global dimethyl sulfide. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18 :10177–10198, 2018.
- [41] V. E. Fioletov, C. A. McLinden, N. Krotkov, C. Li, J. Joiner, N. Theys, S. Carn, and M. D. Moran. A global catalogue of large so<sub>2</sub> sources and emissions derived from the ozone monitoring instrument. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16 :11497–11519, 2016.
- [42] V. E. Fioletov, C. A. McLinden, N. Krotkov, K. Yang, D.G. Loyola, P. Valks, N. Theys, M. Van Roozendaal, C.R. Nowlan, K. Chance, X. Liu, C. Lee, and R.V. Martin. Application of omi, sciamachy, and gome-2 satellite so<sub>2</sub> retrievals for detection of large emission sources. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 118 :11399–11418, 2013.
- [43] S. R. Freitas, K. M. Longo, M. F. Alonso, M. Pirre, V. Marécal, G. Grell, R.L. Stockler, R. F. Mello, and M. Sanchez Gacita. A pre-processor of trace gases and aerosols emission fields for regional and global atmospheric chemistry models. *Geoscientific Model Developments*, 4 :419–433, 2011.
- [44] C. Ge, J. Wang, S. Carn, K. Yang, P. Ginoux, and N. Krotkov. Satellite-based global volcanic so<sub>2</sub> emissions and sulfate direct radiative forcing during 2005–2012. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 121 :3446–3464, 2016.
- [45] F. Gelbard, Y. Tambour, and J. H. Seinfeld. Sectional representations for simulating aerosol dynamics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2(76) :541–556, 1980.
- [46] T M. Gerlach and T.J. Casadevall. Fumarole emissions at mount st helens volcano, hune 1980 to october 1981 : Degassing of a magma-hydrothermal system. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 28 :141–160, 1986.
- [47] F. Giorgi and W. L. Chameides. Rainout lifetimes of highly soluble aerosols and gases as inferred from simulations with a general circulation model. *Journal of Geophysical Research : Atmosphere (1984-2012)*, D13(91) :14367–14376, 1986.

- [48] S. L. Gong. A parametrization of sea-salt aerosol source function for sub- and super-micron particles. *Global Biogeochemical Cycles*, 4(17), 2003.
- [49] H-F. Graf, J. Feichter, and B. Langmann. Volcanic sulfur emissions : Estimates of source strength and its contribution to the global sulfate distribution. *Journal of Geophysical Research*, 102(D9) :10727–10728, 1997.
- [50] S. Guo, G. Bluth, W. Ros, M. Watson, and A. J. Prata. Re-evaluation of so<sub>2</sub> release of the 15 june 1991 pinatubo eruption using ultraviolet and infrared satellite sensors. *Geochemistry, Geophysics and Geosystems*, 5(4), 2004.
- [51] J. Guth, B. Josse, V. Marécal, M. Joly, and P. Hamer. First implementation of secondary inorganic aerosols in the mocage version r2.15.0 chemistry transport model. *Geoscientific Model Development*, 9(1) :137–160, 2016.
- [52] Jonathan Guth. *Modélisation des aérosols à l’aide du modèle de chimie-transport MO-CAGE : application à la qualité de l’air dans le bassin méditerranéen*. PhD thesis, Université Toulouse III Paul Sabatier, 2015.
- [53] A. Gutmann, N. Bobrowski, T. J. Roberts, J. Rüdiger, and T. Hoffmann. Advances in bromine speciation in volcanic plumes. *Frontiers in Earth Science*, 6(213), 2018.
- [54] M.M. Halmer, H.-U. Schmincke, and H.-F. Graf. The annual volcanic gas input into the atmosphere, in particular into the stratosphere : a global data set for the past 100 years. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 115(3-4) :511–528, 2002.
- [55] P. Hedelt, D.S. Efremenko, D.G. Loyola, R. Spurr, and L. Clarisse. Sulfur dioxide layer height retrieval from sentinel-5 precursor/tropomi using fp\_ilm. *Atmospheric Measurements Techniques*, 12(10) :5503–5517, 2019.
- [56] C. Hörmann, H. Sihler, N. Bobrowski, S. Beirle, M. Penning de Vries, U. Platt, and T. Wagner. Systematic investigation of bromine monoxide in volcanic plumes from space by using the gome-2 instrument. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13 :4749–4781, 2013.
- [57] L. Jaeglé, P. K. Quinn, T. S. Bates, B. Alexander, and J.-T. Lin. Global distribution of sea salt aerosols : new constraints from in situ and remote sensing observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(7) :3137–3157, 2011.
- [58] B. Josse, P. Simon, and V.H. Peuch. Radon global simulations with the multiscale chemistry and transport model mocage. *Tellus B : Chemical and Physical Meteorology*, 56(4) :339–356, 2004.

- [59] J. W. Kaiser, A. Heil, M.O. Andreae, A. Benedetti, N. Chubarova, L. Jones, J.-J. Morcrette, M. Razinger, M. G. Schultz, M. Suttie, and G. R. van der Werf. Biomass burning emissions estimated with a global fire assimilation system based on observed fire radiative power. *Biogeosciences*, 9(1) :527–554, 2012.
- [60] A.J. Kettle, M. O. Andreae, D. Amouroux, T. W. Andreae, T. S. Bates, H. Berresheim, H. Bingemer, R. Boniforti, M.A. Curran, G. R. DiTullio, G. Helas, G. B. Jones, R. P. Kiene, C. Leck, M. Levasseur, G. Malin, M. Maspero, P. Matrai, A. R. McTaggart, N. Mihalopoulos, B. C. Nguyen, A. Novo, J. P. Putaud, S. Rapsomanikis, G. Roberts, G. Schebeske, S. Sharma, R. Simó, R. Staubes, S. Turner, and G. Uher. A global database of sea surface dimethylsulfide (dms) measurements and a procedure to predict sea surface dms as a function of latitude, longitude, and month. *Global Biogeochemical Cycles*, 13(2) :399–444, 1999.
- [61] Z. Klimont, S. J. Smith, and J. Cofala. The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide : 2000-2011 emissions. *Environmental Research Letters*, 8, 2013.
- [62] J. F. Kok. A scaling theory for the size distribution of emitted dustaerosols suggests climate models underestimate the size of the global dust cycle. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108 :1016–1021, 2011.
- [63] I. Koren, L. A. Remer, Y. J. Kaufman, Y. Rudich, and J. V. Martins. On the twilight zone between clouds and aerosols. *Geophysical Research Letters*, 34(8), 2007.
- [64] N. A. Krotkov, C. A. McLinden, C. Li, L. N. Lamsal, E. A. Celarier, S. V. Marchenko, W. H. Swartz, E. J. Bucsela, J. Joiner, Duncan B. N., F. Boersma, P. Veefkind, P. F. Levelt, V. E. Fioletov, R. R. Dickerson, H. He, Z. Lu, and D.G. Streets. Aura omi observations of regional so<sub>2</sub> and no<sub>2</sub> pollution changes from 2005 to 2015. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16 :4605–4629, 2016.
- [65] N.A. Krotkov, S.A. Carn, A.J. Krueger, P.K. Bhartia, and K. Yang. Band residual difference algorithm for retrieval of so<sub>2</sub> from the aura ozone monitoring instrument (omi). *IEEE Transactions on Geosciences and Remote Sensing*, 44(5) :1259–1266, 2006.
- [66] A.J. Krueger. Sighting of el chichon sulfur dioxide clouds with nimbus 7 total ozone mapping spectrometer. *Science*, 220 :1377–1379, 1983.
- [67] A.J. Krueger, N.A. Krotkov, and S. Carn. El chihon : the genesis of volcanic sulfur dioxide monitoring from space. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 175 :408–414, 2008.

- [68] A.J. Krueger, N.A. Krotkov, S. Datta, D. Flittner, and O. Dubovik. *OMI Algorithm Theoretical Basis document : SO<sub>2</sub>*, volume 4, chapter 4, pages 49–59. Smithsonian Astrophysical Observatory, ATBD-OMI-02, 2002.
- [69] A.J. Krueger, L.S. Walter, P.K. Bhartia, C.C Schnetzler, N.A. Krotkov, I. Sprod, and G.J.S. Bluth. Volcanic sulfur dioxide measurements from the total ozone mapping spectrometer instruments. *Journal of Geophysical Research*, 100(D7) :14057–14076, 1995.
- [70] G. Lacressonnière, V.-H. Peuch, J. Vautard, R. Arteta, M. Déqué, M. an Joly, B. Josse, V. Marécal, and D. Saint-Martin. European air quality in the 2030s and 2050s : Impacts of global and regional emission trends and of climate change. *Atmospheric Environment*, 92 :348–358, 2014.
- [71] M. Laiolo, M. Ripepe, C. Cigolini, D. Coppola, M. Della Schiava, R. Genco, L. Innocenti, G. Lacanna, E. Marchetti, and F. Massimetti. Space- and ground-based geophysical data tracking of magma migration in shallow feeding system of mount etna volcano. *Remote Sensing*, 11(1182), 2019.
- [72] J.-F. Lamarque, T. C. Bond, V. Eyring, C. Granier, A. Heil, Z. Klimont, D. Lee, C. Liousse, A. Mieville, B. Owen, M. G. Schultz, D. Shindell, S. J. Smith, E. Stehfest, J. Van Aardenne, O. R. Cooper, M. Kainuma, N. Mahowald, J. R. McConnell, V. Naik, K. Riahi, and D. P. van Vuuren. Historical (1850–2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols : methodology and application. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(15) :7017–7039, 2010.
- [73] J.-F. Lamarque, L. K. Emmons, P. G. Hess, D. E. Kinnison, S. Tilmes, F. Vitt, C. L. Heald, E. A. Holland, P. H. Lauritzen, J. Neu, J. J. Orlando, P. J. Rasch, and G. K. Tyndall. Cam-chem : description and evaluation of interactive atmospheric chemistry in the community earth system model. *Geoscientific Model Development*, 5(2) :369–411, 2012.
- [74] C. Lamotte, J. Guth, V. Marécal, M. Cussac, P. D. Hamer, N. Theys, and P. Schneider. Modeling study of the impact of so<sub>2</sub> volcanic passive emissions on the tropospheric sulfur budget. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(14) :11379–11404, 2021.
- [75] F. Lefèvre, P. Brasseur, I. Folkins, A. K. Smith, and P. Simon. Chemistry of the 1991-1992 stratospheric winter : Three-dimensional simulations. *Journal of Geophysical Research*, 99(D4) :8183–8195, 1994.

- [76] C. Li, J. Joiner, N.A. Krotkov, and P.K. Bhartia. A fast and sensitive new satellite so<sub>2</sub> retrieval algorithm based on principal component analysis : Application to the ozone monitoring instrument. *Geophysical Research Letters*, 40(23) :6314–6318, 2013.
- [77] C. Li, N. A. Krotkov, P. Leonard, and J. Joiner. Omi/aura sulphur dioxide (so<sub>2</sub>) total column 1-orbit l2 swath 13x24 km v003, 2020. Accessed [01/02/2020].
- [78] V. Librando, G. Tringali, J. Hjorth, and S. Coluccia. Oh-initiated oxidation of dms/dmso : reaction products at high nox levels. *Environmental Pollution*, 127 :403–410, 2003.
- [79] C. Liu, R. Chen, F. Sera, A.M. Vicedo-Cabrera, Y. Guo, S. Tong, M.S.Z.S. Coelho, P.H.N. Saldiva, E. Lavigne, P. Matus, N. Valdes Ortega, S. Osorio Garcia, M. Pascal, M. Stafoggia, M. Scortichini, M. Hashizume, Y. Honda, M. Hurtado-Díaz, J. Cruz, B. Nunes, J.P. Teixeira, H. Kim, A. Tobias, C. Íñiguez, B. Forsberg, C. Åström, M.S. Ragettli, Y.L. Guo, B.Y. Chen, M.L. Bell, C.Y. Wright, N. Scovronick, R.M. Garland, A. Milojevic, J. Kyselý, A. Urban, H. Orru, E. Indermitte, J.J.K. Jaakkola, N.R.I. Rytí, K. Katsouyanni, A. Analitis, A. Zanobetti, J. Schwartz, J. Chen, T. Wu, A. Cohen, A. Gasparri, and H. Kan. Ambient particulate air pollution and daily mortality in 652 cities. *The New England Journal of Medicine*, 8(381) :705–715, 2019.
- [80] H. Liu, D. J. Jacob, I. Bey, and R. M. Yantosca. Constraints from 210pb and 7be on wet deposition and transport in a global three-dimensional chemical tracer model driven by assimilated meteorological fields. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984-2012)*, 106(D11) :12109–12128, 2001.
- [81] X. Liu, J. E. Penner, and M. Herzog. Global modeling of aerosol dynamics : Model description, evaluation, and interactions between sulfate and nonsulfate aerosols. *Journal of Geophysical Research*, 110(D18), 2005.
- [82] J.-F. Louis. A parametric model of vertical eddy fluxes in the atmosphere. *Boundary Layer Meteorology*, 17 :187–202, 1979.
- [83] C. Mari, D. J. Jacob, and P. Bechtold. Transport and scavenging of soluble gases in a deep convective cloud. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984-2012)*, 105(D17) :22255–22267, 2000.
- [84] B. Marticorena and G. Bergametti. Modeling the atmospheric dust cycle : 1. design of a soil-derived dust emission scheme. *Journal of Geophysical Research*, 100(D8) :16415–16430, 1995.
- [85] V. Marécal, V.-H. Peuch, C. Andersson, S. Andersson, J. Arteta, M. Beekmann, A. Benedictow, R. Bergström, B. Bessagnet, A. Cansado, F. Chéroux, A. Colette, A. Coman,

- R.L. Curier, H.A.C. Denier van der Gon, A. Drouin, H. Elbern, E. Emili, R.J. Engelen, H.J. Eskes, G. Foret, E. Friese, M. Gauss, C. Giannaros, J. Guth, M. Joly, E. Jaumouillé, B. Josse, N. Kadygrov, J.W. Kaiser, K. Krajsek, J. Kuenen, U. Kumar, N. Liora, E. Lopez, L. Malherbe, I. Martinez, D. Melas, F. Meleux, L. Menut, P. Moinat, T. Morales, J. Parmentier, A. Piacentini, M. Plu, A. Poupkou, S. Queguiner, L. Robertson, L. Rouïl, M. Schaap, A. Segers, M. Sofiev, L. Tarasson, M. Thomas, R. Timmermans, A. Valdebenito, P. van Velthoven, R. van Versendaal, J. Vira, and A. Ung. A regional air quality forecasting system over europe : the macc-ii daily ensemble production. *Geoscientific Model Development*, 8(9) :2777–2813, 2015.
- [86] V. Masson-Delmotte, P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. (eds.) Zhou. Climate change 2021 : The physical science basis. contribution of working group i to the sixth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Technical Report 6, Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University, 2021. Accessed : 09/2021.
- [87] M. Michou, P. Nabat, and D. Saint-Martin. Development and basic evaluation of a prognostic aerosol scheme (v1) in the cnrm climate model cnrm-cm6. *Geoscientific Model Development*, 8(3) :501–531, 2015.
- [88] E. Nho-Kim, M. Michou, and V.-H. Peuch. Parameterization of size-dependent particle dry deposition velocities for global modeling. *Atmospheric Environment*, 38(13) :1933–1942, 2004.
- [89] C. L. O’Dowd and G. de Leeuw. Marine aerosol production : a review of the current knowledge. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 365(1856) :1753–1774, 2007.
- [90] Harvard School of Engineering and Atmospheric Chemistry Modeling Group Applied Sciences. Geos-chem : Volcanic so2 emissions. September 2019. Accessed : 2021-05-27.
- [91] C. Oppenheimer, B. Scaillet, and R.S. Martin. Sulfur degassing from volcanoes : Source conditions, surveillance, plume chemistry and earth system impacts. *Mineralogy and Geochemistry*, 73(1) :363–421, 2011.
- [92] G Pellegriti, F. De Vathaire, and C. Scollo. Papillary thyroid cancer incidence in the volcanic area of sicily. *Journal of National Cancer Institute*, 101(22) :1575–1583, 2009.

- [93] C. Pelucchi, E. Negri, S. Gallus, P. Boffetta, I. Tramacere, and C. La Vecchia. Long-term particulate matter exposure and mortality : a review of european epidemiological studies. *BMC Public Health*, 9(453), 2009.
- [94] K. E. Percy and E. A. Baker. Effects of simulated acid rain on leaf wettability, rain retention and uptake of some inorganic ions. *New Phytol*, 108 :75–82, 1988.
- [95] M. Pham, J.F. Muller, G. P. Brasseur, C. Granier, and G. Megie. A three-dimensional study of the tropospheric sulfur cycle. *Journal of Geophysical Research*, 100(D12) :26061–26092, 1995.
- [96] U. Platt and J. Stutz. *Differential Optical absorption Spectroscopy : Principles and applications*, page 272. Springer-Verlag, 2008.
- [97] A. J. Prata and I. F. Grant. Retrieval and morphological properties of volcanic ash plumes from satellite data : Application to mt ruapehu, new zealand. *Q.J.R. Meteorological Society*, 127 :2153–2179, 2001.
- [98] C. Price, J. Penner, and M. Prather. Nox from lightning : 1. global distribution based on lightning physics. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 102(D5) :5929–5941, 1997.
- [99] Z. Qu, D.K. Henze, C. Li, N. Theys, Y. Wang, J. Wang, W. Wang, J. Han, C. Shim, R.R. Dickerson, and X. Ren. So<sub>2</sub> emission estimates using omi so<sub>2</sub> retrievals for 2005–2017. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 124 :8336–8359, 2019.
- [100] L. A. Remer, R. G. Kleidman, R. C. Levy, Y. J. Kaufman, D. Tanré, S. Mattoo, J. V. Vanderlei Martins, C. Ichoku, I. Koren, H. Yu, and B. N. Holben. Global aerosol climatology from the modis satellite sensors. *Journal of Geophysical Research*, 113(D14), 2008.
- [101] A. Richter, F. Wittrock, and J. P. Burrows. So<sub>2</sub> measurements with sciamachy. In *European Space Agency Center for Earth Observation*, Frascati, Italy, 8-12 May 2006. paper presented at Atmospheric Science Conference.
- [102] A. Robock and M. Matson. Circumglobal transport of the el chichon volcanic dust cloud. *Science*, 221 :195–197, 2003.
- [103] C.D. Rodgers and B. J. Connor. Intercomparison of remote sounding instruments. *Journal of Geophysical Research*, 108(D3) :4116, 2003.
- [104] L. Rouil, C. Honoré, B. Bessagnet, L. Malherbe, F. Meleux, R. Vautard, M. Beekmann, J.-M. Flaud, A. Dufour, D. Martin, A. Peuch, V.-H. Peuch, C. Elichegaray, N. Poisson,

- and L. Menut. Prev'air : an operational forecasting and mapping system for air quality in europe. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 90(1) :73–84, 2009.
- [105] J. A. Ruiz-Arias, J. Dudhia, C. A. Gueymard, and D. Pozo-Vázquez. Assessment of the level-3 modis daily aerosol optical depth in the context of surface solar radiation and numerical weather modeling. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(2) :675–692, 2013.
- [106] G. Salerno, M. Burton, C. Oppenheimer, T. Caltabiano, D. Randazzo, and N. Bruno. Three-years of so<sub>2</sub> flux measurements of mt. etna using an automated uv scanner array : Comparison with conventional traverses and uncertainties in flux retrieval. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 183 :76–83, 2009.
- [107] N. H. Savage, P. Agnew, L. S. Davis, C. Ordóñez, R. Thorpe, C. E. Johnson, F. M. O'Connor, and M. Dalvi. Air quality modelling using the met office unified model (aqum os24-26) : model description and initial evaluation. *Geoscientific Model Development*, 6(2) :353–372, 2013.
- [108] S. J. Schaefer, J. B. Kerr, M. M. Millán, V. J. Realmuto, A. J. Krueger, N. A. Krotkov, C. Seftor, and I. E. Sprod. Geophysicists unite to validate volcanic so<sub>2</sub> measurements. *EOS, Transactions American Geophysical Union*, 78(21) :217–223, 2011.
- [109] V. M. E. Schenkeveld, G. Jaross, S. Marchenko, D. Haffner, Q. L. Kleipool, N. C. Roze-meijer, J. P. Veefkind, and P. F. Levelt. In-flight performance of the ozone monitoring instrument. *Atmospheric Measurement Techniques*, 10 :1957–1986, 2017.
- [110] C. C. Schetzler, G. J. S. Bluth, A. J. Krueger, and L. S. Walter. A proposed volcanic sulfur dioxide index (vsi). *Journal of Geophysical Research*, 102(B9) :20087–20091, 1997.
- [111] D. W. Schindler. Effects of acid rain on freshwater ecosystems. *Science*, 239(4836) :149–157, 1988.
- [112] A. Schmidt, S. Leadbetter, N. Theys, E. Carboni, C. S. Witham, J. A. Stevenson, C. E. Birch, T. Thordarson, S. Turnock, S. Barsotti, L. Delaney, W. Feng, R. G. Grainger, M. C. Hort, A. Höskuldsson, I. Ialongo, E. Ilyinskaya, T. Jóhannsson, P. Kenny, T. A. Mather, N. A. D. Richards, and J. Shepherd. Satellite detection, long-range transport, and air quality impacts of volcanic sulfur dioxide from the 2014-2015 flood lava eruption at bárdarbunga (iceland). *Journal of Geophysical Research*, 120(18) :9739–9757, 2015.
- [113] S. Scollo, M. Prestifilippo, E. Pecora, S. Corradini, L. Merucci, G. Spata, and M. Coltelli. Eruption column height estimation of the 2011-2013 etna laval fountains. *Annual Geophysics*, 57(0214), 2014.

- [114] J.H. Seinfeld and S.N. Pandis. John Wiley, Hoboken, NJ. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 1326 pp, 1998.
- [115] P. Sellitto, C. Zanutel, A. di Sarra, G. Salerno, A. Tapparo, D. Meloni, G. Pace, T. Caltabiano, P. Briole, and B. Legras. The impact of Mount Etna sulfur emissions on the atmospheric composition and aerosol properties in the central Mediterranean: A statistical analysis over the period 2000–2013 based on observations and Lagrangian modelling. *Atmospheric Environment*, 148 :77–88, 2016.
- [116] J.-X. Sheng, D. K. Weisenstein, B. P. Luo, E. Rozanov, A. Stenke, J. Anet, H. Binger, and T. Peter. Global atmospheric sulfur budget under volcanically quiescent conditions: Aerosol-chemistry-climate model predictions and validation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120 :256–276, 2015.
- [117] D. Simpson, W. Winiwarter, G. Borjesson, S. Cinnerby, A. Ferreira, A. Guenther, N. Hewitt, R. Janson, A. Khalil, S. Owen, T. Pierce, H. Puxbaum, M. Shearer, U. Skiba, R. Steinbrecher, L. Tarrason, and M. Oquis. Inventorying emissions from nature in Europe. *Journal of Geophysical Research*, 104(D7) :8113–8152, 1999.
- [118] K. Sindelarova, C. Granier, I. Bouarar, A. Guenther, S. Tilmes, T. Stavrou, J.-F. Müller, U. Kuhn, P. Stefani, and W. Knorr. Global dataset of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(17) :9317–9341, 2014.
- [119] B. Sič, L. El Amraoui, V. Marécal, B. Josse, J. Arteta, J. Guth, M. Joly, and P. Hamer. Modelling of primary aerosols in the chemical transport model MOCAGE: development and evaluation of aerosol physical parametrizations. *Geoscientific Model Development*, 8(2) :381–408, 2015.
- [120] S.A. Slinn and W.G.N. Slinn. Predictions for particle deposition on natural waters. *Atmospheric Environment (1967)*, 14(9) :1013–1016, 1980.
- [121] W.G.N. Slinn. Some approximations for the wet and dry removal of particles and gases from the atmosphere. *Water, Air, and Soil Pollution*, 7(4) :513–543, 1977.
- [122] W.G.N. Slinn. Estimates for the long-range transport of air pollution. *Water, Air, and Soil Pollution*, 18(1-3) :45–64, 1982.
- [123] D. S. Stevenson, C. E. Johnson, W. J. Collins, and R.G. Derwent. The tropospheric sulfur cycle and the role of volcanic SO<sub>2</sub>. In *Volcanic Degassing*, volume 213, pages 295–305. Geological Society, London, special publications edition, 2003.

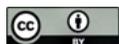
- [124] W. R. Stockwell, F. Kirchner, M. Kuhn, and S. Seefeld. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *Journal of Geophysical Research*, 102(D22) :25847–25879, 1997.
- [125] R. Stoiber and G. Bratton. Airborne correlation spectrometec measurements of so<sub>2</sub> in eruption clouds of guatemalan volcanoes. *EOS Transmission Atmospheric Geophysics Union*, pages 59–122, 1978.
- [126] R. Stoiber, L. malinconico, and S. Williams. *Use of Correlation Spectrometec at Volcanoes, Forecasting Volcanic Events*, pages 425–434. Elsevier, 1983.
- [127] M. Stuefer, S. R. Freitas, G. Grell, P. Webley, S. Peckham, S. A. McKeen, and S. D. Egan. Inclusion of ash and so<sub>2</sub> emissions from volcanic eruptions in wrf-chem : development and some applications. *Geoscientific Model Development*, 6(2) :457–468, 2013.
- [128] I. Taylor, J. Preston, E. Carboni, T. A. Mather, R. G. Grainger, N. Theys, S. Hidalgo, and B. McComick Kilbride. Exploring the utility of iasi for monitoring volcanic so<sub>2</sub> emissions. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 123(10) :5588–5606, 2018.
- [129] C. Textor, H.-F. Graf, M. Herzog, and J. M. Oberhuber. Injection of gases into the stratosphere by explosive volcanic eruptions. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 108, 2003.
- [130] H. Teyssède, M. Michou, H.L. Clark, B. Josse, F. Karcher, D. Olivié, V.-H. Peuch, D. Saint-Martin, D. Cariolle, J.-L. Attié, P. Nédélec, P. Ricaud, V. Thouret, R.J. Van der A, A. Volz-Thomas, and F. Chéroux. A new tropospheric and stratospheric chemistry and transport model mocage-climat for multi-year studies : evaluation of the present-day climatology and sensitivity to surface processes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(22) :5815–5860, 2007.
- [131] N. Theys, R. Champion, L. Clarisse, H. Brenot, J. van Gent, B. Dils, S. Corradini, L. Merucci, P.-F. Coheur, M. Van Roozendael, D. Hurtmans, C. Clerbaux, S. Tait, and F. Ferrucci. Volcanic so<sub>2</sub> fluxes derived from satellite data : a survey using omi, gome-2, iasi and modis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13 :5945–5968, 2013.
- [132] N. Theys, I. De Smedt, H. Yu, T. Danckaert, J. van Gent, C. Hörmann, P. Heldt, T. Wagner, H. Bauer, C. Lerot, F. Romahn, M. Pedergnana, D. Loyola, and M. Van Roozendael. Sulfur dioxide retrievals from tropomi onboard sentinel-5 precursor : algorithm theoretical basis. *Atmospheric Measurement Techniques*, 10 :119–153, 2017.

- [133] N. Theys, P. Hedelt, I. De Smedt, C. Lerot, H. Yu, J. Vlietinck, M. Pedergnana, S. Arelano, B. Galle, D. Fernandez, C. J. M. Carlito, C. Barrington, B. Taisne, H. Delgado-Granados, D. Loyola, and M. Van Roozendael. Global monitoring of volcanic so<sub>2</sub> degassing with unprecedented resolution from tropomi onboard sentinel-5 precursor. *Scientific Reports*, 9(2643), 2019.
- [134] H.E. Thomas, I.M. Watson, S.A. Carn, A.J. Prata, and V.J. Realmuto. A comparison of airs, modis and omi sulphur dioxide retrievals in volcanic clouds. *Geomatics, Natural Hazards and Risk*, 2(3) :217–232, 2011.
- [135] H. Thordasson and S. Self. Atmospheric and environmental effects of the 1783-1784 laki eruption : A review and reassessment. *Journal of Geophysical Research*, 109, 2003. AAC 7-1-AAC 7-29.
- [136] K. Tørseth, W. Aas, K. Breivik, A. M. Fjæraa, M. Fiebig, A. G. Hjellbrekke, C. Lund Myhre, S. Solberg, and K. E. Yttri. Introduction to the european monitoring and evaluation programme (emep) and observed atmospheric composition change during 1972–2009. *Atmospheric Physics and Chemistry*, 12 :5447–5481, 2012.
- [137] E. Venzke. Volcanoes of the world v4.7.6, 2013. Downloaded 15 Mar 2019.
- [138] R. Vigneri, P. Malandrino, F. Giani, M. Russo, and P. Vigneri. Heavy metals in the volcanic environment and thyroid cancer. *Molecular and Cellular Endocrinology*, 5 :73–80, 2017.
- [139] D. N. Walters, K. D. Williams, I. A. Boutle, A.C. Bushell, J. M. Edwards, P. R. Field, A. P. Lock, C. J. Morcrette, R. A. Stratton, J. M. Wilkinson, M. R. Willett, N. Bellouin, A. Bodas-Salcedo, M. E. Brooks, D. Copsey, P. D. Earnshaw, S. C. Hardiman, C. M. Harris, R. C. Levine, C. MacLachlan, J. C. Manners, G. M. Martin, S. F. Milton, M. D. Palmer, M. J. Roberts, J. M. Rodriguez, W. J. Tennant, and P. L. Vidale. The met office unified model global atmosphere 4.0 and jules global land 4.0 configurations. *Geoscientific Model Development*, 7(1) :361–386, 2014.
- [140] M. Wentzel, H. Gorzawski, N.-H. Naumann, H. Saathoff, and S. Weinbruch. Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosol. *Journal of Aerosol Science*, 10(34) :1347–1370, 2003.
- [141] ML. Wesely. Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models. *Atmospheric Environment (1967)*, 6(23) :1293–1304, 1989.

- [142] G Williams-Jones, J. Stix, and P.A. Nadeau. *Using the COSPEC in the Field*, volume 1 of *The COSPEC Cookbook : Making SO<sub>2</sub> Measurements at Active Volcanoes*, chapter 3, pages 63–119. IAVCEI, Methods in Volcanology, 2008.
- [143] D. L. Williamson and P. J. Rasch. Two dimensional semi-lagrangian transport with shape-preserving interpolation. *Monthly Weather Review*, 117(1) :102–129, 1989.
- [144] K. Yang, N.A. Krotkov, A.J. Krueger, S.A. Carn, and P.F. Bhartia, P.K. Levelt. Improving retrieval of volcanic sulfur dioxide from backscattered uv satellite observations. *Geophysical Research Letters*, 36(3), 2009.
- [145] JJ Yienger and H. Levy. Empirical model of global soil-biogenic nox emissions. *Journal of Geophysical Research - All Series*, 100 :11–447, 1995.
- [146] J. Zhang, J. S. Reid, and B. N. Holben. An analysis of potential cloud artifacts in modis over ocean aerosol optical thickness products. *Geophysical Research Letters*, 32(15), 2005.
- [147] Y. Zhang, C. Li, N. Krotkov, J. Joiner, V. Fioletov, and C. McLinden. Continuation of long-term global so<sub>2</sub> pollution monitoring from omi to omps. *Atmospheric Measurement Techniques*, 10(4) :1495–1509, 2017.

## Annexe A

Supplément de l'article : "Modeling study of the impact of SO<sub>2</sub> volcanic passive emissions on the tropospheric sulfur budget".



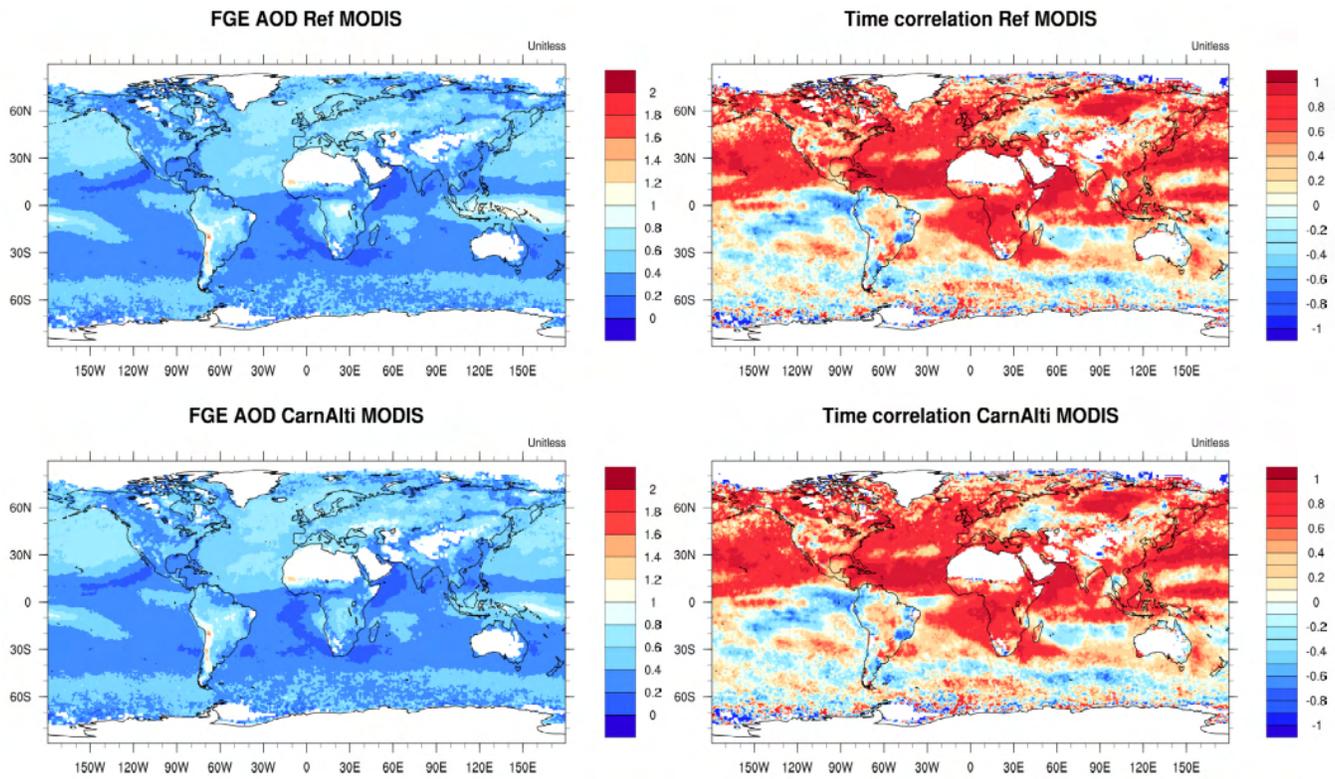
*Supplement of*

## **Modeling study of the impact of SO<sub>2</sub> volcanic passive emissions on the tropospheric sulfur budget**

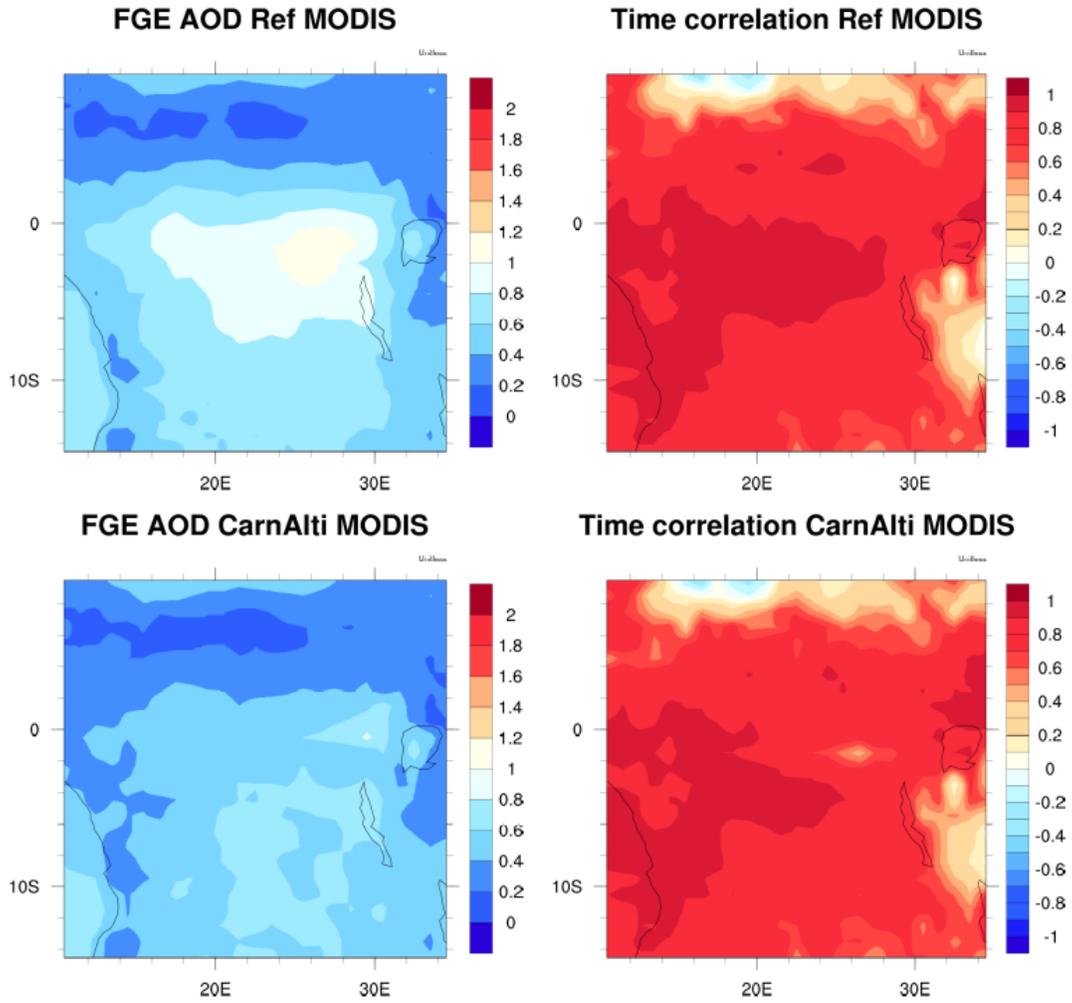
**Claire Lamotte et al.**

*Correspondence to:* Claire Lamotte ([claire.lamotte@meteo.fr](mailto:claire.lamotte@meteo.fr))

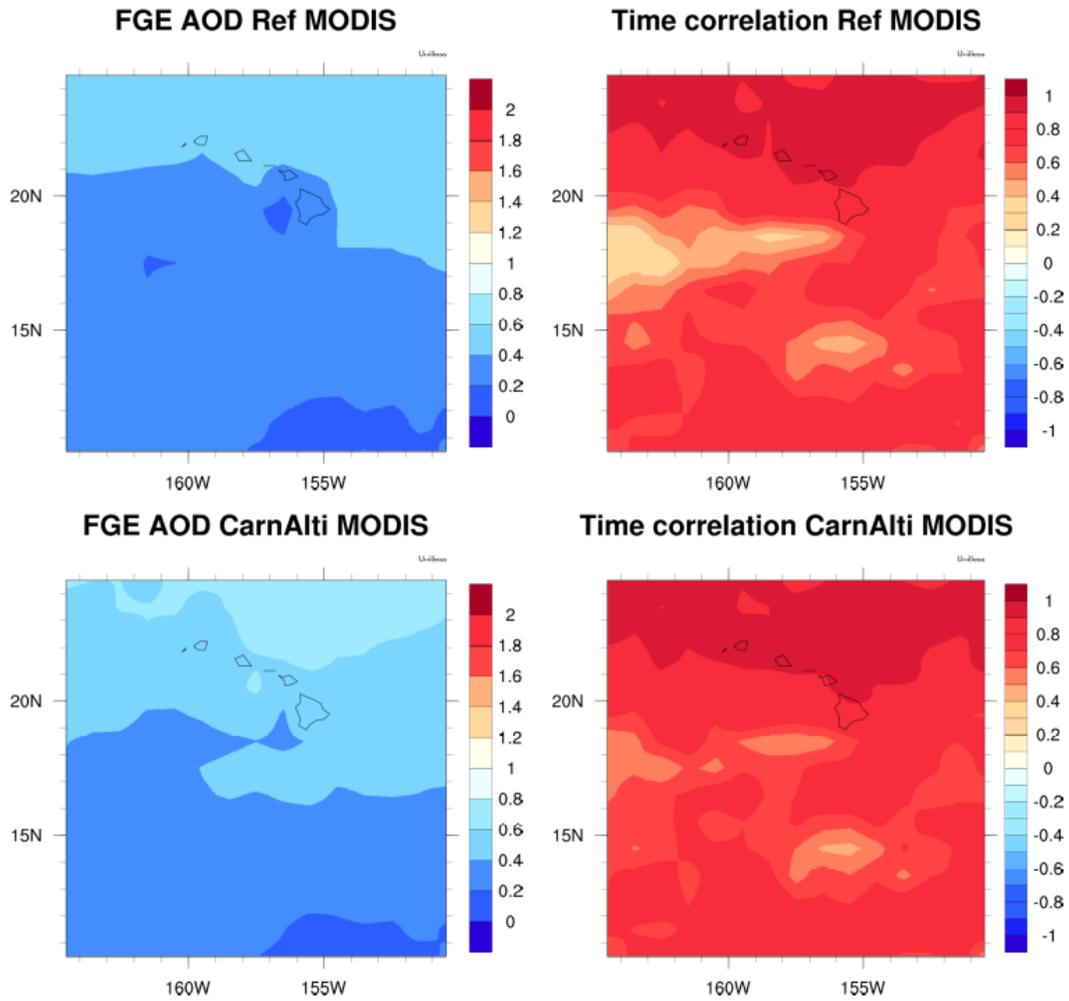
The copyright of individual parts of the supplement might differ from the article licence.



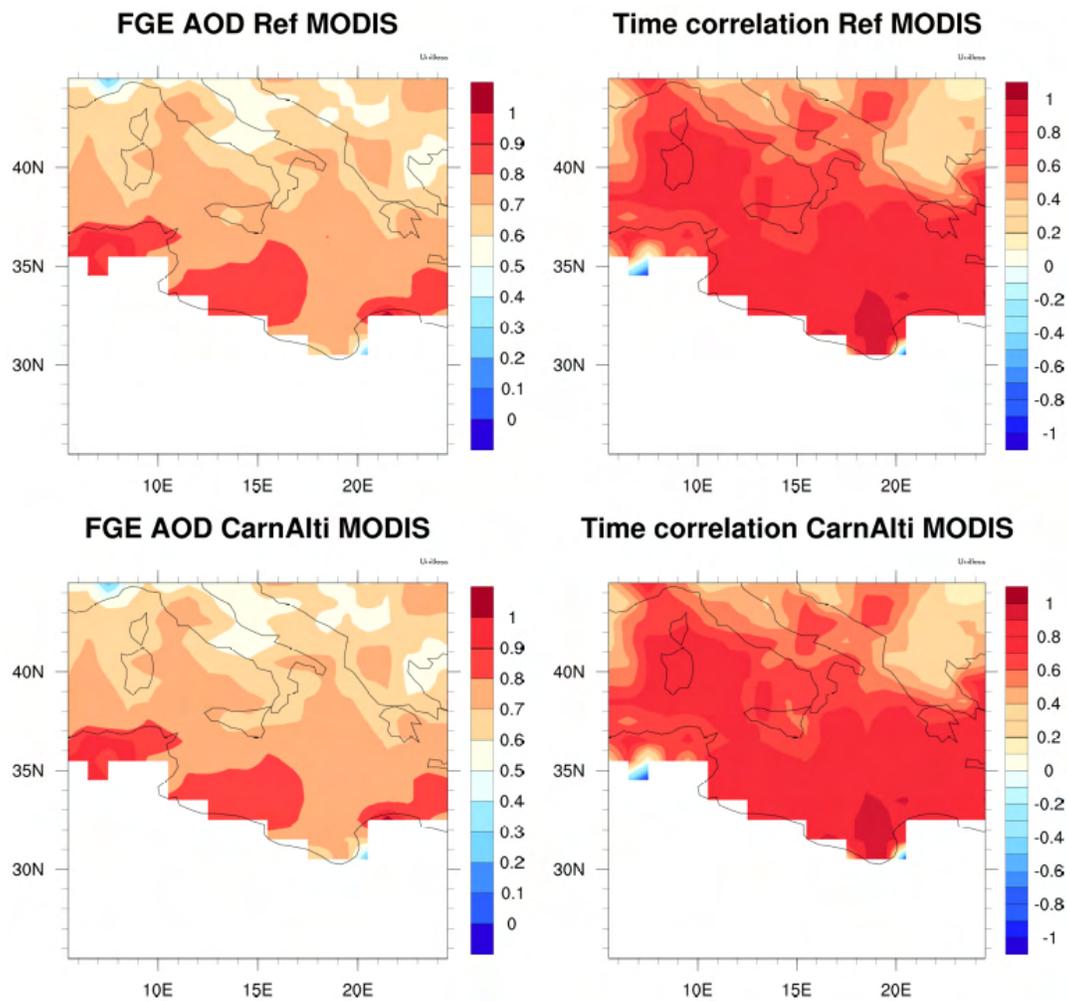
**Figure S1.** Global FGE and correlation coefficient of AOD for REF, and CARNALTI simulations against monthly MODIS observations.



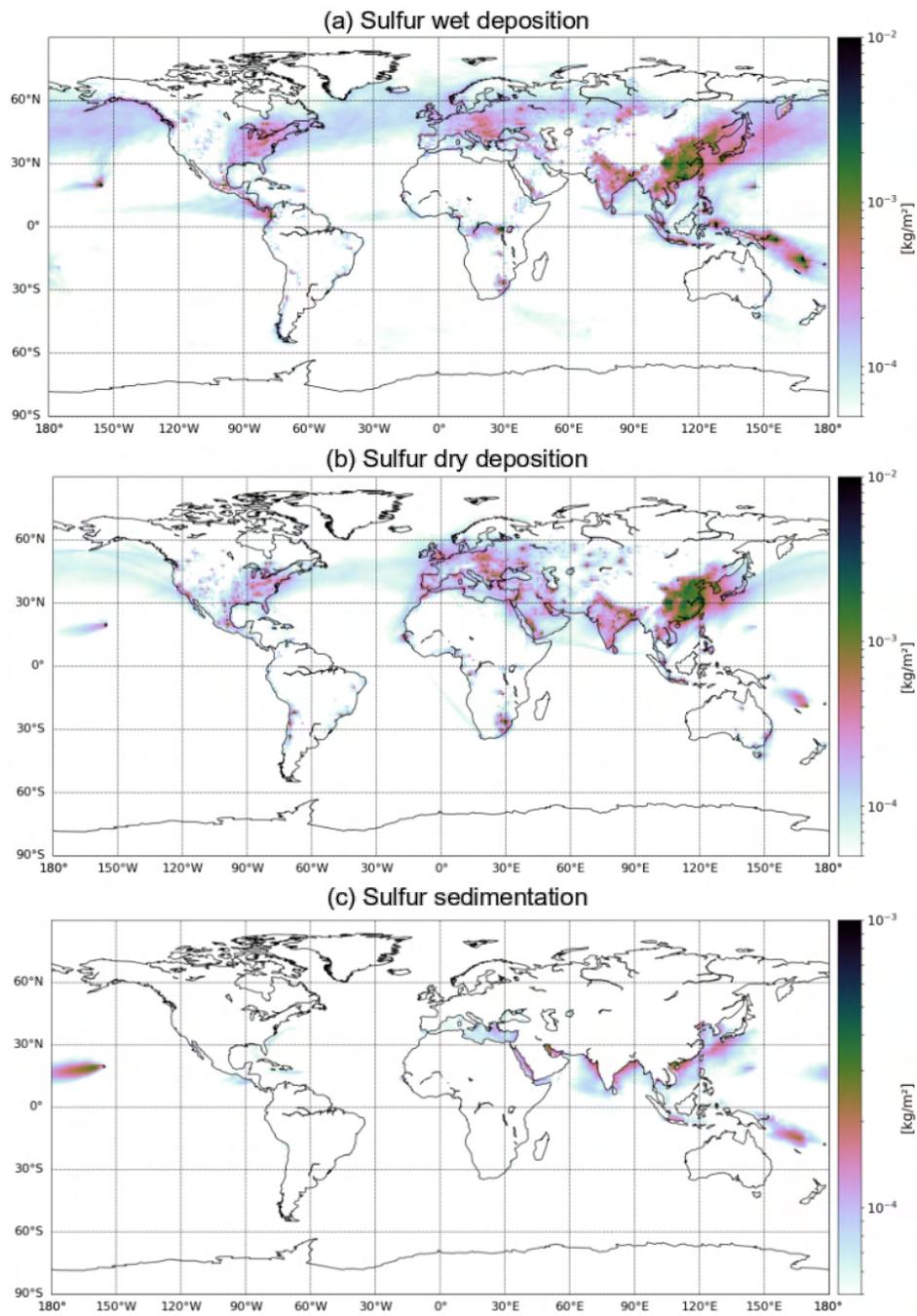
**Figure S2.** Maps of the FGE and correlation coefficient of AOD for REF and CARNALTI simulations against monthly MODIS observations in Zone 1 (Central Africa).



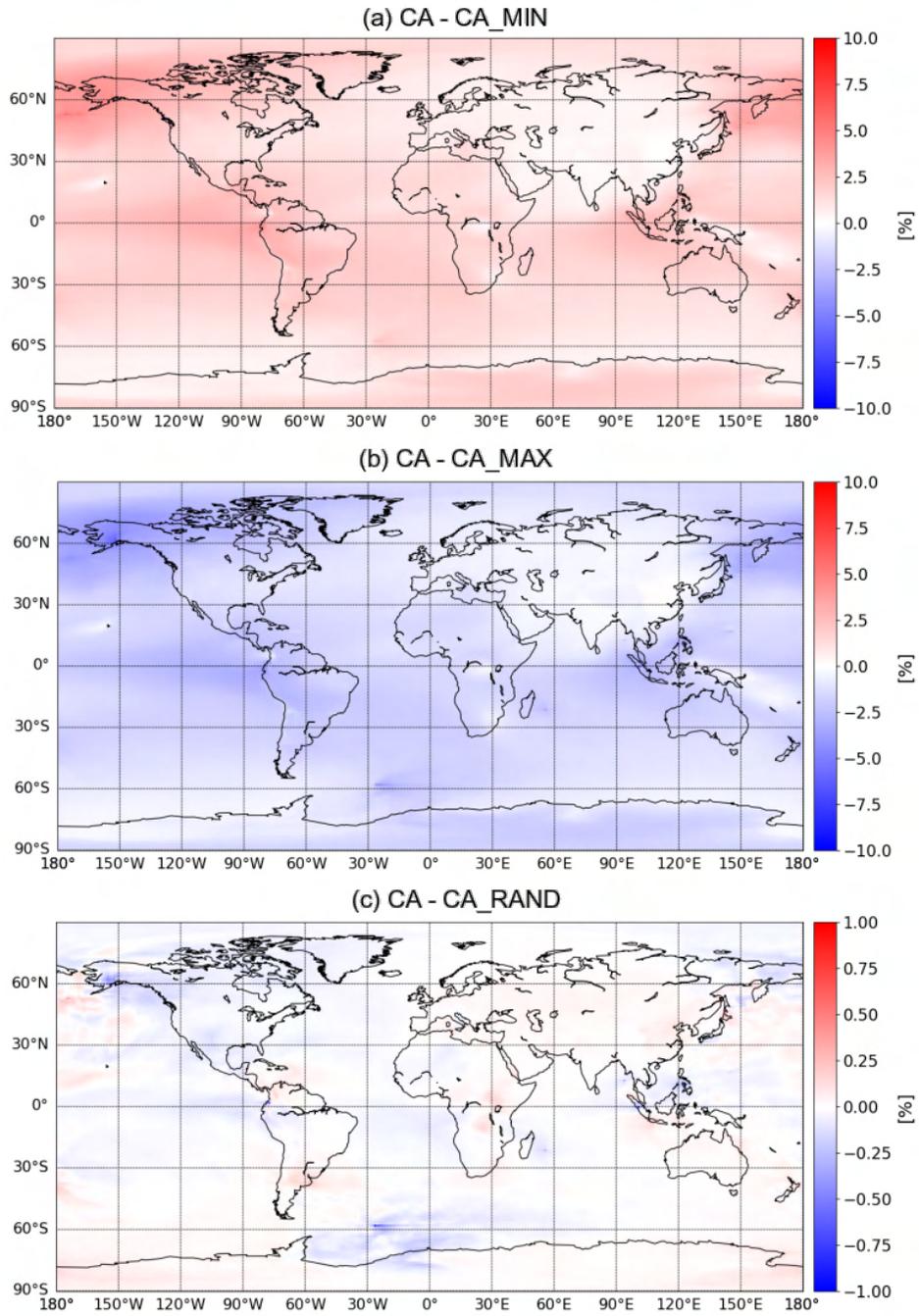
**Figure S3.** Maps of the FGE and correlation coefficient of AOD for REF and CARNALTI simulations against monthly MODIS observations in Zone 2 (Hawai).



**Figure S4.** Maps of the FGE and correlation coefficient of AOD for REF and CARNALTI simulations against monthly MODIS observations in Zone 3 (Mediterranean Sea).



**Figure S5.** Annual mean sulfur (a) wet and (b) dry deposition and (c) sedimentation (in  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$ ) for CARNALTI simulation.

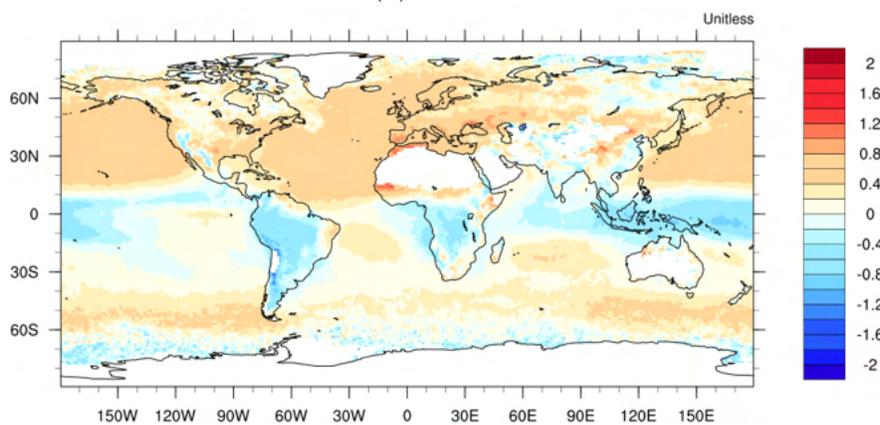


**Figure S6.** Difference in sulfate tropospheric column volcanic contribution between CA and (a) CA\_MIN, (b) CA\_MAX and (c) CA\_RAND simulations, in %.

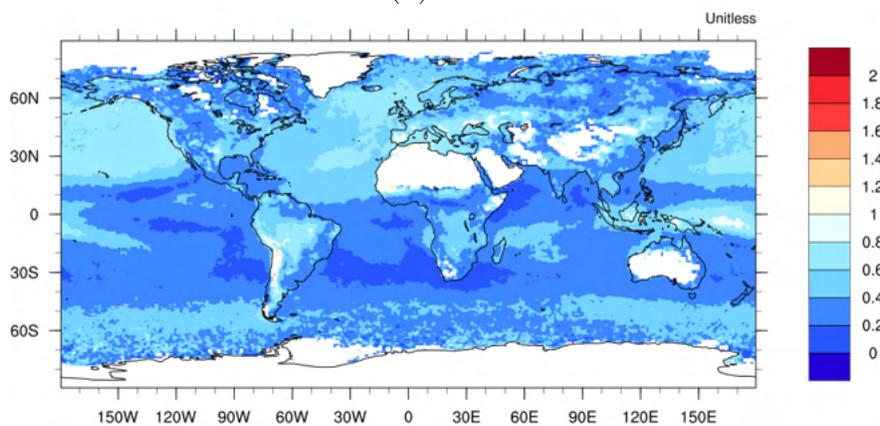
## **Annexe B**

### **Validation des AOD MODIS de la simulation CA14**

(a) MNMB



(b) FGE



(c) Corrélation ( $R$ )

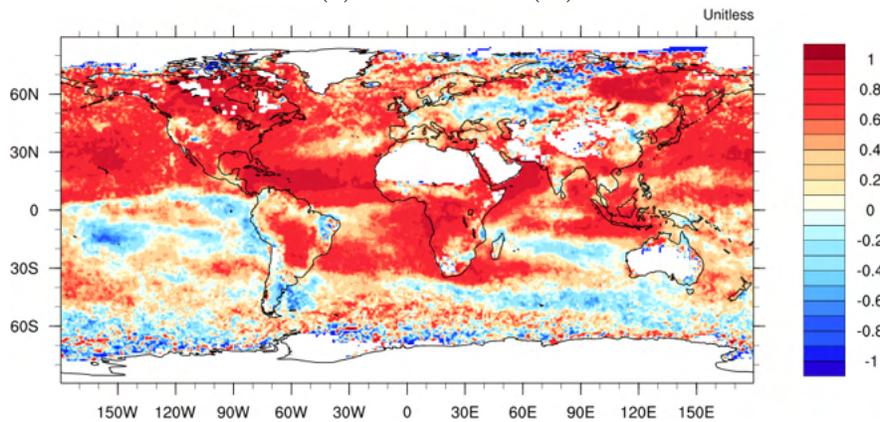


FIGURE B.0.1 – Cartes des statistiques moyennes annuelles de la validation des AOD simulés dans CA14 avec les AOD observés de MODIS.

## Annexe C

# Éruption de l'Etna de Noël 2018 : Comparaison des colonnes de $\text{SO}_2$ simulées par MOCAGE et observées par les instruments satellitaires

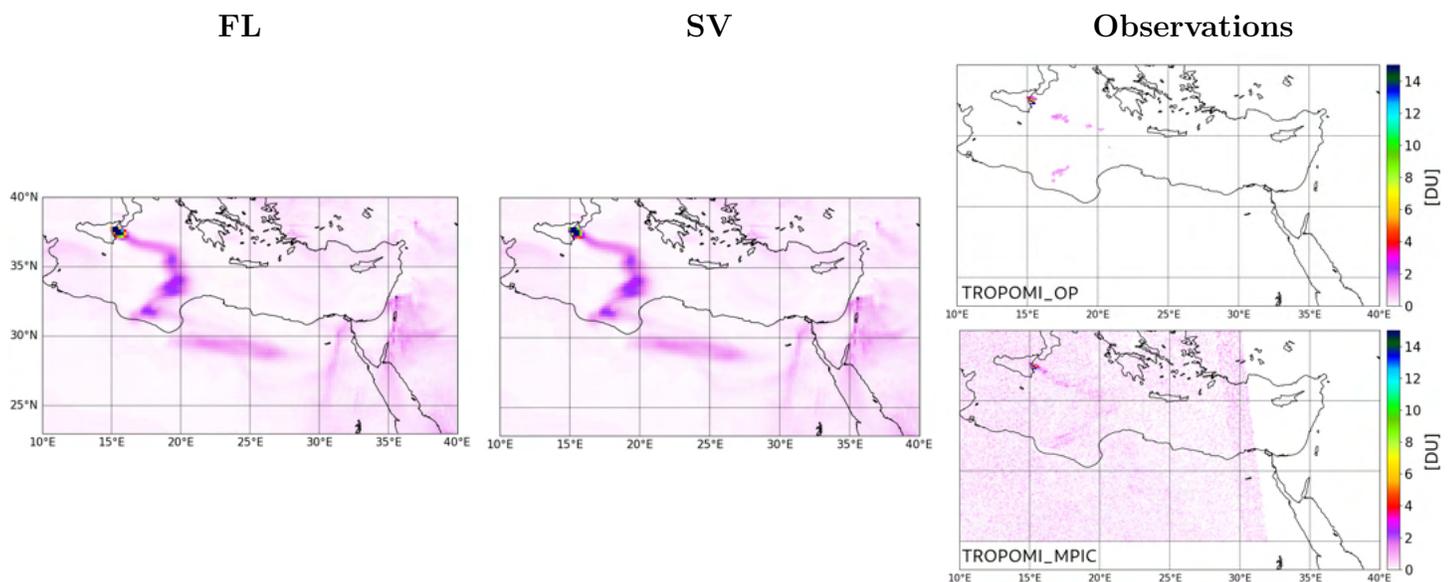


FIGURE C.0.1 – Colonnes totales de  $\text{SO}_2$  simulées dans FL et SV et observées par les instruments UV, le 24 décembre à 12h.

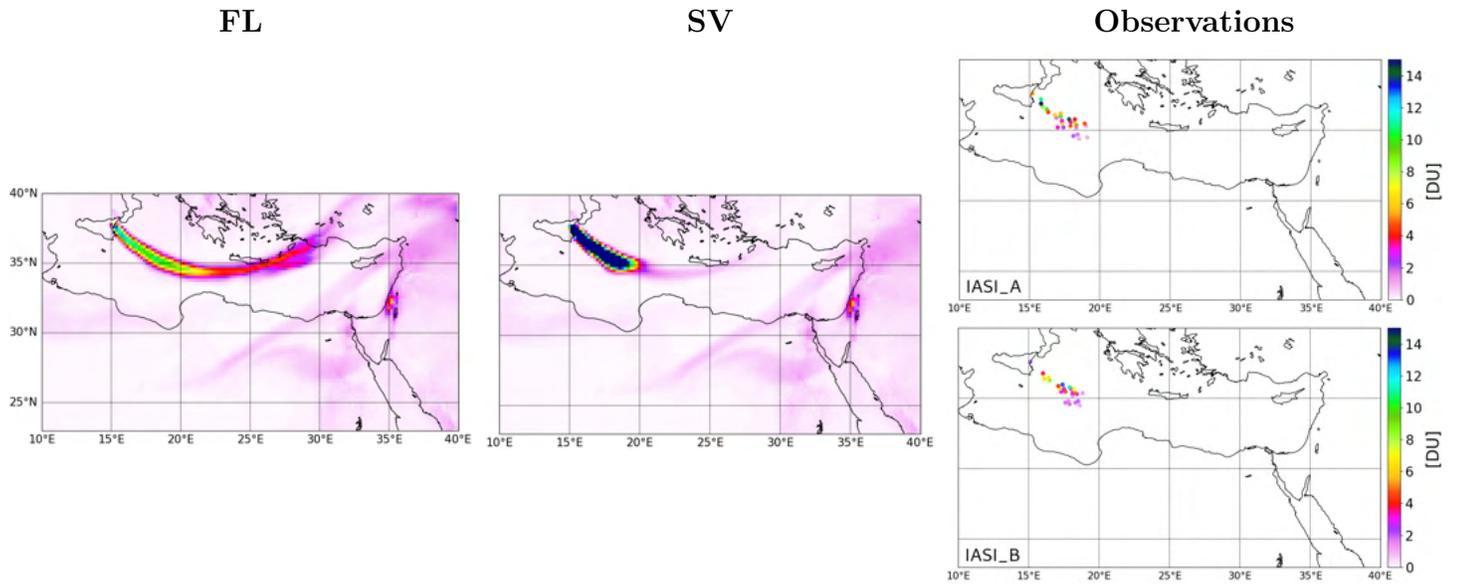


FIGURE C.0.2 – Colonnes totales de  $\text{SO}_2$  simulées dans FL et SV et observées par les instruments IR, le 25 décembre à 20 h.

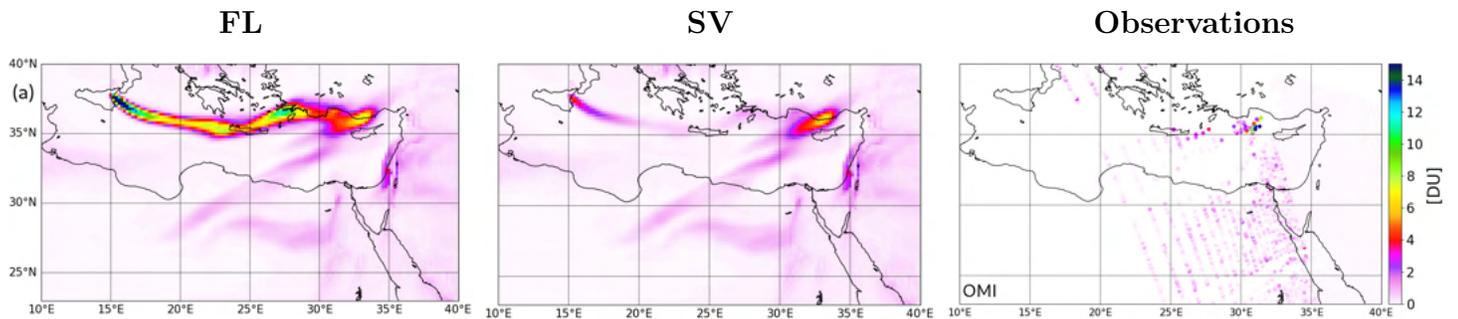


FIGURE C.0.3 – Colonnes totales de  $\text{SO}_2$  simulées dans FL et SV et observées par les instruments UV, le 25 décembre à 11 h.

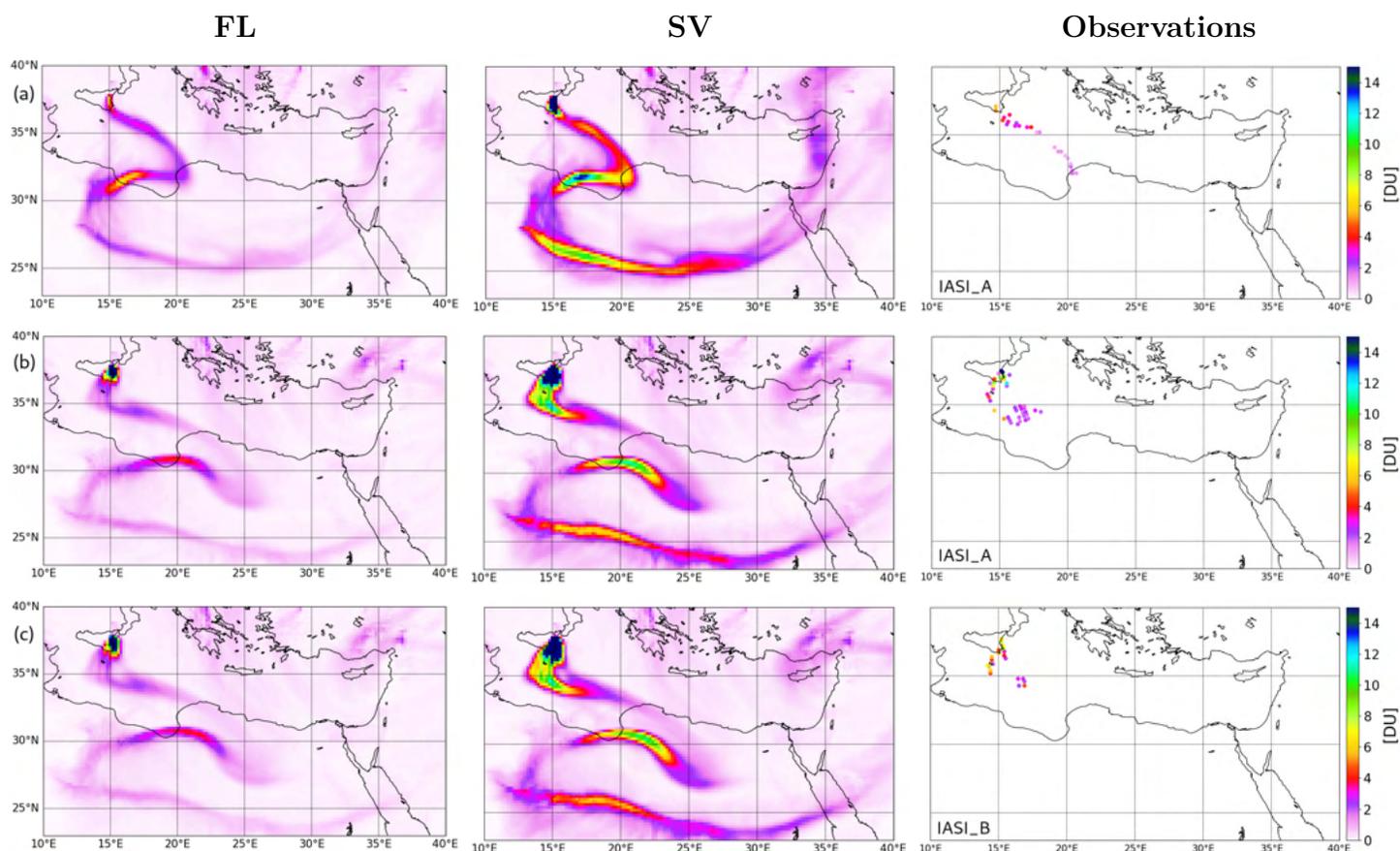


FIGURE C.0.4 – Colonnes totales de SO<sub>2</sub> simulées dans FL et SV et observées par les instruments IR, le 27 décembre à (a) 08 h, (b) 19 h et (c) 20 h.

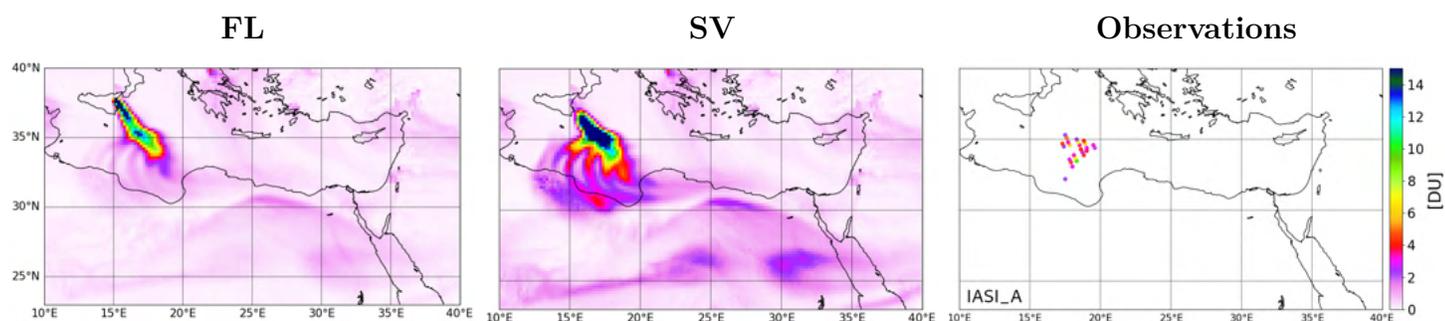


FIGURE C.0.5 – Colonnes totales de SO<sub>2</sub> simulées dans FL et SV et observées par les instruments IR, le 28 décembre à 19 h

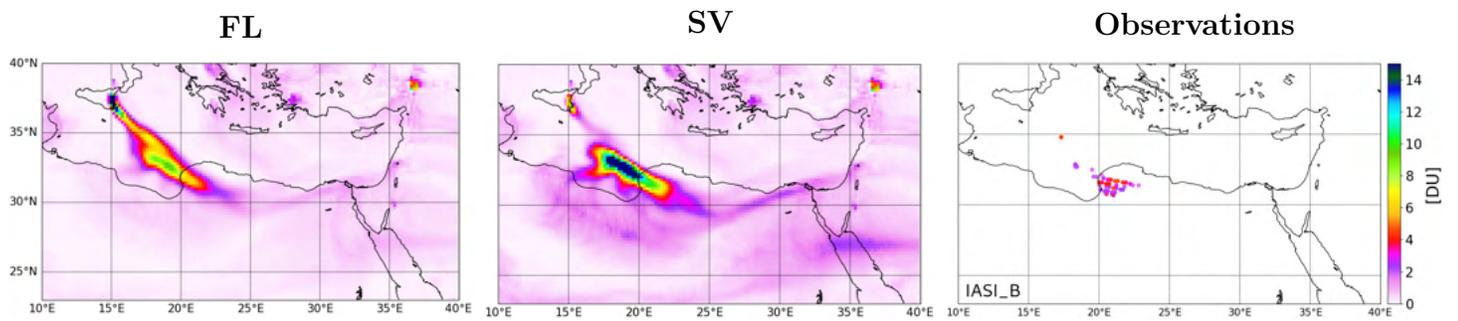


FIGURE C.0.6 – Colonnes totales de  $\text{SO}_2$  simulées dans FL et SV et observées par les instruments IR, le 29 décembre à 09 h.